BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE CIENCIAS

CENTRO DE QUÍMICA

LABORATORIO DE QUÍMICA INORGÁNICA

"Síntesis y caracterización electrónica, estructural y magnética de compuestos con ligantes poliamínicos y polialcoholes y metales de transición"

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTORA EN CIENCIAS QUÍMICAS

PRESENTA

M.C. Dolores Judith Caballero Jiménez

ASESORA DE TESIS

Dra. Yasmi Reyes Ortega

Octubre 2014

ÍNDICE

- **Índice de Figuras, Tablas y Anexos** **5**
- **Abreviaturas** **8**
- **Resumen Gráfico** **9**
- **Resumen** **10**

Capítulo 1

1.1 Introducción **14**

1.2 Justificación **16**

1.3 Antecedentes

1.3.1 Azacriptandos **18**

1.3.2 Polialcoholes **22**

1.4 Hipótesis **27**

1.5 Objetivo General **27**

1.6 Objetivos Específicos **27**

1.7 Metodología

1.7.1 Instrumentación **28**
1.7.2 Cálculos computacionales **29**
1.7.3 Materiales **30**
1.7.4 Síntesis de compuestos **1-6** **30**
1.7.5 Síntesis de compuestos **7-10** **32**
1.7.6 Síntesis de compuesto **11** **33**

Capítulo 2

2.1 Síntesis **34**

2.2 Caracterización por espectrometría de masas

2.2.1 Generalidades **43**
2.2.2 Resultados y Discusión **45**

2.3 Caracterización estructural **49**

Capítulo 3

3.1 Caracterización por IR

3.1.1 Generalidades **55**
3.1.2 Resultados y Discusión **58**

3.2 Caracterización por UV-Vis

3.2.1 Generalidades **66**

3.2.2 Resultados y su Discusión **69**

Capítulo 4

4.1 Caracterización magnética por RPE

4.1.1 Generalidades **77**

4.1.2 Resultados y Discusión **80**

4.2 Caracterización magnética por estudios de M vs H y M vs T

4.2.1 Generalidades **88**

4.2.2 Resultados y Discusión **91**

Capítulo 5

5.1 Conclusiones **101**

5.2 Bibliografía **104**

5.3 Anexos **110**

- **Índice de Figuras, Tablas y Anexos**

Figuras

Figura 1.1 …… *15*

Figura 1.2 …… *19*

Figura 1.3 …… *20*

Figura 1.4 …… *21*

Figura 1.5 …… *22*

Figura 1.6 …… *23*

Figura 1.7 …… *24*

Figura 1.8 …… *25*

Figura 2.1 …… *35*

Figura 2.2 …… *36*

Figura 2.3 …… *37*

Figura 2.4 …… *38*

Figura 2.5 …… *39*

Figura 2.6 …… *40*

Figura 2.7 …… *41*

Figura 2.8 …… *49*

Figura 2.9 …… *51*

Figura 2.10 …… *52*

Figura 2.11 …… *53*

Figura 2.12 ..... *54*

Figura 3.1 ..... *60*

Figura 3.2 ..... *63*

Figura 3.3 ..... *65*

Figura 3.4 ..... *66*

Figura 3.5 ..... *69*

Figura 3.6 ..... *71*

Figura 3.7 ..... *72*

Figura 3.8 ..... *73*

Figura 3.9 ..... *74*

Figura 3.10 ..... *75*

Figura 4.1 ..... *77*

Figura 4.2 ..... *80*

Figura 4.3 ..... *81*

Figura 4.4 ..... *84*

Figura 4.5 ..... *89*

Figura 4.6 ..... *91*

Figura 4.7 ..... *95*

Figura 4.8 ..... *97*

Figura 4.9 ..... *98*

Figura 4.10 ..... *100*

Tablas

Tabla 1.1 ..... *33*

Tabla 2.1 ..... *45*

Tabla 2.2 ..... *46*

Tabla 2.3 ..... *53*

Tabla 3.1 ..... *61*

Tabla 3.2 ..... *64*

Tabla 3.3 ..... *70*

Tabla 4.1 ..... *82*

Tabla 4.2 ..... *92*

Anexos

Anexo A1 ..... *110*

Anexo A2 ..... *113*

Anexo A3 ..... *115*

Anexo A4 ..... *116*

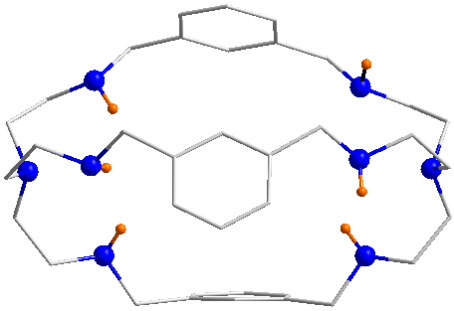
Anexo A5 ..... *118*

Anexo A6 ..... *119*

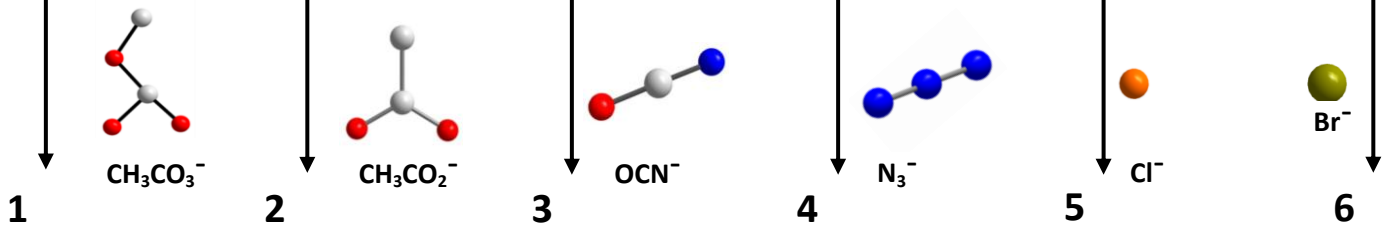
o **Abreviaturas**

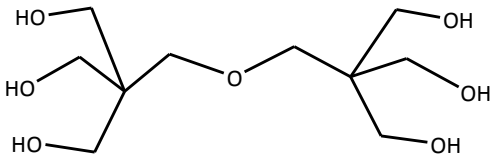
SMM	Magnetos de moléculas simples
SCM	Magnetos de cadenas simples
SIM	Magnetos de iones simples
L1	6,16,25-Tribencen(1,3)-1,4,8,11,14,18,23,27-octaazabiciclo[9.9.9] nonacosafano
L2	1,3-Propanodiol, 2,2-(oxibis(metilen)bis(2-(hidroximetil)))
D	Constante de desdoblamiento a campo cero axial
TC	Transferencia de carga
TCML	Transferencia de carga metal-ligante
M	Magnetización
T	Temperatura absoluta
U	Barrera de energía necesaria para la relajación magnética
J	Constante de acoplamiento magnético
ε	Coeficiente de absortividad molar
BPT	Bipirámide Trigonal
PC	Pirámide Cuadrada
MCE	Efecto magneto-calórico
F	Ferromagnetismo
AF	Antiferromagnetismo
OM	Orbitales Moleculares

- **Resumen Gráfico**



6,16,25-Tribencen(1,3)-1,4,8,11,14,18,23,27-octaazabiciclo[9.9.9]nonacosafano (**L1**) + $Co(ClO)_4 \cdot 6H_2O$



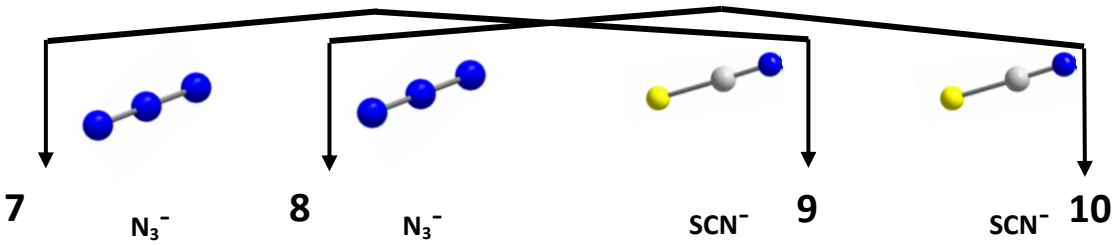


1,3-propanodiol, 2,2-(oxibis(metilen)bis(2-(hidroximetil)))

L2

$Mn(OAc)_2$ + pririna → **11**

$MnCl_2$ **$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$**



o Resumen

En este trabajo de investigación química se reporta la metodología sintética, caracterización espectroscópica y magnética de doce compuestos nombrados **1-12**, y la caracterización estructural de siete de ellos (**2-6** y **11-12**). Los compuestos **1-6** y **12** se obtienen mediante síntesis tradicional utilizando una sal de Co^{2+}, el ligante 6,16,25-Tribencen(1,3)-1,4,8,11,14,18,23,27-octaazabiciclo[9.9.9]nonacosafano nombrado **L1** y los ligantes puente $MeCO_3^-$, $MeCO_2^-$, OCN^-, N_3^-, Cl^- y Br^-, así como el ligante SCN^-. Los compuestos **7-10** se obtienen con las sales de Fe^{3+} o Mn^{2+}, el ligante 1,3-propanodiol,2,2-(oxibis(metilen)bis-(2-(hidroximetil))) llamado **L2** y los puentes N_3^- y SCN^-; mientras que el compuesto **11** es un sub-producto de la síntesis de **L2**, Mn^{2+} y piridina. La caracterización estructural por rayos-X muestra que **2-6** son compuestos dinucleares con iones de Co^{2+} encapsulados en **L1** y conectados mediante los ligantes puente, mientras que **12** contiene al compuesto **1** con el complejo $[Co(SCN)_4]^{2-}$ como contraion. Para **11** la estructura de rayos-X muestra una cadena polimérica en 1D conteniendo iones de Mn^{2+} con moléculas de H_2O y piridina, así como iones puente acetato. Por espectrometría de masas se observaron los picos de los iones moleculares para **2** y **3**; así como el patrón de difracción para **L1**. Los espectros de UV-Vis de **1-6** mostraron las transiciones electrónicas características de compuestos pentacoordinados. Los espectros de RD

de **7-10** fueron muy semejantes a los obtenidos para óxidos metálicos con transiciones de TC y *d–d* sugiriendo estructuras hexacoordinadas. Por IR se comprobó la formación de los compuestos de coordinación, ya que los espectros de estos compuestos mostraron las bandas de vibración de los grupos funcionales característicos de los compuestos **1-11**. Para **1-6** se concluyó que los ligantes puente actuaron como donadores de densidad electrónica mientras que para **7-10** como atractores de densidad electrónica. La caracterización magnética por RPE de **1-10** mostró espectros anchos con valores de *g* promedio cercanos a 2. Para **1-6** estos espectros fueron característicos de estados de espín $S = 3$, mientras que para **7-10** el ancho de los espectros indicó que los compuestos contienen grandes cantidades de iones metálicos. Las mediciones de *M vs T* para **1-6** indicaron comportamientos *AF* con valores desde $2J = -1.96\ cm^{-1}$ hasta $2J = -71.46\ cm^{-1}$, por lo que se concluyó que los puentes halogenuros incrementan significativamente la contribución J_{AF} debido a un incremento en las interacciones de superintercambio. Se propone que la constante de acoplamiento *J* obedece la relación $J_{TOT} = J_F + J_{AF}$, donde J_{AF} esté dada por el mecanismo de superintercambio y J_F por el mecanismo directo. Para **7-10**, las mediciones de *M vs T* sugieren interacciones de intercambio de tipo *AF*, mientras que para **11** las mediciones preliminares de *M vs H* de **11** muestran una histéresis, por lo que se concluye un comportamiento de tipo *F*.

o Abstract

The synthetic methodology, spectroscopic and magnetic characterization of twelve new compounds named **1-12** and the spatial characterization of seven of them (**2-6** and **11-12**) are reported on this chemistry research work. Compounds **1-6** and **12** were obtained using traditional synthesis with a Co^{2+} salt and the ligand 6,16,25-Tribenzena(1,3)-1,4,8,11,14,18,23,27-octaazabicycle[9.9.9]nonacosaphane named **L1** and the bridging ligands $MeCO_3^-$, $MeCO_2^-$, OCN^-, N_3^-, Cl^- and Br^- and the ligand SCN^-. The compounds **7-10** were obtained with Fe^{3+} and Mn^{2+} salts and the ligand 1,3-Propanediol,2,2-(oxybis(methylen)bis-(2-(hydroxymethyl))) named **L2** with the bridging ligands N_3^- y SCN^-; while compound **11** is a side product of the synthesis reaction among L2, Mn^{2+} and pyridine. X-ray structures for **2-6** show dinuclear compounds with Co^{2+} ions contained in **L1** and linked by the bridging ligands; while **12** is formed with compound **1** and $[Co(SCN)_4]^{2-}$ as counterion. Mass spectroscopy showed the molecular ion peak for **2** and **3** and a fragmentation pathway for **L1** in the spectra of **1-6**. UV-Vis spectra for **1-6** show electronic transitions, which are characteristic of five-coordinated compounds. The DR spectra for **7-10** were very similar to the spectra obtained for metallic oxides with CT and *d-d* transitions indicating six-coordinated structures. The formation of the coordination compounds was verified by IR spectroscopy through the presence of

the vibration bands from the characteristic functional groups on compounds **1-11**. For **1-6** the force constants indicated that the bridging ligands act as electronic density donors; while for **7-10** the bridges act as density attractors. The EPR spectra for **1-10** showed broad spectra with *g* average values close to two. For **1-6** these spectra were characteristic of $S = 3$; while for **7-10** the broad spectra were indicative of large quantities of metal in the compounds. *M vs T* measurements for **1-6** showed *AF* interactions with 2*J* values from -1.96 cm^{-1} to -71.46 cm^{-1}. In conclusion, the halogen bridging ligands increased the J_{AF} contribution in a significant way due to the increase in the superexchange interactions. We proposed that the coupling constant $J_{TOT} = J_F + J_{AF}$, where J_{AF} is given by the superexchange mechanism and J_F by the direct mechanism. For **7-10** M *vs T* measurements showed *AF* interactions; while for compound **11** preliminary *M vs H* measurements show hysteresis, therefore we conclude it has *F* behavior.

Capítulo 1

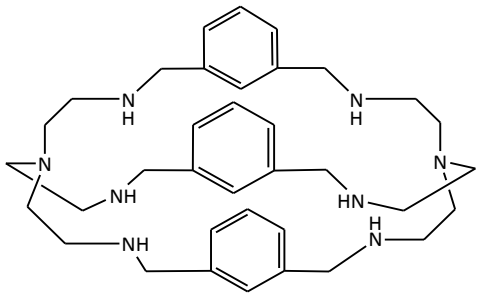
1.8 Introducción

Desde el comienzo del desarrollo de la química inorgánica los compuestos de coordinación con ligantes poliamínicos y polialcoholes han sido de gran interés, debido a que los átomos de N y O son donadores de densidad electrónica y por lo tanto los iones metálicos se coordinan hacia estos sitios en reacciones de tipo ácido-base de Lewis, donde el ion metálico actúa como ácido y los ligantes como base [Shriver-Atkins, 2010; Sharples-Collinson, 2014]. La coordinación de ligantes polidentados o poliamínicos con iones anisotrópicos de la serie 3*d* tales como Fe^{3+}, Mn^{2+} o Co^{2+}, han llevado a la obtención de materiales magnéticos basados en moléculas con aplicaciones potenciales en el área de computación cuántica y biomedicina [Bertaina *et al*, 2008; Lu *et al*, 2014]. El diseño de estos magnetos moleculares requiere la consideración de dos aspectos: i) los generadores del espín total y ii) los ligantes puente. Los generadores de espín son iones metálicos de transición 3*d*, iones lantánidos 4*f* o inclusive radicales orgánicos que contienen electrones desapareados; mientras que los ligantes puente conectan a los generadores de espín para deslocalizar el momento magnético en la molécula [Long *et al*, 2013; Long-Rinehart, 2011; Long *et al*, 2012]. El uso de estos iones puede llevar a la obtención de materiales nanomagnéticos, como los magnetos de moléculas simples (SMM) o los magnetos de cadenas simples (SCM), que tienen como características principales magnetoanisotropía y estados de espín relativamente grandes [Brooker-Kitchen, 2009]. En cuanto a los puentes, los ligantes cortos de uno a tres átomos sirven para controlar las interacciones de intercambio entre los centros metálicos. Generalmente, mientras más pequeños y

más conjugados sean los puentes, el acoplamiento magnético es más eficiente [Gao *et al*, 2008].

En este trabajo de investigación se utiliza el método de síntesis tradicional para obtener seis nuevos compuestos de coordinación (**1-6**) con el ligante poliamínico azacriptando **L1** (Figura 1.1a) y el ion metálico Co^{2+} mediante la variación de los ligantes puente $MeCO_3^-$, $MeCO_2^-$, N_3^-, OCN^-, Cl^- y Br^-; así como cuatro nuevos compuestos de coordinación (**7-10**) con el ligante polialcohol dipentaeritritol **L2** (Figura 1.1b) y los iones metálicos Fe^{3+} o Mn^{2+}, variando los ligantes puente N_3^- y SCN^-. También se reportan dos nuevos compuestos: el compuesto **11** se obtiene como un sub-producto de las reacciones de **L2** con Mn^{2+} y piridina, mientras que **12** contiene a **1** y al complejo $[Co(SCN)_4]^{2-}$ como contraion. Los compuestos **1-6** y **7-10** son caracterizados mediante espectrometría de masas y las espectroscopías de IR, UV-Vis/RD, y RPE. Las estructuras espaciales de **2-7** y **11** son resueltas mediante cristalografía de difracción de rayos-X. Finalmente **1-6** y **11** se caracterizan magnéticamente mediante estudios de *M vs H* y *M vs T*.

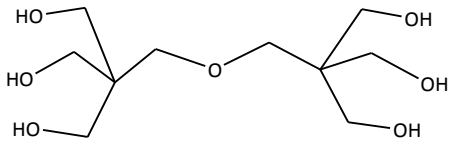
a)



6,16,25-Tribencen(1,3)-1,4,8,11,14,18,23,27-octaazabiciclo[9.9.9]nonacosafano

L1

b)



1,3-propanodiol, 2,2-(oxibis(metilen)bis(2-(hidroximetil)))

L2

Figura 1.1. Estructuras espaciales de los ligantes L1 y L2.

1.9 Justificación

El avance de la tecnología actual requiere del diseño y síntesis de materiales con propiedades cada vez más específicas. Por esta razón, en los últimos 20 años ha habido un significativo avance en el desarrollo de áreas como el magnetismo molecular. En esta área destaca el descubrimiento de los magnetos basados en moléculas, como los SMM y los SCM, que tienen aplicaciones potenciales para el almacenamiento de información a nivel molecular, computación cuántica y espintrónica [Crommie, 2011; Sessoli *et al*, 2009] y los refrigerantes magnéticos que son compuestos con un gran efecto magnetocalórico (MCE). Dicho efecto se basa en un cambio reversible del componente magnético en la entropía total (y en la temperatura) de un material cuando se aplica o remueve un campo magnético. Este efecto permite obtener temperaturas de sub-Kelvin y ha dado pie a numerosas investigaciones [Shatruk *et al*, 2013; Evangelisti *et al*, 2011].

Los esfuerzos para mejorar las propiedades magnéticas de estos compuestos se han basado en el incremento de parámetros como el estado de espín total *S*, o la anisotropía del sistema, cuantificada por la constante de desdoblamiento a campo cero axial (ZFS), *D* [Misochko *et al*, 2012]. Sin embargo, también es necesario considerar un parámetro crítico: la fuerza del intercambio magnético entre los centros metálicos, la cual está cuantificada por la constante de intercambio *J* [Drago, 1992]. Cuando se tienen valores de *J* pequeños, hay una relajación magnética rápida del espín en los estados excitados de baja energía, disminuyendo también la barrera de energía (*U)* necesaria para la relajación del espín debido a la energía térmica [Harris *et al*, 2013]. Como consecuencia, estos compuestos no pueden tener aplicaciones prácticas ya que requieren temperaturas muy bajas para retener su magnetización. Actualmente para incrementar el valor de *J*, la mayoría

de los magnetos basados en moléculas contienen varios centros metálicos unidos por medio de puentes diamagnéticos favoreciendo el mecanismo de superintercambio. Puentes muy cortos, como oxo y cianuro han sido muy explorados [Loiseau *et al*, 2013; Sheng *et al*, 2012]; sin embargo, al usarlos no es posible tener varios modos de puenteo. Por el contrario, el acoplamiento magnético a través de un puente largo (más de 4 enlaces sencillos) es débil [Sun *et al*, 2013]. Por lo tanto, se espera que los ligantes triatómicos y conjugados, que están en el punto intermedio, sirvan como puentes eficientes para el acoplamiento magnético, donde el valor de *J* dependerá del modo de puenteo en el arreglo cristalino [Gao *et al*, 2008].

Hasta ahora, las relaciones magneto-estructurales han sido establecidas solamente para iones isotrópicos, principalmente para Cu^{2+} [Kahn, 1993]. La contribución del acoplamiento espín-órbita que es muy significativo en iones como Mn^{2+}, Fe^{3+} y Co^{2+}, en conjunto con los diversos caminos de interacción magnética que pueden ser establecidos al usar diferentes ligantes puente, hace que las relaciones magneto-estructurales en estos compuestos sean difíciles de establecer; sin embargo, se pueden establecer algunas tendencias, tal como se demuestra en este trabajo de tesis.

1.10 Antecedentes

1.3.1 Azacriptandos

Los criptandos son una familia de moléculas policíclicas multidentadas que fueron descubiertas en 1969 [Lehn *et al*, 1969]. En 1987, Donad J. Cram, Jean-Marie Lehn y Charles J. Pedersen obtuvieron el premio Nobel de Química por el descubrimiento y usos de criptandos y éteres corona. Los criptandos son moléculas tridimensionales análogas a los éteres corona; sin embargo, son más selectivos, forman enlaces más fuertes y son capaces de reconocimiento molecular [Hossain *et al*, 2011]. El término criptando implica que estos ligantes se unen a sus sustratos "enterrándolos en una cripta", es decir, encapsulándolos. En estos compuestos, las moléculas funcionan como hospedarios protegiendo a las especies que contienen debido a que los aíslan de las moléculas vecinas. Dadas sus características estructurales, los criptandos funcionan como receptores con aplicaciones en muchas áreas tales como sensores, para modelar sitios activos de enzimas, catálisis, administradores de fármacos y como ligantes capaces de complejación selectiva hacia iones metálicos con carga y tamaño específicos [Le Gac Jabin, 2008; Mani *et al*, 2013; Sessler-Rambo, 2011].

En las últimas décadas se han sintetizado criptandos con tamaños, morfologías y grupos funcionales diversos. Actualmente se siguen explorando sus características y usos, por lo que esta área de investigación sigue muy activa [Yang *et al,* 2014; Patil *et al*, 2013; Johnson *et al*, 2010]. Recientemente Mukherjee *et al* han sintetizado cuatro diferentes criptandos por condensación de dos triaminas y dos dialdehídos de forma separada, pero cuando una mezcla de los componentes se dejó reaccionar no se obtuvo una mezcla de productos, sino dos criptandos como

se muestra en la Figura 1.2, sugiriendo una preferencia de una triamina por un aldehído particular, lo que fue denominado auto reconocimiento de alta fidelidad [Mukherjee *et al*, 2013].

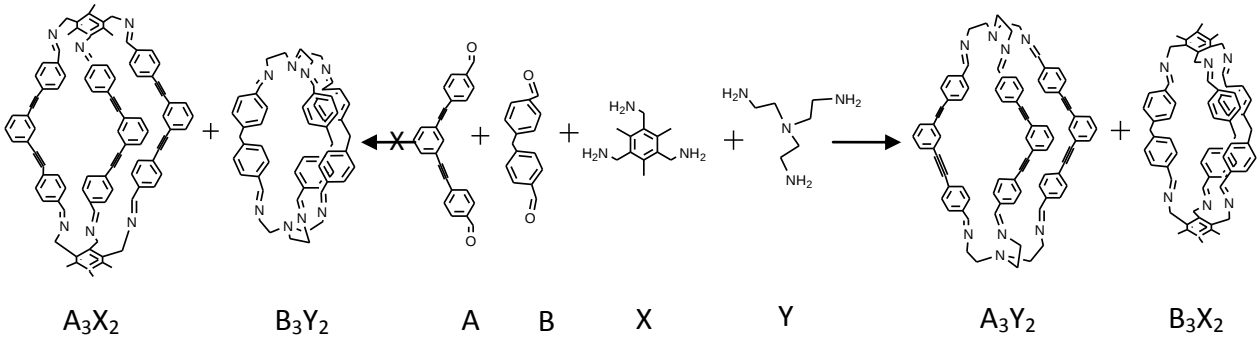


Figura 1.2. Auto reconocimiento de alta fidelidad en criptandos [Mukherjee *et al*, 2013].

La encapsulación de diversos iones en macrociclos también ha sido objeto de numerosas investigaciones, en particular, la encapsulación de bihaluros triatómicos lineales HX_2^- (X = F, Cl, Br e I), que es de gran interés debido a su participación en importantes procesos químicos. La encapsulación del primer anión triatómico lineal fue reportada por Lehn *et al* en un criptando bicíclico hexaprotonado [Lehn *et al*, 1978]. Después de tres décadas, Bowman-James *et al* lograron encapsular un bifluoruro en un receptor tricíclico [Bowman-James *et al*, 2006]. Recientemente Ghosh *et al* [Ghosh *et al*, 2008] obtuvieron las estructuras de rayos-X de azacriptandos conteniendo aminas protonadas y grupos amonio. Con esto se pudo demostrar que es posible conocer el grado de protonación en un criptando y se obtuvieron datos estructurales y morfológicos vitales para describir y entender las interacciones electrostáticas y los puentes de H entre el criptando y el anión de interés como se muestra en la Figura 1.3.

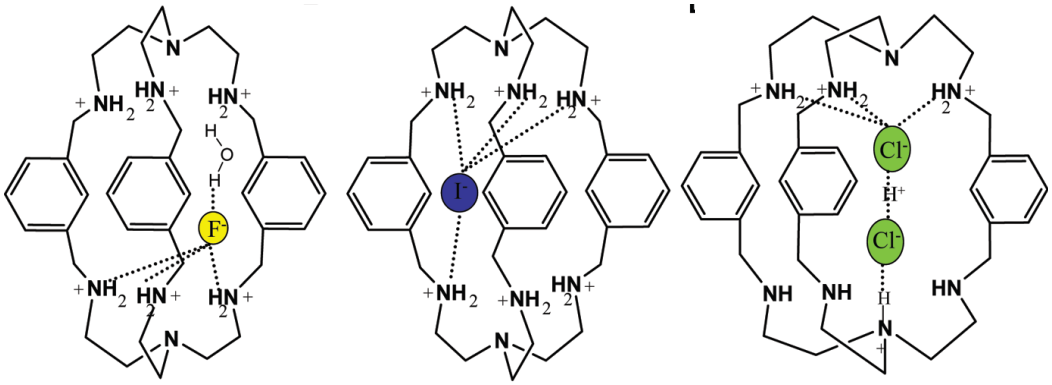


Figura 1.3. Estructuras de azacriptandos conteniendo halogenuros como hospedarios [Ghosh *et al*, 2008].

En algunos criptandos, la coordinación con iones metálicos lleva a la obtención de compuestos dinucleares con distancias de separación intramolecular de aproximadamente 4 a 6 Å entre los iones metálicos, por lo que es posible conectarlos mediante ligantes puente, lo que se denomina *coordinación cascada* [Harding *et al*, 1995]. La química de coordinación tipo cascada con iones metálicos y aniones comenzó en 1968 con el descubrimiento de un puente cloro encapsulado en un azacriptando [Park *et al*, 1968]. Escuer *et al* sintetizaron compuestos de coordinación dímericos con iones de Ni^{2+} y Cu^{2+} y puentes triatómicos rígidos como el anión azido. Estos compuestos han servido para darle validez al modelo teórico de Hückel extendido, que predice comportamientos ferromagnéticos para criptandos con los iones d^8-d^9 y comportamientos antiferromagnéticos para los iones d^5-d^8 [Escuer *et al*, 1999]. Otro antecedente importante en esta área, se basa en el reconocimiento selectivo de aniones puente Cl^- y Br^- sobre los aniones F^- y I^- en compuestos diméricos con azacriptandos y Co^{2+}. Este reconocimiento molecular es de gran importancia en el área biológica y en sistemas supramoleculares y se ha demostrado que mejora al incrementar la rigidez del ligante criptando. A su vez, la

adición de ligantes puente halogenuros, favorece el incremento de los valores del acoplamiento antiferromagnético como se observa en los valores de J = -13.7 cm^{-1} para Cl^- y J = -17.1 cm^{-1} para Br^- [Lu *et al*, 2008]. En 2002, se sintetizaron y caracterizaron una serie de complejos cascada con ligantes de tipo azacriptando con iones de Cu^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+} y Co^{2+} puenteados por aniones carbonato. Los diversos modos de puenteo observados en estos compuestos (Figura 1.4) favorecen interacciones antiferromagnéticas con valores de acoplamiento de entre J = -210 cm^{-1} y J = -1.9 cm^{-1}. De entre estos modos de puenteo sobresale el modo *anti-anti* con ángulos M-OCO-M muy cercanos a 180° (Figura 4 modo B), el cual se observa muy raramente. La existencia de varios modos de puenteo en un mismo compuesto sugiere que hay una diferencia energética muy pequeña entre ellos.

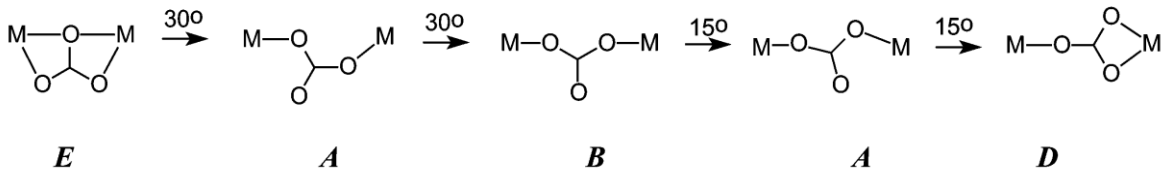


Figura 1.4. Modos de puenteo para compuestos diméricos con ligantes puente carbonato [Dussart *et al*, 2002].

Dussart *et al* también observaron que cuando no hay adición de un ligante puente como el carbonato, el uso de una atmósfera de CO_2 lleva a la obtención de compuestos con puentes de hidrogencarbonato, alkilcarbonato y/o hidroxo con valores aproximados de J = 10 cm^{-1} [Dussart *et al* 2002]. Siguiendo la misma estrategia sintética también se han obtenido azacriptandos puenteados por imidazolatos, cianamidas y tiocianatos.

1.3.2 Polialcoholes

Los alcoholes son compuestos orgánicos que contienen grupos hidroxilo (-OH). Su uso en química orgánica es muy común ya que se sintetizan a partir de una gran variedad de grupos y a su vez, el grupo hidroxilo se puede transformar en la mayoría del resto de los grupos funcionales [Wade, 2004]. En química inorgánica, los ligantes con grupos alcoholes son candidatos ideales para aislar complejos de cúmulos metálicos, ya que proveen sitios para la encapsulación de iones metálicos, así como puentes alcóxidos para lograr un acoplamiento magnético eficiente y de esta manera es posible incrementar el estado de espín, *S*. Los cúmulos sintetizados han ayudado al entendimiento de cuestiones fundamentales, tales como los arreglos topológicos de los iones paramagnéticos, la naturaleza magnética de las interacciones de intercambio entre iones y la presencia de efectos de frustración de espín [Christou *et al*, 2007].

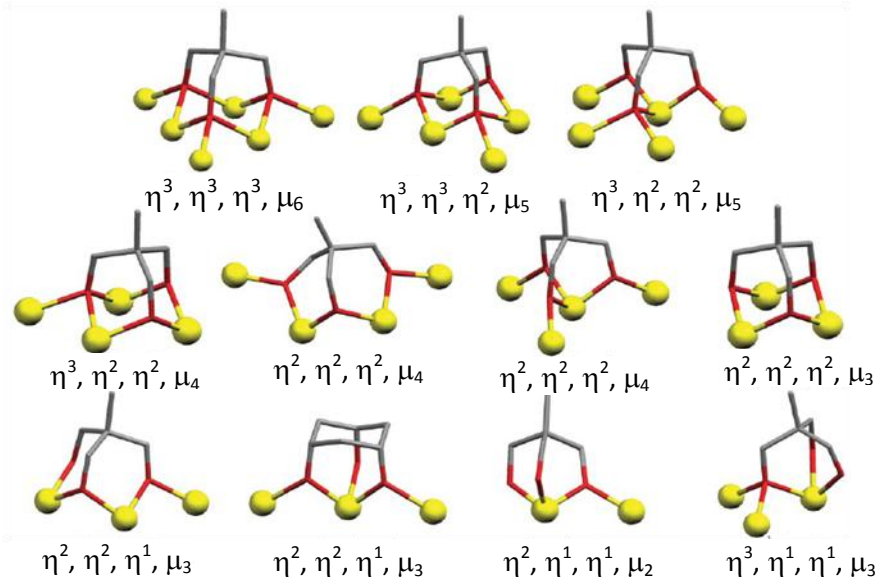


Figura 1.5. Modos de puenteo en alcoholes tripodales η indica el número de coordinación de cada centro metálico y μ el número total de centros metálicos [Brechin, 2005]

Particularmente, en la última década ha habido un gran interés en los polialcoholes tripodales ya que son de naturaleza muy flexible, por lo que es posible tener varios modos de puenteo como se muestra en la Figura 1.5. Dependiendo del modo de puenteo en la estructura cristalina los compuestos obtenidos presentan características electrónicas y magnéticas diversas. Ademas, dependiendo de la cantidad de base adicionada, los polialcoholes tripodales pueden presentar especies mono, di o tri-deprotonadas. Debido a esto, la obtención de estos compuestos ha sido llamada "ensamble serendipitoso", ya que no es posible predecir los compuestos a obtener [Powell *et al*, 2005; Bu *et al*, 2012]. Para tener un mayor control sobre las estructuras deseadas y con la finalidad de incrementar el estado basal de espín, se ha usado una estrategia sintética que consiste en usar cúmulos metálicos preformados con ligantes polioles, los cuales sirven como puentes para lograr cúmulos aún mayores [Brechin, 2005; Christou *et al*, 2007]. Siguiendo esta estrategia sintética se utilizaron los ligantes tripodales H_3thme, H_3tmp, H_4peol, H_3cht y H_3thmt mostrados en la Figura 1.6, con iones de Mn^{3+}, Mn^{4+}, Fe^{3+}, Ni^{2+} y Co^{2+} para la obtención de cúmulos con estados de espín $S \geq 43$.

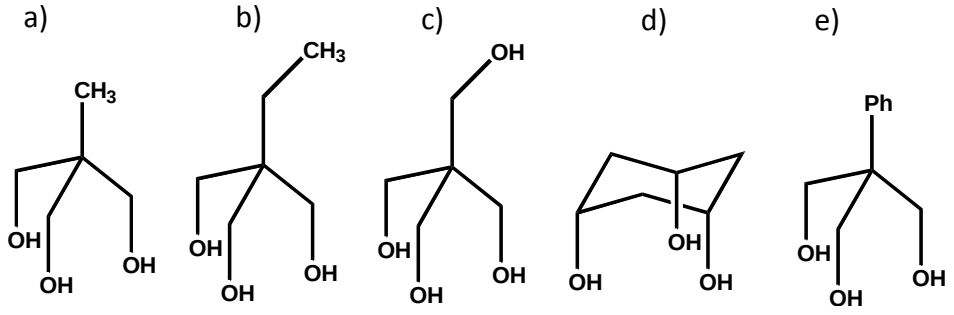


Figura 1.6. Ligantes polialcoholes a) H_3thme, b)H_3tmp, c)H_4peol, d)H_3cht y e)H_3thmt [Brechin, 2005].

Posteriormente se han obtenido una gran cantidad de cúmulos metálicos, de entre los cuales sobresalen los siguientes: Fe_{19} [Powell *et al*, 1995], Ni_{21} [Gudel *et al*, 2001], Co_{24} [Brechin *et al*, 1997], Cu_{36} [Thompson *et al*, 2003], Cu_{44} [Powell *et al*, 2004], Fe_{64} [Gao-Wang *et al*, 2008], Fe_{168} [Clérac *et al*, 2009] y Mn_{84} [Christou *et al*, 2004]. En estos cúmulos la combinación de estados de espín basal grandes y de magnetoanisotropía negativa o de tipo Ising lleva a una barrera energética muy alta para la relajación de la magnetización. Este fenómeno fue descubierto a principio de los años 90 en un compuesto de tipo cúmulo conocido como Mn12ac y con el cual surgió el campo de los SMM. Experimentalmente los SMM se identifican por la presencia de histéresis en las mediciones de *M vs H* cuando se utilizan campos magnéticos de corriente directa (dc) y por la presencia de una señal de magnetización dependiente de la frecuencia en mediciones de χ *vs T* cuando se utilizan campos magnéticos de corriente alterna (ac), lo que se conoce como señal fuera de fase y se muestra en la Figura 1.7 [Sessolli-Gateschi, 2003].

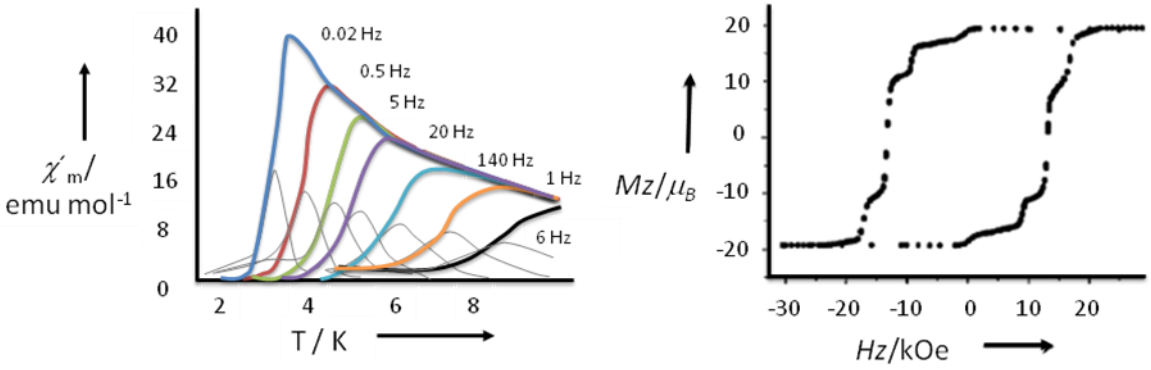


Figura 1.7. Mediciones de a) χ *vs* T en campo ac y b) M *vs* H en el compuesto Mn12ac [Sessolli-Gateschi, 2003].

Estos sistemas son muy útiles para el estudio de fenómenos que se encuentran en la interfase entre los fenómenos clásicos y los cuánticos como el tunelaje

cuántico y la coherencia cuántica [Christou *et al*, 2007]. El problema fundamental para lograr un SMM con aplicaciones prácticas se centra en incrementar la barrera efectiva de inversión de espín *U*, por lo que los compuestos retienen su magnetización sólo con la aplicación de un campo magnético a muy bajas temperaturas [Sessolli-Gateschi, 2003].

El desarrollo de los SMM ha llevado a vertientes tales como los magnetos de iones simples (SIM) y los magnetos de cadena simple (SCM). En los últimos años se ha descubierto que el uso y la combinación de iones de transición, lantánidos y actínidos lleva a la obtención de compuestos con mayor magnetoanisotropía y por lo tanto la *U* se ha ido incrementando de manera significativa [Long, 2011]. Recientemente el compuesto $[Fe(C(SiMe_3)_3)_2]^-$ estudiado por Long *et al* logró alcanzar el valor record de $U = 226(4)\ cm^{-1}$, lo que pone a los SMM a un paso de aplicaciones prácticas, por lo que métodos sintéticos continúan en desarrollo [Long *et al*, 2013]. Uno de estos métodos conocido como "*bottom-up*" consiste en utilizar los cúmulos obtenidos mediante el ensamble serendipitoso como una unidad de construcción secundaria junto con un ligante puente, para lograr un mayor acoplamiento magnético.

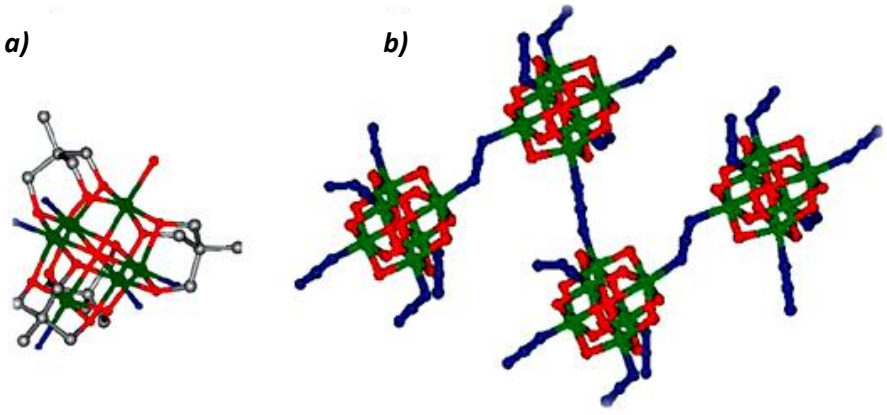


Figura 1.8. a) Compuesto tipo cúmulo Mn_6 y b) Cadena polimérica de Mn_6 unido mediante puentes de N_3^- [Chandra *et al*, 2007].

Mediante el ensamble serendipitoso se obtuvo el cúmulo mixo-valente Mn_6 (Mn^{2+}-Mn^{3+}_5) que tiene un centro μ_6-oxo. Posteriormente este cúmulo fue usado para el auto-ensamble de una cadena polimérica puenteada por iones azido como se muestra en la Figura 1.8 [Chandra *et al*, 2007]. Esta metodología comprobó que es posible inducir una mayor conexión entre los centros metálicos al utilizar ligantes puente, como se demuestra con los valores de la corrección a la constante de temperatura θ = -86 K y θ = -102 K, obtenidos para el cúmulo Mn_6 y la cadena polimérica respectivamente

Debido a la dificultad sintética, la complejidad de las estructuras obtenidas y las propiedades físicas potenciales, el trabajo con ligantes polialcoholes continúa en desarrollo. En este trabajo de investigación se utiliza el ligante dipentaerytritol nombrado como **L2**, que hasta la fecha no ha sido usado como ligante para coordinarse a iones metálicos de transición y que cumple con todas las características estructurales y químicas necesarias para generar un SMM como lo son flexibilidad y múltiples sitios de coordinación alcóxidos. El antecedente más directo con este polialcohol se basa en una reacción de transesterificación con este ligante para obtener un éster de fosfito y posteriormente coordinarlo a iones de Cu^{2+} [Pike *et al*, 2004].

1.4 Hipótesis

Es posible encontrar las condiciones óptimas para hacer reaccionar a las sales de los iones metálicos Fe^{3+}, Mn^{2+} y Co^{2+} con el ligante poliamínico azacriptando **L1** o con el ligante poliol **L2**, usando diversos ligantes puente, para formar nuevos compuestos con propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas que puedan ser usadas para establecer tendencias magneto-estructurales.

1.5 Objetivo General

Sintetizar y caracterizar estructural, espectroscópica y magnéticamente compuestos de coordinación obtenidos usando el método de síntesis tradicional con sales de los metales Fe^{2+}, Mn^{2+} y Co^{2+} con ligantes polialcoholes y poliamínicos y diversos ligantes puente.

1.6 Objetivos Específicos

- Establecer las condiciones óptimas para llevar a cabo la reacción de síntesis tradicional entre los iones Fe^{2+}, Mn^{2+} y Co^{2+} con los ligantes **L1** y **L2** usando ligantes puente.
- Caracterizar los compuestos obtenidos por puntos de fusión y espectrometría de masas.
- Caracterizar a los compuestos obtenidos por medio de la espectroscopia de IR. En caso de muestras solubles caracterizar electrónicamente por espectroscopía de UV-Vis y en el caso de las muestras insolubles por reflectancia difusa (RD).
- Caracterizar magnéticamente los compuestos obtenidos por medio de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE), así como con

estudios de magnetización variando la temperatura y el campo magnético aplicado (*M vs T* y *M vs H*).

- Caracterizar estructuralmente los compuestos obtenidos por medio de cristalografía de difracción de rayos-X, en caso de obtener monocristales.
- Discutir e integrar los resultados de la síntesis con los de la caracterización física, estructural, espectroscópica y magnética.

1.7 Metodología

1.7.1 Instrumentación

Para **L1** los análisis de RMN-^{1}H se hacen en un espectrómetro Bruker Advance de 400 MHz equipado con carrusel automático y una sonda de 5 mm de banda ancha con auto-ajuste del gradiente Z. Para los compuestos **1-6**: las mediciones de infrarrojo se efectúan en un equipo Nicolet Nexus 6700 FT-IR (υ = 600-4000 cm^{-1}). Para los compuestos **7-11**: las mediciones de infrarrojo se hacen en un equipo Nicolet-Magna 750 en la región IR-medio (λ = 400-4000 cm^{-1}) empleando pastillas comprimidas de KBr. Los espectros de UV-Vis de **1-6** se efectúan a temperatura ambiente en un equipo Shimadzu UV-3100S en disoluciones de CH_3CN con concentración aproximada de 1 ppm usando celdas de cuarzo de 1 cm de longitud. Para **7-10** los espectros de Reflectancia Difusa (RD) se obtienen con muestras en polvo en un espectofotómetro CARY-5000 UV-Vis/NIR Varian (υ = 40000 a 4000 cm^{-1}). Las mediciones de rayos-X para **2-6** y **11-12** son efectuadas en un difractómetro Bruker-AXS SMART 1k CCD usando radiación monocromática de Mo-Kα (0.71073 Å). El tratamiento de los datos incluye una corrección de Lorentz y efectos de

polarización con una corrección de absorción multi-scan (SABADS). Los espectros de RPE para **1-10** en banda-X son obtenidos con muestras de polvo policristalino en un espectrómetro JEOL JES-RES 3X a 77 K y 300 K y en muestras en disolución de CH_3CN con una c.a. de 15 ppm. Tiempo de barrido (min): 2; amplitud de campo (mT): 7.9 x 100; modulación (mT): 0.2 x 1; ganancia: 5 x 1000; constante de tiempo (ms): 0.03; potencia (mW): 1. Las mediciones de susceptibilidad magnética de **1-6** y **11** se obtienen utilizando un equipo SQUID MPMS-XL7 operando entre 1.8 and 300 K aplicando un campo dc de -7 a 7 T. Los análisis fueron efectuados en muestras policristalinas de 15.8, 20.0, 21.9, 9.0, 21.5, 7.8 y 10 mg de **1-6** y **11** respectivamente, envueltas en una membrana de polietileno y los datos magnéticos fueron corregidos para el contenedor de las muestras. Los espectros de masas de **1-10** se obtienen en un equipo JEOL MStation JMS-700 empleando la técnica de bombardeo rápido de átomos (FAB^+) usando como matriz NBA (2-Nitrobenzaldehido).

1.7.2 Cálculos Computacionales

Para los compuestos **1-6** el tensor *g* de RPE fue calculado usando las estructuras cristalinas de Rayos-X. El tensor *g* de RPE fue calculado con la función de correlación de intercambio híbrida no empírica PBE0 [Adamo-Barone, 1999], las bases CP(PPP) para el átomo de Cobalto y TZVP [Schafer *et al*, 1992] para los demas átomos usando el programa ORCA [Neese, 2011]. Aproximaciones IGLO fueron usadas y acoplamiento espín-orbita fue incluido [Kutzelnigg *et al*, 1990]. La constante de intercambio de acoplamiento *J* fue calculada con un formalismo de simetría rota con la formulación usada por Yamaguchi [Yamaguchi *et al*, 1986] con los mismos conjunto base y funciones que en el caso de *g*. Los efectos de contra ion y disolventes no fueron incluidos.

1.7.3 Materiales

El ligante **L2**, los ligantes puente NaN_3, KSCN, $(n\text{-}Bu)_4NCH_3COO$, NaOCN, $(n\text{-}Bu)_4NCH_3Cl$ y $(n\text{-}Bu)_4NCH_3Br$, las sales metálicas $Co(ClO_4)_2{\cdot}6H_2O$, $MnCl_2$ y $Fe(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$, así como los disolventes DMSO, CH_3OH, CH_3CN y H_2O son adquiridos de fuentes comerciales y utilizados sin ningún tratamiento previo. Todas las reacciones fueron efectuadas a temperatura ambiente en atmósfera no controlada. *"**Precaución**! Las sales de percloratos de complejos metálicos con ligantes orgánicos son potencialmente explosivas y deben de ser manejadas con cuidado."*

1.7.4 Síntesis de 1-6

Síntesis de L1. Este ligante se obtiene haciendo una modificación a la literatura reportada [Harding *et al*, 1995; Dussart *et al*, 2002]. Isoftalaldehído (0.003 mmol) en 100 ml de MeOH se pone a reflujo hasta su disolución, posteriormente tris(2-aminoetil)amina (0.002 mmol) disuelta en 5 ml de MeOH se agrega lentamente. Después de dos horas se observa la precipitación de un sólido blanco que se filtra y se lava con H_2O y EtOH obteniendo un rendimiento del 90%. RMN-^{1}H en $CDCl_3$ δ (ppm): 7.08(m, 9H), 6.96(s, 3H), 3.53 (s, 12H), 2.51 (m, 24H). IR (ν en cm^{-1}): 2951, 2904, 2832, 2808 ($\nu_{C\text{-}H\ st}$), 1620 ($\nu_{C=N\ st}$), 1431($\nu_{C=C\ st}$), 799, 925, 640($\nu_{C\text{-}H\ \delta}$).

Síntesis de $[Co_2(L1)(MeCO_3)]{\cdot}(ClO_4)_3{\cdot}CH_3CN{\cdot}H_2O$ (1). Este compuesto es preparado siguiendo un procedimiento de la literatura [Dussart *et al*, 2002]. IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3591 (br), 3240 (br), 1633 (m), 1445 (m), 1073 (vs), 769 (m), 755 (m), 701 (m), 620 (vs). (λ en nm / ε en $M^{-1}cm^{-1}$): 462/260.65, 478/267.47, 602/256.09,

700/86.50. UV-Vis (λ en nm / ε en $M^{-1}cm^{-1}$): 461/ 146.90, 475/148.62, 597/136.90, 700/48.97. Rendimiento = 60%.

Síntesis de $[Co_2L1(MeCO_2)]\cdot(ClO_4)_3\cdot(MeOH)_2$ (2). El ligante **L1** (10 mmol) disuelto en CH_3OH se agrega lentamente a $Co(ClO_4)_2\cdot 6H_2O$ (20 mmol) disuelto en 5 mL de CH_3CN, seguida de acetato de tetrabutilamonio (25 mmol). Una difusión en éter de esta disolución permite obtener cristales rómbicos de color verde. IR (KBr, cm^{-1}): 3239 (br), 2876 (br), 1567 (m), 1454 (m), 1068 (vs), 796 (m), 751 (m), 699 (m), 620 (vs). UV-Vis (λ en nm / ε en $M^{-1}cm^{-1}$): 462/260.65, 478/267.47, 602/256.09, 700/86.50. Rendimiento: 40%.

Síntesis de $[Co_2L1(OCN)]\cdot(ClO_4)_3\cdot(CH_3CN)_2$ (3). El ligante **L1** (10 mmol) disuelto en CH_3OH se agrega lentamente a la sal metálica $Co(ClO_4)_2\cdot 6H_2O$ (20 mmol) disuelta en CH_3CN, seguido de NaOCN(25 mmol) disuelto en agua. Una difusión en éter de esta disolución permite obtener cristales con forma de paralelepípedos de color azul. IR (KBr, cm^{-1}): 3245 (w), 2879 (w), 2277 (m), 1435 (m), 1057 (vs), 790 (w), 753 (m), 697 (w), 620 (vs), 580 (w). UV-Vis (λ en nm / ε en $M^{-1}cm^{-1}$): 458/228.90, 478/221.42, 602/172.25, 707/59.24. Rendimiento: 36%.

Síntesis de $[Co_2L1(N_3)]\cdot(ClO_4)_2\cdot N_3\cdot H_2O$ (4). El ligante **L1** (10 mmol) disuelto en CH_3OH se agrega lentamente a la sal metálica $Co(ClO_4)_2\cdot 6H_2O$ (20 mmol) disuelta en CH_3CN, seguida de NaN_3 (25 mmol) disuelto en agua. Una difusión en éter de ésta disolución permite obtener cristales con forma de paralelepípedos de color verde. IR (KBr, cm^{-1}): 3591 (br), 3250 (w), 2882 (w), 2193 (vs), 2024(vs), 1436 (m), 1061 (vs), 794 (m), 755 (m), 700 (vs), 621 (s). UV-Vis (λ en nm / ε en $M^{-1}cm^{-1}$): 461/187.42, 477/177.34, 602/290.19, 696/65.49. Rendimiento: 65%.

Síntesis de $[Co_2L1(Cl)]\cdot(ClO_4)_3\cdot MeOH$ (5). El ligante **L1** (10 mmol) disuelto en CH_3OH se agrega lentamente a la sal metálica $Co(ClO_4)_2\cdot 6H_2O$ (20 mmol) disuelta en CH_3CN, seguida de cloruro de tetrabutilamonio (25 mmol). Una difusión en éter de esta disolución permite obtener cristales rómbicos de color morado. IR (KBr, cm^{-1}): 3512 (br), 3264 (w), 2946 (br), 1472 (w), 1438 (w), 1284 (w), 1164 (w), 1052 (vs), 1019 (vs), 923 (m), 889 (m), 809 (m), 763 (m), 708 (w), 621 (vs). UV-Vis (λ en nm / ε en $M^{-1}cm^{-1}$): 510/112.07, 609/161.74, 680/54.12, 796/26.75. Rendimiento 32%.

Síntesis de $[Co_2L1(Br)]\cdot(ClO_4)_3\cdot MeOH$ (6). El ligante **L1** (10 mmol) disuelto en CH_3OH se agrega lentamente a la sal metálica $Co(ClO_4)_2\cdot 6H_2O$ (20 mmol) disuelta en CH_3CN, seguida de bromuro de tetrabutilamonio (25 mmol). Una difusión en éter de esta disolución permite obtener cristales rómbicos de color morado. IR (KBr, cm^{-1}): 3585 (br), 3248 (br), 2876 (br), 1634 (s), 1453 (m), 1342 (m), 1074 (vs), 801 (s), 756 (s), 700 (s), 621 (s). UV-Vis (λ in nm / ε in $M^{-1}cm^{-1}$): 480/132.56, 606/173.40, 685/126.54, 775/30.13. Rendimiento: 32%.

1.7.5 Síntesis de 7-10

Síntesis general. El ligante **L2** (0.2 mmol, 50.8 mg) disuelto en 10 mL de MeOH caliente se agrega a una disolución con 0.2 mmol de las sal metálica $Fe(NO_3)_3\cdot 9H_2O$ (80.8 mg) o $MnCl_2$ (17.1 mg) disuelta en 10 mL de metanol. Después de 10 min de agitación, 0.1 mmol de ligante puente NaN_3 o KSCN disuelto en la mínima cantidad de H_2O es agregada por goteo. Finalmente se adiciona lentamente la base Et_3N (0.096 mL) provocando un cambio inmediato de coloración y precipitación de polvos insolubles color café en el caso de Mn^{2+} y naranja en caso de Fe^{2+}. Las características espectroscópicas de **7-10** se encuentran en la Tabla 1.

Reacción general:

L2 + puente + M → **7-10**

M= Fe^{2+} o Mn^{2+}

Tabla 1.1. Características espectroscópicas de **7-10.**

	Síntesis	IR (cm^{-1})	RD (nm)	T_{desc} (°C)	Rendimiento (%)
7	**L2** + NaN_3 + Mn^{2+}	3265 (br), 2945 (w), 2079 (s), 1371 (m), 1024 (vs), 650 (br)	388, 771	240	92
8	**L2** + NaN_3 + Fe^{3+}	3390 (br), 2926 (w), 2069 (s), 1400 (m), 1024 (vs), 669 (br).	379, 984	218	90
9	**L2** + KSCN + Mn^{2+}	3416 (br), 2858 (w), 2063 (s), 1315 (m), 1029 (vs), 653 (br)	373, 755	240	88
10	**L2** + KSCN + Fe^{3+}	3416 (br), 2919 (w), 2063 (s), 1388 (m), 1040 (vs), 666 (br).	383, 998	220	91

Síntesis de $[Mn_3(CH_3CO_2)_6(C_6H_5N)_2(H_2O)_2]_\infty$ (11). El ligante **L2** (1 mmol, 0.25 g) disuelto en 5 mL de EtOH caliente al 95% mezclado con un exceso de piridina (12.41 mmol, 1 mL) se agrega a una disolución con 1 mmol de $Mn(OAc)_2{\cdot}4H_2O$ (0.245 g) disuelta en 5 mL de EtOH al 95 %. El compuesto obtenido no contiene a **L2**, por lo que la síntesis de **11** se repite sin el uso del ligante polialcohol **L2** obteniéndose la misma estructura. IR (KBr, cm^{-1}): 3252 (br), 2943 (s), 2878 (s), 1557 (m), 1414 (m), 1004 (st), 877 (m), 658 (m), 606 (m).

Capítulo 2

2.1 Síntesis

La síntesis del ligante **L1** se efectúa haciendo una modificación al método reportado por Harding *et al* [Harding *et al*, 2005], el cual consiste en una reacción de aminación reductiva entre el isoftalaldehído y la tris(2-aminoetil)amina conocida comúnmente como tren. Las modificaciones hechas a este método consisten en una reducción del tiempo de reacción y cantidad de disolvente utilizados. Estas modificaciones se hicieron experimentando con diferentes cantidades de disolvente y cambiando los tiempos de reacción hasta que se obtuvieron las condiciones óptimas que permitieron obtener el máximo rendimiento. La importancia de éstas es que nos permiten reducir la energía utilizada, así como los residuos generados para poder cumplir con algunos de los principios de la química sostenible sin sacrificar el rendimiento en las reacciones dentro del laboratorio.

La síntesis de **L1** se inicia con la reacción de condensación entre el aldehído y la amina antes mencionados. En esta reacción se obtiene el azacriptando con grupos imino que se muestra en la Figura 2.1, junto con el espectro de ^{1}H-RMN de este compuesto. Las señales de los protones aromáticos (señales A-D) se encuentran entre 5.32 ppm y 8.19 ppm, la señal del protón imínico (señal E) se encuentra en 7.57 ppm, mientras que las señales de los protones alifáticos (señales F-G) se encuentran entre 2.69 ppm y 3.71 ppm. La señal correspondiente al protón A en 5.32 ppm se presenta con un desplazamiento químico inusual para un protón aromático. En la literatura se menciona que este inusual desplazamiento se debe a la gran tensión que es generada por el azacriptando en el sistema conjugado del anillo aromático extendido por los grupos imino [Harding *et al*, 1995]. El

azacriptando con grupos imino obtenido se denomina **L1´** y fue utilizado para la obtención de compuestos de coordinación como se describe a continuación.

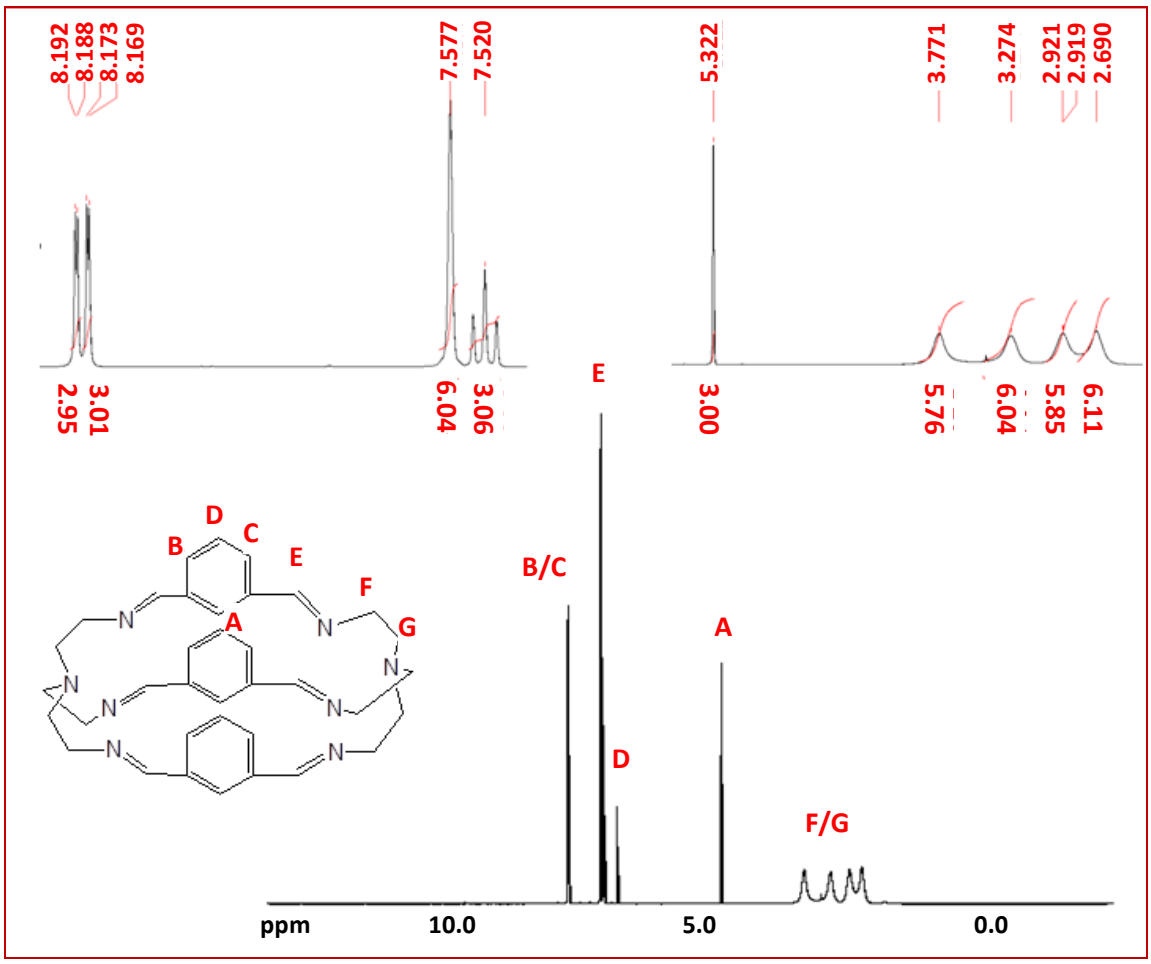


Figura 2.1. Espectro de ^{1}H-RMN de **L1´**. En la parte superior derecha se presenta un acercamiento de la zona alifática y en la parte superior izquierda un acercamiento de la zona aromática.

L1´ y la sal $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ se hicieron reaccionar en las misma condiciones de síntesis que el compuesto **1**. La estructura de rayos-X de los cristales obtenidos se muestra en la Figura 2.2 y puede observarse que contiene un puente OH^- entre los centros metálicos. También puede observarse la ruptura de uno de los anillos

aromáticos mediante un proceso de hidrólisis, como consecuencia de la tensión en el azacriptando [Harding *et al*, 1995].

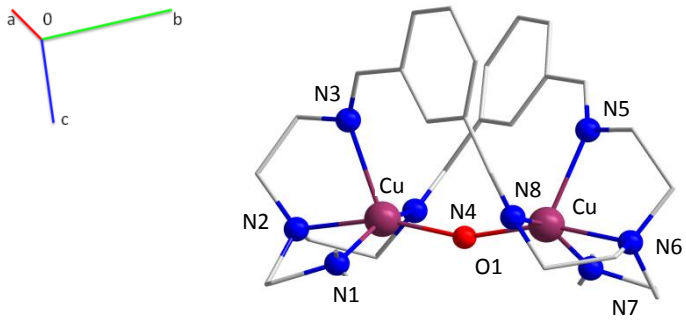


Figura 2.2. Estructura de Rayos-X de L1´ con Cu^{2+}. Los disolventes, contraiones y átomos de H fueron omitidos para claridad. Código de colores: Rojo (O), Azul (N), Gris (C), Violeta (Cu).

La obtención de cristales con **L1´** solamente fue posible utilizando sales de Cu^{2+}, probablemente debido a su tamaño por lo que se opta por eliminar la extensión del sistema conjugado y así evitar la fragmentación del azacriptando. Una reducción de **L1´** con $NaBH_4$ lleva a la obtención de **L1** como un líquido blanco viscoso. El espectro de ^{1}H-RMN corrobora la formación de la molécula reducida tal como se muestra en la Figura 2.3. Es importante mencionar que el protón imínico en **L1´**desaparece totalmente en **L1** comprobando la reducción total del compuesto.

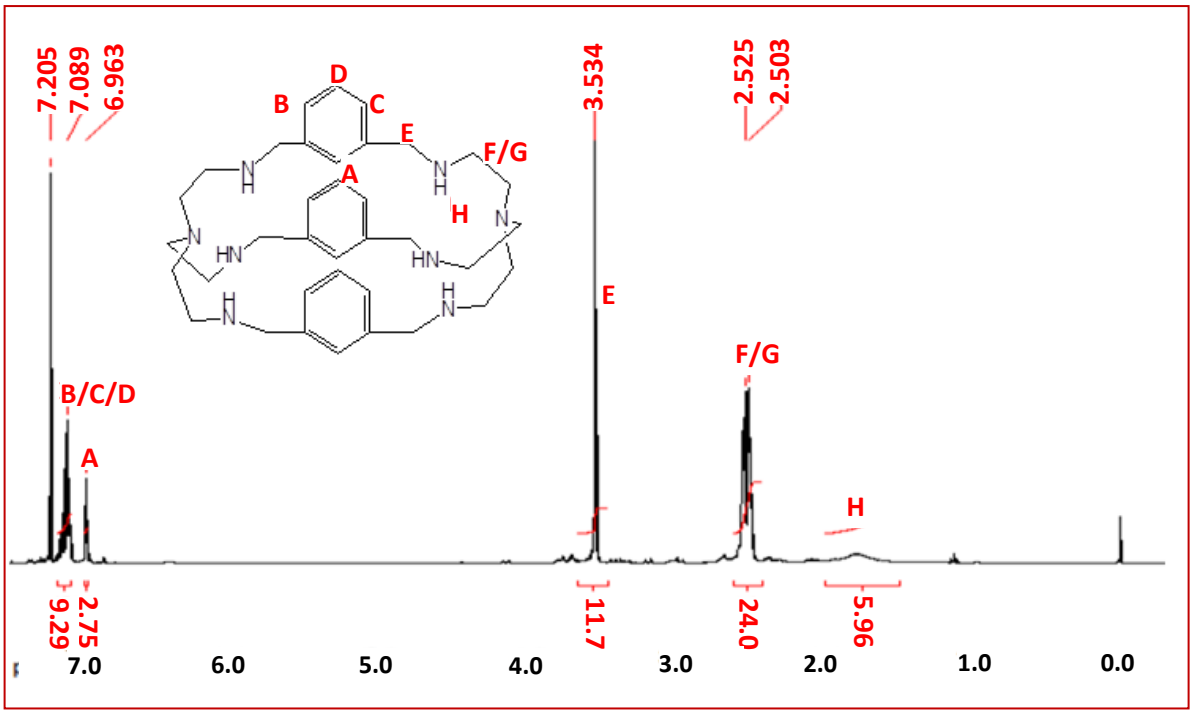


Figura 2.3. Espectro de ^{1}H-RMN de **L1**.

El protón aromático denominado A se desplaza a 6.96 ppm respecto al protón A del ligante **L1´**, indicando la disminución de la tensión en **L1**. Con este ligante se sintetizan las estructuras **1-6** que contienen los puentes $MeCO_3^-$, $MeCO_2^-$, N_3^-, OCN^-, Cl^- y Br^- respectivamente, como se describe a continuación.

El compuesto **1** es obtenido mediante la reacción de **L1** con $Co(ClO_4)_2{\cdot}6H_2O$ en una mezcla 50%/50% de CH_3OH y CH_3CN sin adición de algún ligante puente; sin embargo, la estructura de rayos-X de este compuesto muestra la presencia de un ion metilcarbonato uniendo los dos centros de Co^{2+} (Figura 2.4). Como se mencionó anteriormente, las estructuras con **L1** e iones de Cu^{2+} y Ni^{2+} conteniendo este ligante puente ya han sido reportadas [Dussart *et al*, 2002]. Para Co^{2+} se han reportado polvos [Dussart *et al*, 2002], cuyos estudios permiten proponer la estructura del compuesto que se presenta en este trabajo. Cabe mencionar que la

estructura de rayos-X de **1** presenta un alto grado de desorden estructural sobre el ligante puente llevando a un parámetro de resolución cristalográfica R muy alto, por lo cual la estructura se confirma por medio de estudios de IR y Uv-Vis.

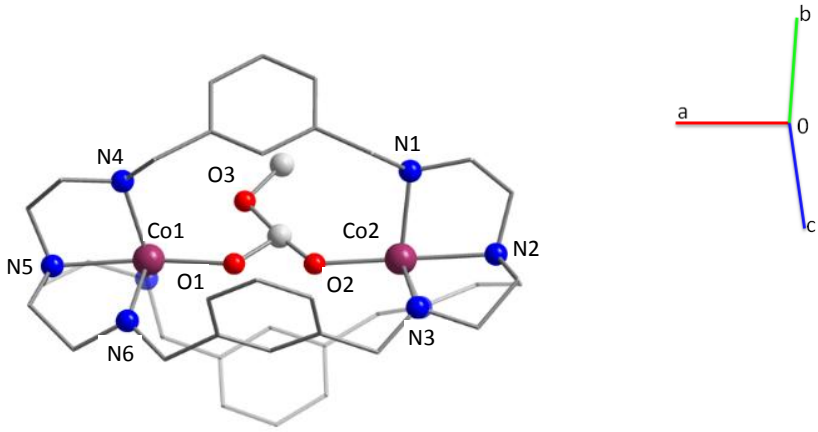


Figura 2.4. Estructura de rayos-X de **1** mostrando el ligante puente $MeCO_3$ a lo largo del eje *a*. Los disolventes, contraiones y átomos de H fueron omitidos por claridad. Código de colores: Rojo (O), Azul (N), Gris (C), Violeta (Co).

Es conocido que el impacto ambiental del CO_2 en la atmósfera ha sido una de las mayores preocupaciones en la última década. La formación del ion $MeCO_3$ es de gran interés debido a que involucra la fijación de CO_2 atmosférico en condiciones de temperatura ambiental, pocas horas de agitación (poca energía), reactivos económicos y mínimo uso de disolventes. Varios mecanismos de reacción han sido propuestos para la formación de este ion. El más aceptado hasta la fecha se lleva a cabo en complejos dinucleares con un ligante puente OH_2, donde un medio básico permite la desprotonación de esta molécula para dar lugar a un complejo puenteado por OH^-. El siguiente paso es un ataque nucleofílico al átomo de C del CO_2 para formar un complejo puenteado por el ión bicarbonato. Un segundo ataque nucleofílico de una molécula del disolvente metanol al C del carbonato y

finalmente una reacción de metanólisis lleva a la formación del ion $MeCO_3$ (Figura 2.5) [Kersting, 2001].

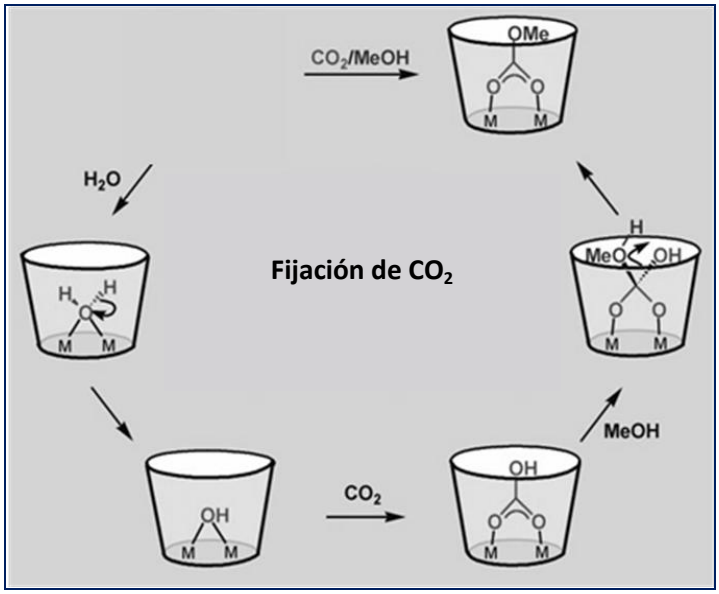


Figura 2.5. Mecanismo de formación del ión $MeCO_3^-$ [Kersting, 2001].

La formación de este ion ha sido observada en dímeros de Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} y Zn^{2+} [Kitajima *et al*, 1993]. La formación del compuesto de Cu^{2+} con **L1´** puenteado por OH^- (Figura 2.2) demuestra que la formación de éste puente está favorecida y el mecanismo mencionado anteriormente es viable.

En cuanto a la síntesis de los compuestos **2-6**, se requiere de un exceso estequiométrico en el ligante puente para obtener monocristales. Sin embargo, la formación de compuestos conteniendo otros ligantes puente tales como SCN^-, F^- o I^- no fue posible; lo cual indica que existe un reconocimiento molecular de **L1** hacia aniones con tamaño específico. El principio de acidez y basicidad de Pearson puede usarse para explicar este reconocimiento, ya que de acuerdo a esta teoría el cation ácido Co^{2+} tiene la tendencia a coordinarse con bases duras como Cl^-, Br^-, O^- o

compuestos con átomos de N [Pearson, 1968], pero no con bases suaves como lo son el S o el I^-. Por otra parte, el reconocimiento de estos criptandos dinucleares a los aniones depende de la flexibilidad del criptando; así como de la separación metal-metal, de modo que el ion F^-, es demasiado pequeño para puentear a los cationes Co^{2+} y el azacriptando es lo suficientemente flexible para estabilizar el compuesto. Lo anterior concuerda con investigaciones anteriores que reportan que el incremento en la rigidez del criptando puede mejorar la selectividad hacia un anión de tamaño específico.

El principio de Pearson mencionado anteriormente explica la formación del compuesto **12** sintetizado con **L1**, $Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ y NaSCN. El exceso del ligante puente lleva a la formación del compuesto 1 y además al complejo tetraédrico $[Co(SCN)_4]^{2-}$, el cual sirve como contraión de **1** junto con un ión de ClO_4^- que se encuentra con un factor de ocupación 50%/50% con un ión de SCN^-, es decir, en la mitad de las celdas unitarias se presenta un ión ClO_4^- y en la otra mitad un ion SCN^- (Figura 2.6).

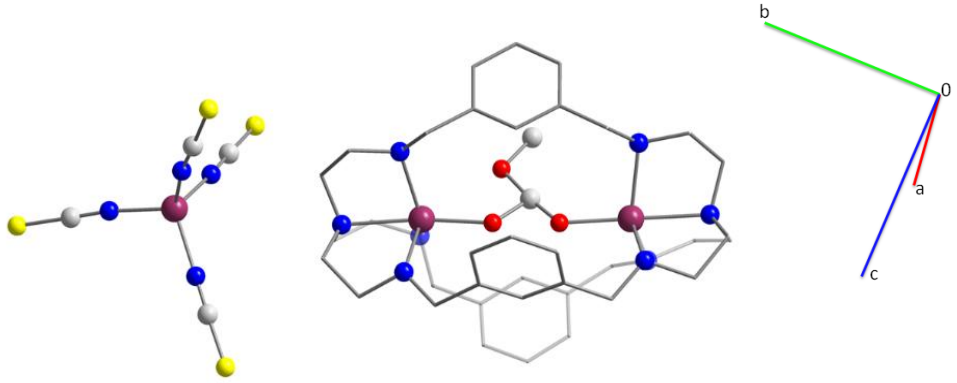


Figura 2.6. Estructura espacial de **12**. Los disolventes, contraiones y átomos de H fueron omitidos por claridad. Código de colores: Rojo (O), Azul (N), Gris (C), Amarillo (S), Violeta (Co).

La selectividad del azacriptando hacia iones más grandes también fue probada a través de la reacción de **L1** con sales de lantánidos, específicamente con sales de Dy^{3+} y Gd^{3+}. Esto da como resultado la cristalización de **L1** con cinco de sus seis aminas secundarias protonadas, cinco contraiones cloruro, una molécula de metanol y una molécula de agua solvatando la estructura como se muestra en la Figura 2.7. Este resultado indica que los iones lantánidos son demasiado grandes para entrar en la cavidad del azacriptando.

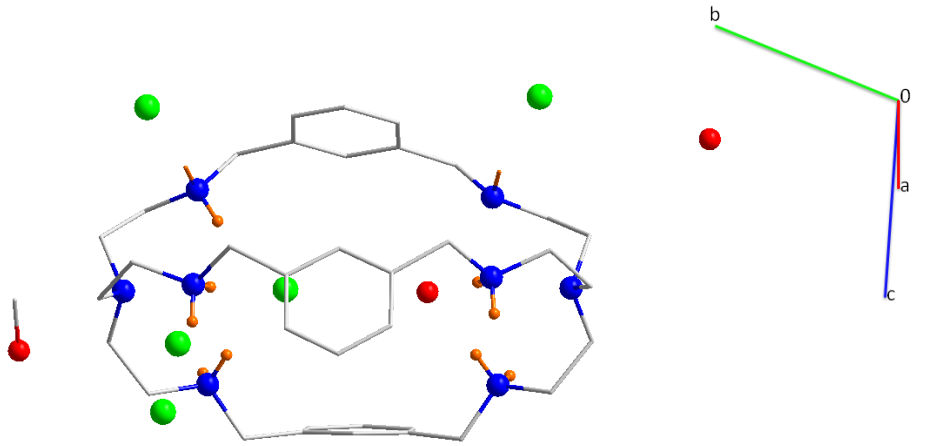


Figura 2.7. Estructura espacial de **L1**. Sólo los átomos de H de las aminas y los disolventes se muestran por claridad. Código de colores: azul (N), rojo (O), gris (C), naranja (H), verde (Cl).

Por otra parte, la síntesis de los compuestos **7-10** se llevó a cabo usando relaciones estequiométricas 1:1:1 del ligante **L2**, las sales metálicas y los ligantes puente. La insolubilidad de **L2** en los disolventes comunes en el laboratorio con excepción de EtOH caliente al 95% y H_2O, así como la precipitación inmediata de los compuestos al agregar el ligante puente, dificulta la obtención de cristales para la resolución de sus estructuras con rayos-X. La variación en la cantidad de ligante

puente, las sales metálicas, la temperatura y el tiempo de reacción lleva a la obtención de los mismos compuestos de acuerdo con su punto de fusión, por lo tanto **7-10** fueron caracterizados con técnicas para compuestos en polvo como se mencionará más adelante. Cabe mencionar que el disolvente acetilacetona hace una reacción de sustitución de los ligantes polioles en **7-10**, observándose la precipitación de **L2** y la cristalización de estructuras ya reportadas con este disolvente y las correspondientes sales metálicas [Lennarston, 2011], lo cual es resultado del fuerte campo ligante de la acetilacetona que es mayor que el de **L2**.

Por otra parte, al variar las condiciones de reacción de **L2** se obtiene un compuesto no reportado denominado **11**. En la síntesis de este compuesto se utiliza un exceso de la base piridina para desprotonar a **L2** y posteriormente se agrega la sal metálica $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ disuelta en EtOH al 95% caliente. La estructura de rayos-X y el espectro IR de **11** muestran que **L2** no está contenido en la estructura, por lo que la síntesis se repite sin este ligante polialcohol obteniéndose **11** nuevamente. La estructura espacial de este compuesto será discutida más adelante.

2.2 Caracterización por espectrometría de masas

2.2.1 Generalidades

La espectrometría de masas consiste de tres etapas: en la primera las moléculas son sometidas al bombardeo de un haz de electrones de alta energía convirtiéndose en iones; en la segunda etapa, los iones acelerados son separados mediante su relación masa/carga (*m*/*z*) con un campo magnético; y en la tercera etapa, los iones con una relación *m*/*z* específica son detectados y contados para graficar el número de partículas detectadas contra su relación m/z. La energía requerida para remover un electrón de una molécula es su potencial de ionización y se encuentra generalmente entre 8 y 15 eV para compuestos orgánicos; sin embargo, un haz de electrones no produce iones de manera eficiente para ser detectados hasta que se utiliza un potencial de entre 50 y 70 eV. El método de ionización utilizado en este trabajo es el bombardeo rápido de átomos (FAB^+) que consiste en la vaporización e ionización de la muestra por bombardeo con iones de elementos ligeros. Después de la cámara de ionización, los iones son dirigidos a un analizador de masas donde son separados de acuerdo a su relación *m*/*z*. Esta relación se obtiene considerando la energía cinética de los iones acelerados que puede describirse mediante la ecuación 1:

$$\frac{1}{2}mv^2 = zV \qquad \textit{ec. 1}$$

donde *m* es la masa del ión, v es la velocidad de los iones, *z* es la carga del electrón y *V* la diferencia de potencial de las placas del capacitor generando el campo eléctrico. Cuando se aplica un campo magnético (*H*) sobre la partícula cargada, ésta sigue un camino con una curvatura de radio (r) que puede ser descrito mediante la ecuación 2:

$$r = \frac{mv}{zH} \qquad \textbf{ec. 2}$$

Donde *m* es la masa del ion y *H* la intensidad del campo magnético usado. Si las ecuaciones 1 y 2 se combinan obtenemos la ecuación 3, que es la ecuación clave en espectrometría de masas [Pavia, 1996].

$$\frac{m}{z} = \frac{H^2 r^2}{2V} \qquad \textbf{ec. 3}$$

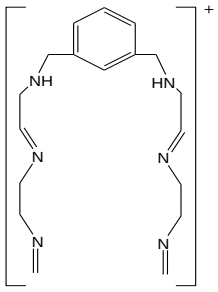
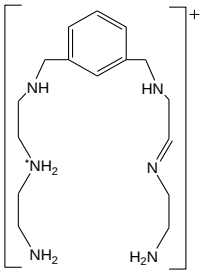
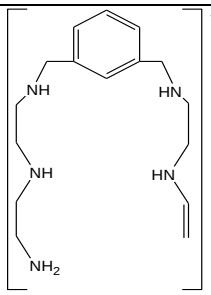
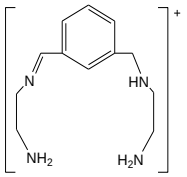
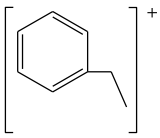
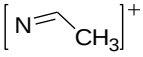
La parte final del espectrómetro de masas es el detector que consiste de un contador que produce una corriente proporcional al número de iones que lo golpean. El espectro de masas es un gráfico de la abundancia de cada ion contra *m*/*z*, donde el pico más alto se denomina pico base y las abundancias relativas de los otros picos se reportan como porcentajes de abundancia de este pico. Otro pico importante denominado ion molecular (M^+) se genera al remover un electrón de la molécula original, lo que nos lleva a un ion con el mismo peso molecular de la molécula original.

Para compuestos orgánicos, esta espectrometría es útil para corroborar su formación mediante la identificación del pico M^+, así como de los fragmentos derivados de la partición de la molécula por el haz de alta energía, ya que de acuerdo a los grupos funcionales presentes, las moléculas tienen patrones de fragmentación pre-establecidos. Sin embargo, para compuestos inorgánicos no es posible tener patrones de fragmentación; sin embargo, en algunas ocasiones es posible observar el pico M^+ o fragmentos de los compuestos de coordinación, lo que es de ayuda para verificar o proponer estructuras espaciales como se muestra en la discusión de resultados.

2.2.2 Resultados y Discusión

Los espectros de masas de los compuestos **1-6** se encuentran en el anexo A1. Solamente en el caso de los compuestos **2** y **3** es posible encontrar los picos M^+ en m/z = 1091 y 1137 respectivamente, lo que indica mayor estabilidad de éstos con respecto a los demás compuestos. En los espectros de masas de **1** y **4-6** se pueden observar pérdidas del disolvente MeOH y posteriormente de los contraiones ClO_4^- y de los iones metálicos; sin embargo no es posible establecer un patrón de fraccionamiento, lo cual es común en compuestos inorgánicos como se había mencionado en la sección 2.21. Por debajo de la relación *m/z* = 390 es posible identificar fragmentos de **L1** en los espectros de todos los compuestos. Los patrones de fraccionamiento encontrados se muestran en la Tabla 2 y son típicos de aminas [McLafferty, 1993]:

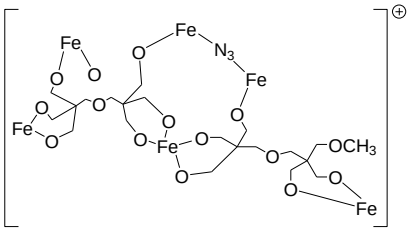
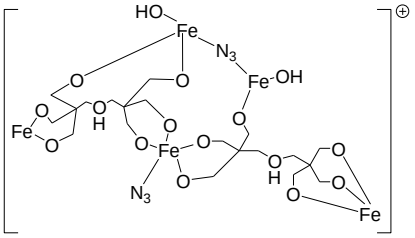
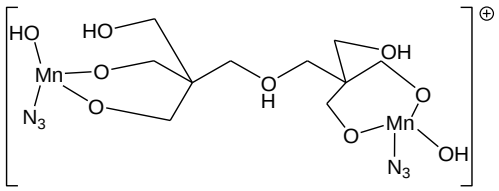
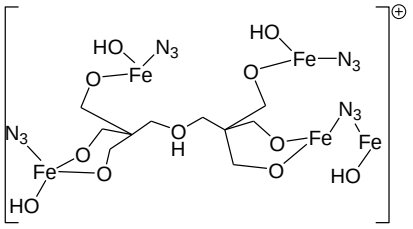
Tabla 2.1. Patrones de fragmentación de **L1.**

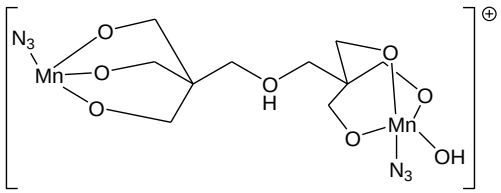
Fragmento	Relación m/z	Fragmento	Relación m/z	Fragmento	Relación m/z
	329		309		291
	222		108		43

En el caso de los compuestos **7-10**, las estructuras que pueden formarse con **L2** y los iones Fe^{3+} y Mn^{2+} son muy complejas, ya que los múltiples sitios de coordinación de **L2** hacen posible la formación de compuestos de tipo cúmulo, por lo que solamente es posible hacer una propuesta estructural de los fragmentos encontrados para cada compuesto.

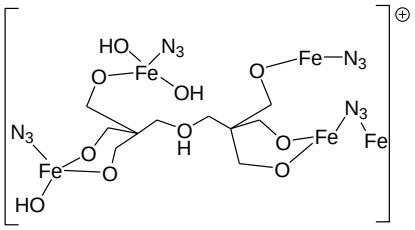
Los espectros de masas de **7-10** se encuentran en el anexo A2 y en la Tabla 2.2 se presenta la propuesta estructural para los fragmentos encontrados en los espectros de masas de los compuestos **7** y **8.**

Tabla 2.2. Propuestas estructurales para las relaciones *m/z* encontradas en los espectros de masas de **7** y **8.**

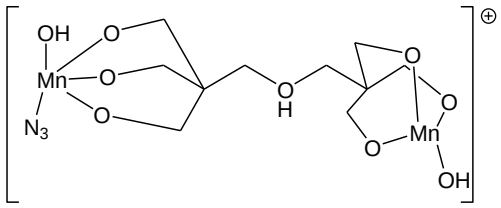
Fragmentos para **7**	Relación m/z	Fragmentos para **8**	Relación m/z
			919
			902
	481		766



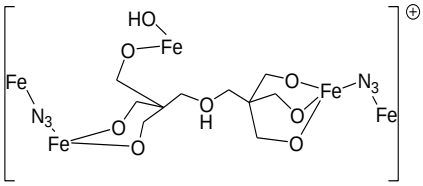
460



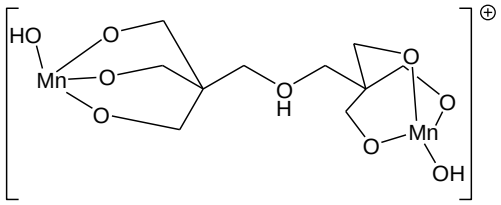
749



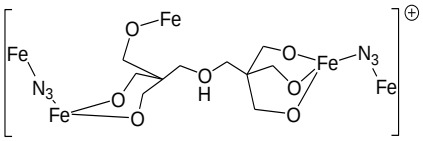
437



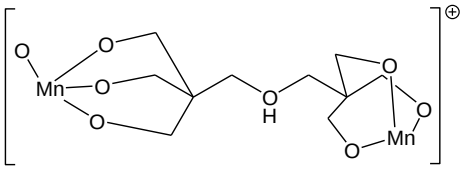
629



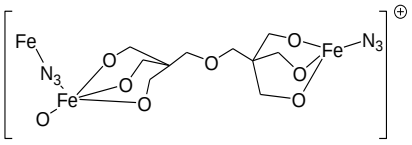
393



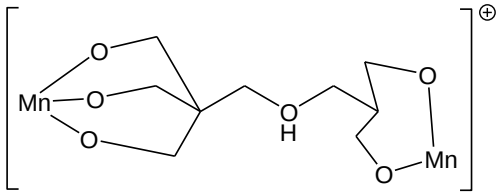
613



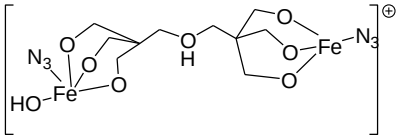
371



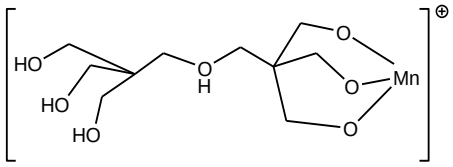
515



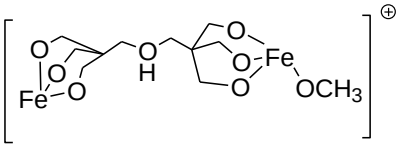
327



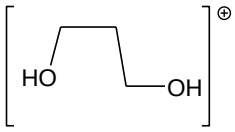
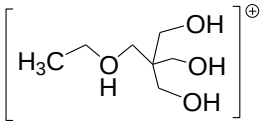
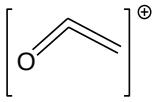
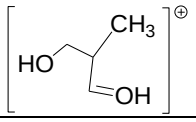
460



308



391

	77		166
	41		89

Los espectros de los compuestos **9** y **10** tienen fragmentos semejantes entre ellos a partir de una relación *m*/*z* = 390, la cual pertenece a la parte orgánica, es decir a **L2**. Los patrones encontrados son los establecidos para compuestos con grupos alcoholes [McLafferty, 1993]. Finalmente los fragmentos con relaciones m/z muy grandes sugieren la formación de compuestos tipo cúmulo para **7-10**, especialmente para los compuestos **8** y **10** que contienen al ion Fe^{3+}.

Como conclusiones parciales, el análisis de los espectros de masas nos permite observar un patrón de fraccionamiento de **L1** en los espectros de todos los compuestos y solamente en los espectros de **2** y **3** se observa el pico ion molecular por lo que se propone una mayor estabilidad de éstos con respecto a **1** y **4-6**. Para **7-10**, los fragmentos encontrados sugieren la formación de cúmulos conteniendo a **L2**, al ion metálico y a los ligantes puente.

2.3 Caracterización estructural

Las estructuras espaciales de **1-6** se muestran en la Figura 2.8**.** Cada compuesto está formado por dos iones de Co^{2+} coordinados hacia las aminas secundarias y las aminas terciarias de **L1**, así como al ligante puente para formar estructuras penta-coordinadas. El factor de distorsión τ es usado para describir la distorsión de la geometría BPT ideal, ya que su valor es igual a cero para una geometría de pirámide de base cuadrada perfecta y un valor de uno para una geometría de bipirámide trigonal perfecta. τ se obtiene de la diferencia de los dos ángulos mayores en el compuesto dividida entre 60° [Adison et al, 1984].

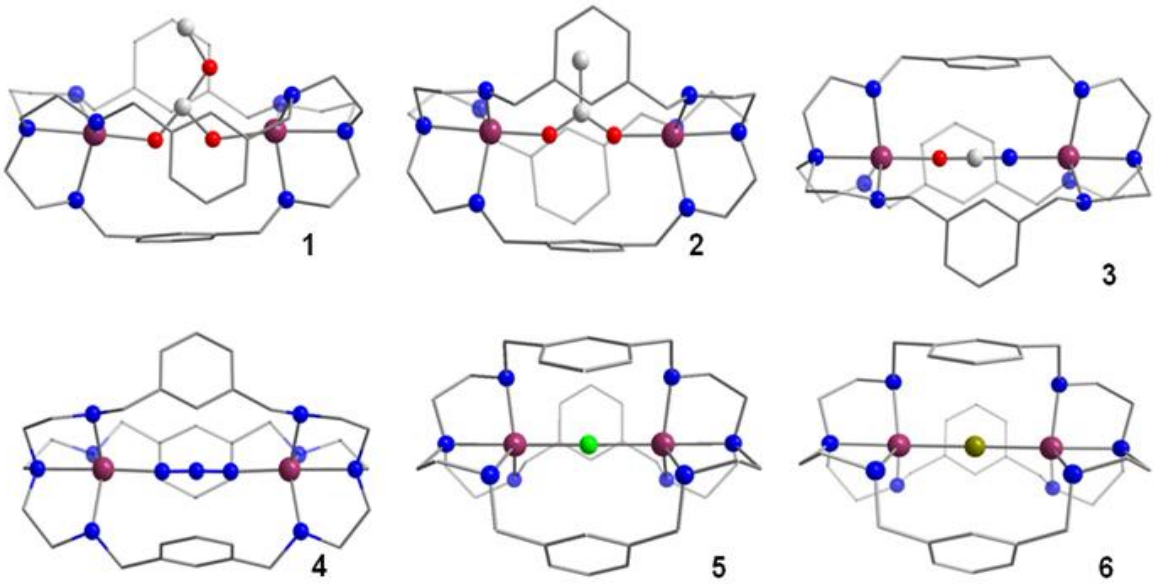


Figura 2.8. Estructuras espaciales de **1-6**. Los disolventes, contraiones y átomos de H fueron omitidos para claridad. Código de colores: Rojo (O), Azul (N), Gris (C), Verde Claro (Cl), Verde Obscuro (Br), Violeta (Co).

Los valores de τ calculados son: 0.83/0.73 para **1**, 0.83/0.65 para **2**, 0.94/0.94 para **3**, 0.86/0.85 para **4**, 1.00/1.00 para **5** y 0.99/0.99 para **6**. Los valores muy cercanos a uno en los compuestos **3**, **5** y **6** indican que la geometría BPT ideal es

favorecida con puentes pequeños, simétricos y rígidos; mientras que ligantes puente más flexibles y asimétricos favorecen geometrías de BPT distorsionadas.

Por otra parte, el uso del azacriptando **L1** con posiciones rígidas de los átomos de N donadores de densidad electrónica lleva a modos de puenteo inusuales como es el caso de **1** y **2**; donde los átomos de Co^{2+} y los átomos de O del ligante puente se encuentran en ángulos muy cercanos a 180°, con un modo de puenteo que se denomina *anti-anti* y que es raramente observado. Para compuestos dinucleares de Co^{2+} puenteados por acetato, el modo común de puenteo es el *syn-syn* [Jie *et al*, 2011; Gou *et al*, 2008; Mukherjee *et al*, 2012]. En los compuestos **3** y **4** se observa una linealidad de los átomos de N de las aminas terciarias y las aminas secundarias de **L1** con los iones de Co^{2+} y los ligantes puente. Cabe mencionar que los puentes azido han sido ampliamente investigados por su capacidad para transmitir diferentes interacciones magnéticas, concluyendo que el modo *end-to-end* induce acoplamiento antiferromagnético (*AF*) [Alvarez *et al*, 2000], mientras que el modo *end-on* induce acoplamiento ferromagnético (*F*) [Masuda *et al*, 2012], por lo que se espera un acoplamiento *AF* para **4**; sin embargo, el acoplamiento magnético también depende del ión coordinado al azido. Numerosos compuestos de coordinación con este puente y Mn^{2+} o Ni^{2+} han sido reportados [Alvarez *et al*, 2000], pero sorprendentemente, los sistemas de Co^{2+} han sido muy poco explorados, siendo el modo *syn-anti* el modo de puenteo más común [Cotton-Poli, 1987; Masuda *et al*, 2012]. Lo mismo sucede para el ion OCN^- cuyo modo de puenteo más común hasta ahora es *end-to-end* y se ha reportado que induce interacciones magnéticas débiles [Gao *et al*, 2008]. Con respecto a los halogenuros, son observados como puentes con mayor frecuencia, aunque generalmente se encuentran formando ángulos Metal-Halogenuro-Metal cercanos a 90° y se carece de estudios magnéticos para la mayoría de los compuestos reportados[Borovik *et*

al, 2006; Yilmaz *et al*, 2006; Matsubara *et al*, 2012]. Lo anterior describe la importancia de establecer las relaciones magneto-estructurales de **1-6** las cuales se discutirán más adelante.

Para describir el arreglo cristalino de estos compuestos se toma como ejemplo la estructura de **5**, cuya celda unidad se muestra en la Figura 2.9. Los iones de ClO_4^- forman puentes de H con las seis aminas secundarias de **L1** estabilizando la red cristalina. También se observa que las moléculas crecen a lo largo del eje cristalográfico *a*; sin embargo, éstas se encuentran en forma de zig-zag. En consecuencia las distancias intramoleculares de los iones metálicos son mucho más cercanas que las intermoleculares, lo cual influye en los resultados de magnetización como se mencionará más adelante.

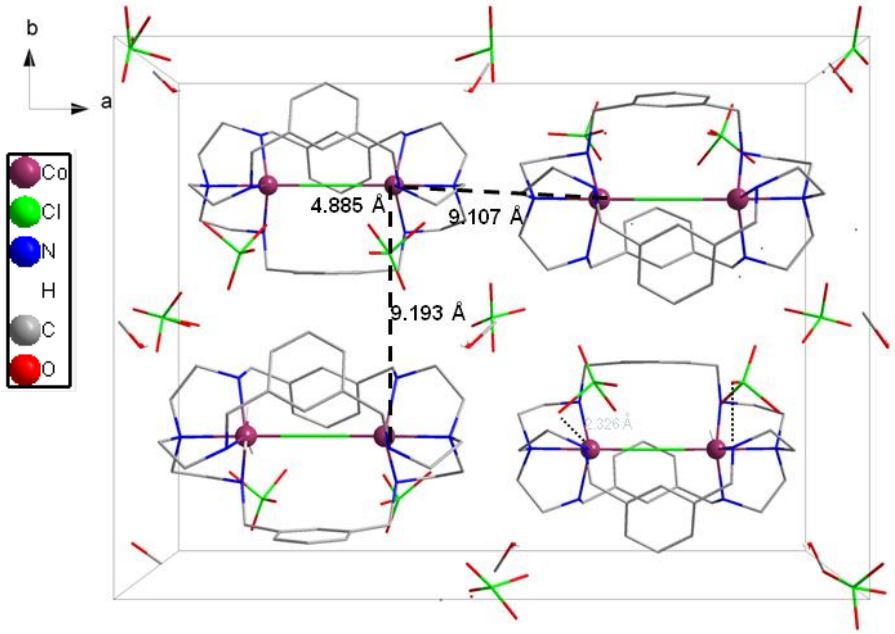


Figura 2.9. Celda unitaria de **5** mostrada a lo largo del eje cristalográfico ***c*.**

Las interacciones supramoleculares π–π le dan estabilidad a los compuestos **5** y **6**, ya que se originan debido al apilamiento de los anillos aromáticos a lo largo del

eje *b* como se muestra en la Figura 2.10a para **5**. Debido a la variación del ligante puente, las posiciones de los anillos aromáticos cambian como puede observarse en la Figura 2.10b, por lo que las interacciones π–π se observan solamente en **5** y **6**.

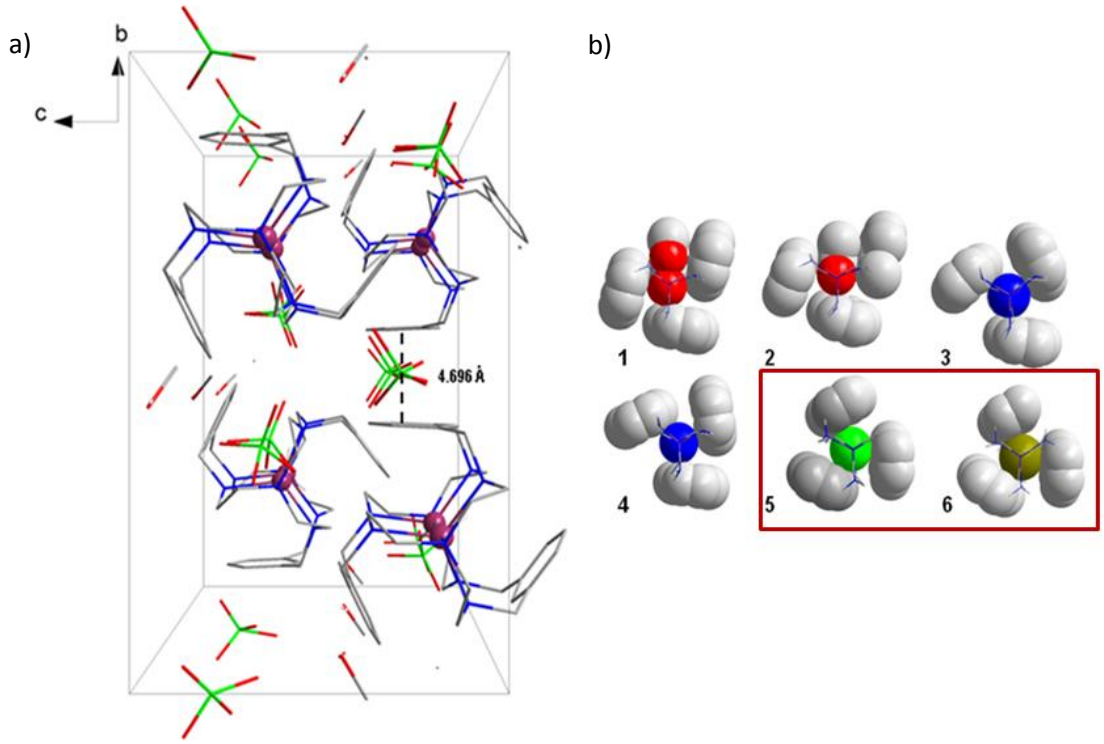


Figura 2.10. a) Celda unitaria de **5** mostrada a lo largo del eje cristalográfico *a* y b) Estructuras en modelo fill-space de **1-6** resaltando **5** y **6** que tienen interaciones π-π. Los disolventes, contraiones y átomos de H fueron omitidos para claridad. Código de colores: Rojo (O), Azul (N), Gris (C), Verde Claro (Cl), Verde Obscuro (Br), Violeta (Co).

Algunos parámetros estructurales de **1-6** se presentan en la Tabla 2.3. Se observa que las distancias intrametálicas (R) en todos los compuestos son mucho menores que las distancias intermetalicas (R_{inter}); por lo que se concluye que las interacciones intramoleculares son más fuertes que las intermoleculares. En la Figura 2.11 se muestra que a medida que el ángulo metal-puente-metal Φ va

aumentando, la relación Φ/R también se incrementa; sin embargo, la relación Φ/R1 (donde R1 es la distancia del ion metálico hacia el heteroátomo del ligante puente) no sigue esta tendencia y alcanza su valor máximo para el compuesto **3**, lo cual tiene influencia en el comportamiento magnético, como se discutirá en la sección 4.22.

Tabla 2.3. Parámetros estructurales de **1-6.**

	Puente	R_{inter} (Å)	R (Å)	R1 (Å)	Φ (°)	Φ/R (°/Å)	Φ/R1 (°/Å)	τ
1	$MeCO_3^-$	-	5.848(2)	2.004(2)	150.86(4)	25.80	75.28	0.83 / 0.73
2	$MeCO_2^-$	9.080(2)	6.026(1)	1.945(4)	158.21(2)	26.25	81.26	0.83 / 0.65
3	OCN^-	9.184(3)	6.335(1)	1.986(5)	177.25(2)	27.98	89.25	0.86 / 0.85
4	N_3^-	9.380(4)	6.248(2)	1.988(6)	177.03(3)	28.32	88.99	0.94
5	Cl^-	9.107(2)	4.728(7)	2.364(5)	179.65(8)	36.77	75. 99	1
6	Br^-	9.048(2)	4.886(7)	2.443(5)	179.06(4)	37.86	73.29	0.99

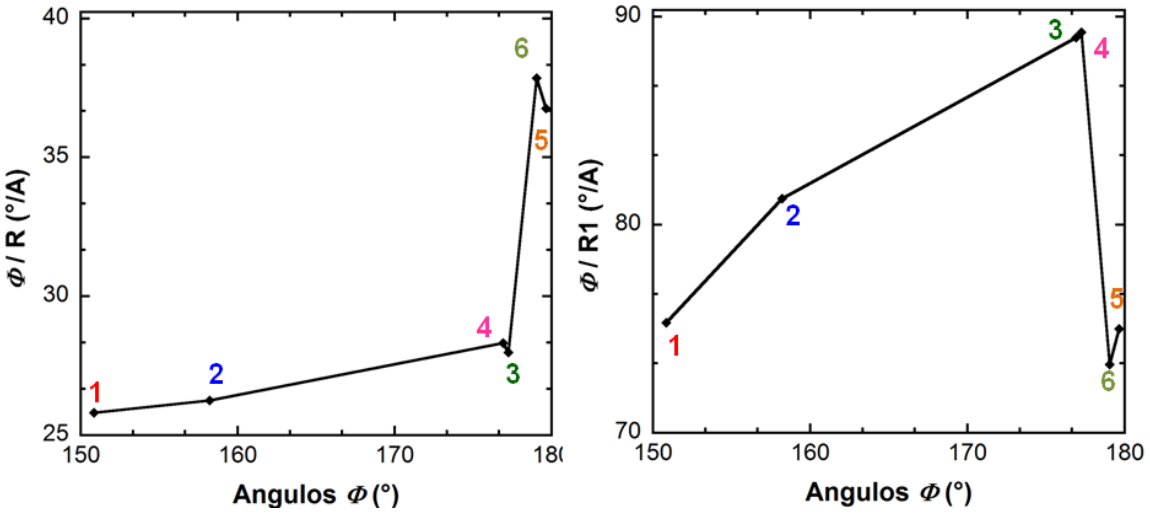


Figura 2.11. Gráficos de Φ/R *vs* Φ y Φ/R1 *vs* Φ para **1-6**.

Cabe aclarar que los datos de R, R_{intra}, Φ y τ del compuesto **1** presentados en la Tabla 2 se obtienen de la estructura de rayos-X del compuesto **12**, ya que como se había mencionado anteriormente la estructura de rayos-X de **1** no puede resolverse adecuadamente. Por esta misma razón no se presenta la distancia R_{inter} de este compuesto.

Por otra parte, no es posible obtener monocristales de los compuestos **7-10**; sin embargo, al variar las condiciones de reacción de **7** usando $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ y piridina se obtiene el compuesto **11** como un hallazgo. La estructura de rayos-X de este compuesto se muestra en la Figura 2.12, donde puede observarse una cadena polimérica en 1D con centros de Mn^{2+} hexacoordinados puenteados por cuatro iones acetato en un modo de coordinación *syn-syn* y con una molécula de piridina y una de agua completando la esfera de coordinación de cada ion metálico y donde las moléculas de agua forman interacciones por puentes de H.

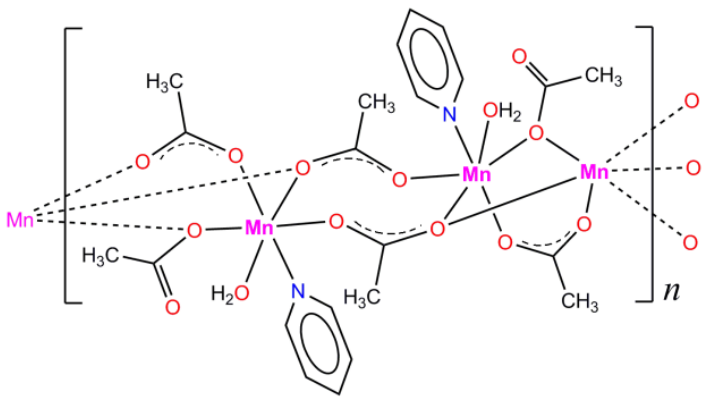


Figura 2.12. Estructura espacial de **11** mostrando la cadena polimérica en 1D.

Las Tablas con los datos de refinamiento cristalográfico de **L1**, **2-6** y **11** se presentan en el Anexo A3, así como las distancias y ángulos de enlace para **2-6** que se encuentran en el Anexo A4.

Capítulo 3

3.1 Caracterización electrónica por IR

3.1.1 Generalidades

La espectroscopía Infrarroja es una espectroscopía de absorción electrónica que nos permite observar la interacción entre la componente eléctrica oscilatoria de la radiación electromagnética (encontrada en la región con longitudes de onda entre $\bar{\nu}$ = 10 cm^{-1} a 14 000 cm^{-1}) con el momento dipolar eléctrico oscilatorio de una molécula. Como resultado de esta interacción hay una absorción cuantizada de energía por la molécula y se produce un cambio del estado basal vibracional al estado excitado vibracional. Cada estado de energía vibracional se caracteriza por la dirección, frecuencia y amplitud de los movimientos que tienen los átomos en una molécula; es decir, por el cambio en las longitudes o ángulos de enlace en las moléculas que preservan su centro de masas. A estos movimentos vibracionales de los enlaces se les denomina modos normales de vibración. Para una molécula no lineal pueden existir 3*N*-6 modos normales de vibración (donde *N* es el número de átomos en la molécula) y para una molécula lineal 3*N*-5 modos. El producto de los modos normales de vibración está relacionado con el estado vibracional total como se muestra en la ecuación 4 para una molécula no lineal donde Ψ_n es la función de onda para cada modo vibracional y Ψ_{vib} el estado vibracional total [Drago, 1992].

$$\psi_{vib} = \prod_{n=1}^{3N-6} \psi_n \qquad \textit{ec. 4}$$

Si consideramos el modelo clásico para una molécula diatómica con dos masas conectadas por un resorte, su vibración puede ser descrita mediante el modelo de

oscilador armónico simple. Sin embargo, como ya se mencionó anteriormente los estados de energía vibracional en las moléculas no son continuos, están cuantizados, por lo que es necesario hacer un tratamiento mecánico-cuántico para llegar a un modelo más cercano a la realidad, y de esta forma es posible calcular la diferencia de energía entre dos niveles adyacentes (ecuación 5)

$$\Delta E = \left(\frac{h}{2\pi}\right)\left(\frac{k}{\mu}\right)^{1/2} \qquad \textbf{\textit{ec. 5}}$$

En ésta ecuación, k es la constante de fuerza de estiramiento y μ es la masa reducida (μ = $m_A m_B/[m_A+m_B]$) de la molécula diatómica. Para moléculas más grandes, la naturaleza de la vibración que causa cada pico particular en un espectro de IR es más complicada. Sin embargo, la comparación entre las constantes de fuerza k de los reactivos con las constantes de fuerza de los productos en una reacción, nos permite conocer los movimientos de la densidad electrónica a través de la medición indirecta de las fuerzas de enlace; ya que una constante de fuerza más grande es indicativa de un enlace más fuerte [Drago, 1992].

Es importante mencionar que en esta espectroscopía se tienen dos reglas de selección. La primera establece que para que una molécula absorba radiación infrarroja debe de existir un cambio en el momento dipolar eléctrico de la molécula mientras ésta vibra, por lo tanto las moléculas homonucleares no absorben radiación IR. La segunda regla de selección establece que solamente las transiciones con un cambio de $\Delta\nu$ = +1 pueden ocurrir, donde $\Delta\nu$ es la diferencia entre dos niveles vibracionales contiguos, es decir, solamente ocurren transiciones vibracionales del nivel basal al primer estado excitado. Esta última regla no se cumple en la realidad ya que las moléculas no cumplen con el modelo de oscilador

armónico perfecto, de modo que sobretonos correspondientes a transiciones del estado basal al segundo o tercer estado excitado también se llevan a cabo [Drago, 1992].

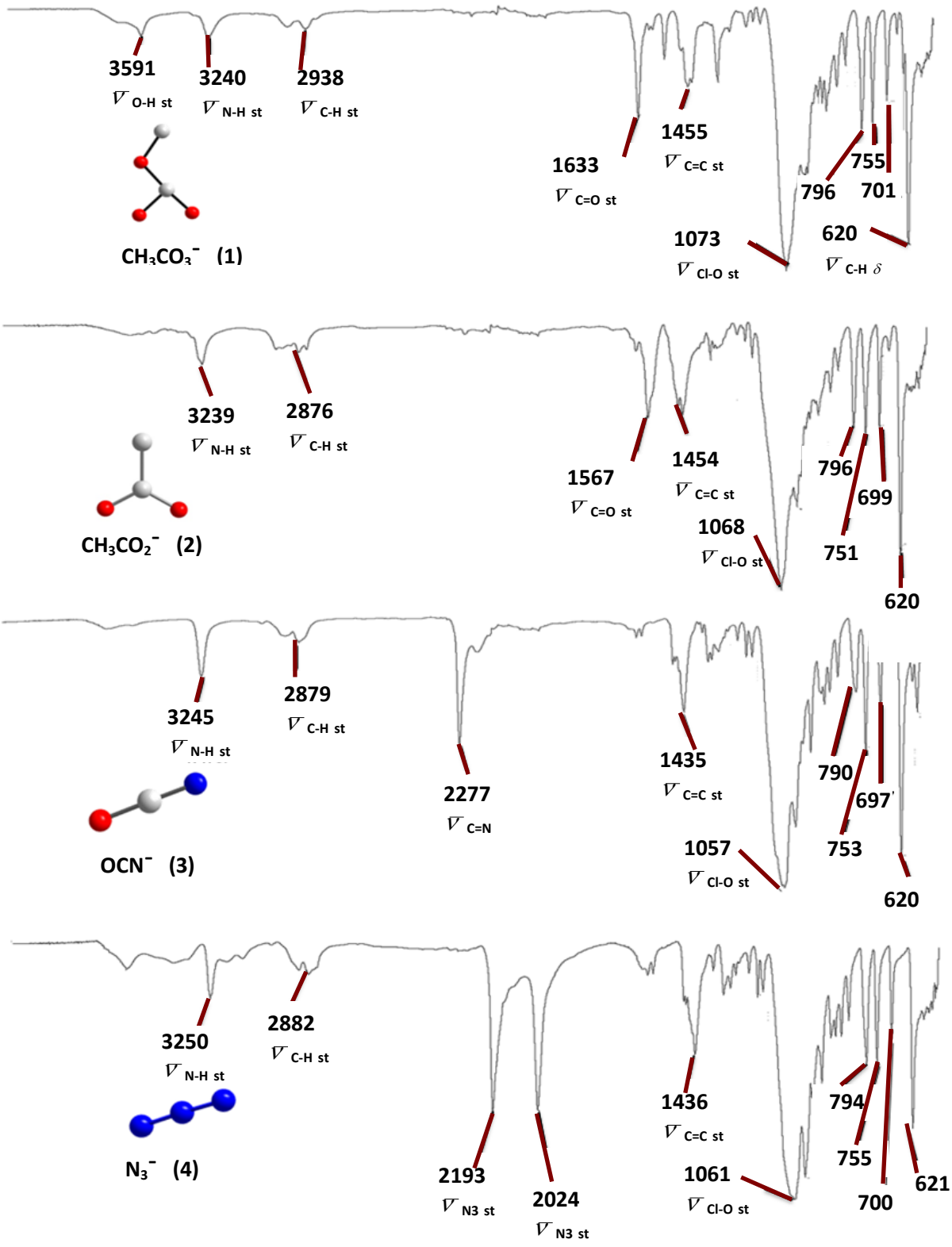
Finalmente la discusión de los resultados de la espectroscopía IR requiere también de conocer el efecto de los mecanismos de relajación los cuales afectan el llamado ancho de línea espectral, es decir, que tan ancha o angosta es una banda. Cuando una molécula absorbe un fotón de energía ésta pasa a un estado excitado y luego se relaja emitiendo energía para restablecer el equilibrio de las poblaciones de Boltzmann. De esta forma, se establece un proceso dinámico, ya que mediante el proceso de relajación las moléculas en el estado excitado intercambian energía con otras moléculas que se encuentran en el estado basal para su transición. Este proceso se relaciona con el ancho de las líneas espectrales mediante el principio de incertidumbre de Heisenberg mostrado en la ecuación 6

$$\Delta\omega\Delta t = \frac{1}{2\pi}; \Delta\omega = \frac{1}{2\pi\Delta t} \qquad \textit{ec. 6}$$

Donde Δt es el tiempo del electrón en el estado excitado y $\Delta\omega$ es el ancho de la línea espectral. Por lo tanto, mientras más eficientes sean los mecanismos que gobiernan el proceso de relajación, menor es el tiempo de vida del electrón en el estado excitado y los espectros de IR muestran picos con anchos de línea mayores, es decir, bandas más anchas [Drago, 1992].

3.2.2 Resultados y Discusión

Los espectros IR de los compuestos **1-6** se muestran en la Figura 3.1. Los espectros obtenidos para los compuestos **5** y **6** son muy semejantes entre ellos, de modo que solo se muestra el espectro de **5**. Antes de comenzar la discusión de los resultados debe mencionarse que la espectroscopía IR fue una herramienta de gran utilidad en este proyecto para descifrar las características de las estructuras espaciales de los compuestos, aún sin contar con la estructura de rayos-X. Esto se debe a que la estructura del compuesto **1** fue obtenida por difracción de rayos-X y posteriormente el espectro de IR de este compuesto fue comparado con los espectros de los compuestos **2-6** para corroborar la formación de los compuestos de coordinación y la presencia de los puentes utilizados en cada estructura. La obtención de las estructuras de rayos-X solo ratificó las estructuras espaciales de **2-6**. Como características generales, para todos los compuestos pueden observarse en primer lugar bandas que son muy intensas y esbeltas alrededor de 620 cm^{-1} que son características de **L1** y que son asignadas a la vibración ν(C-H)δ, lo que nos asegura la presencia del ligante en todos los compuestos. En segundo lugar, se observa otra intensa banda asignada a la vibración ν(Cl-O)*st* alrededor de 1073 cm^{-1}, que indica que los iones ClO_4^- se encuentran como contra iones del compuesto de coordinación [Nakamoto, 2009]. De forma particular para los compuestos **1** y **2** se observa la banda de vibración asignada a la vibración ν(C=O)*st* en 1633 cm^{-1} para **1** y en 1567 cm^{-1} para **2**. El desplazamiento de esta banda a menores energías en **2** se puede atribuir a que el puente acetato tiene la densidad electrónica más localizada en los dos enlaces C=O; mientras que el carboxilato tiene un tercer átomo de O que es electroatractor. Esto se refleja en el incremento de la constante de fuerza de enlace k para **2** (Tabla 3.1) indicando que el enlace C=O es más fuerte en este compuesto.


3591
ν O-H st
3240
ν N-H st
2938
ν C-H st
1633
ν C=O st
1455
ν C=C st
1073
ν Cl-O st
796
755
701
620
ν C-H δ
CH3CO3- (1)
3239
ν N-H st
2876
ν C-H st
1567
ν C=O st
1454
ν C=C st
1068
ν Cl-O st
796
699
751
620
CH3CO2- (2)
3245
ν N-H st
2879
ν C-H st
2277
ν C=N
1435
ν C=C st
1057
ν Cl-O st
790
697
753
620
OCN- (3)
3250
ν N-H st
2882
ν C-H st
2193
ν N3 st
2024
ν N3 st
1436
ν C=C st
1061
ν Cl-O st
794
755
700
621
N3- (4)

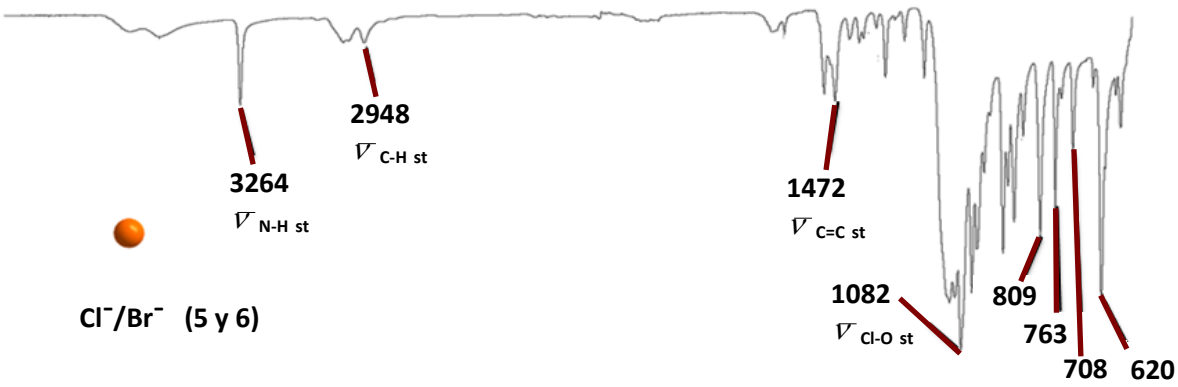


Figura 3.1. Espectros de IR de los compuestos **1-6**. Las unidades de ν son cm^{-1}.

Para el compuesto **3** la banda de vibración ν(C=O)st desaparece y se observa la banda ν(C=N)st alrededor de 2277 cm^{-1}; con lo que se verifica la sustitución del puente $-CO_2^-$ con OCN^-. En el espectro de **4** tampoco se observa la banda ν(C=O)st; sin embargo, se observan dos bandas asignadas a la vibración ν(N_3)st; esto nos lleva a concluir que dos tipos de iones N_3^- se encuentran presentes en la molécula. De acuerdo a la literatura, la vibración alrededor de 2024 cm^{-1} pertenece a un puente azido con modo de puenteo *end-end* [Masuda *et al*, 2012]; mientras que la vibración alrededor de 2193 cm^{-1} pertenece a un ion aziduro [Nakamoto, 2009]. Posteriormente la resolución de la estructura de rayos-X confirmó lo anterior. Finalmente, los espectros de **5** y **6** son muy semejantes entre ellos como ya se mencionó anteriormente y tampoco se observa la banda ν(C=O)st, lo que comprueba la formación de los compuestos deseados con los puentes halogenuro reemplazando el puente $MeCO_3^-$.

Las constantes de fuerza de enlace k calculadas para **L1** y **1-6** se muestran en la Tabla 3. En **1-6** los valores de k se incrementan, especialmente para los enlaces ν(C-H)st y ν(C-H)δ, indicando que aumenta la fuerza de los enlaces en **L1** cuando se coordina con el ion metálico. Los compuestos **5** y **6** muestran valores de k aún

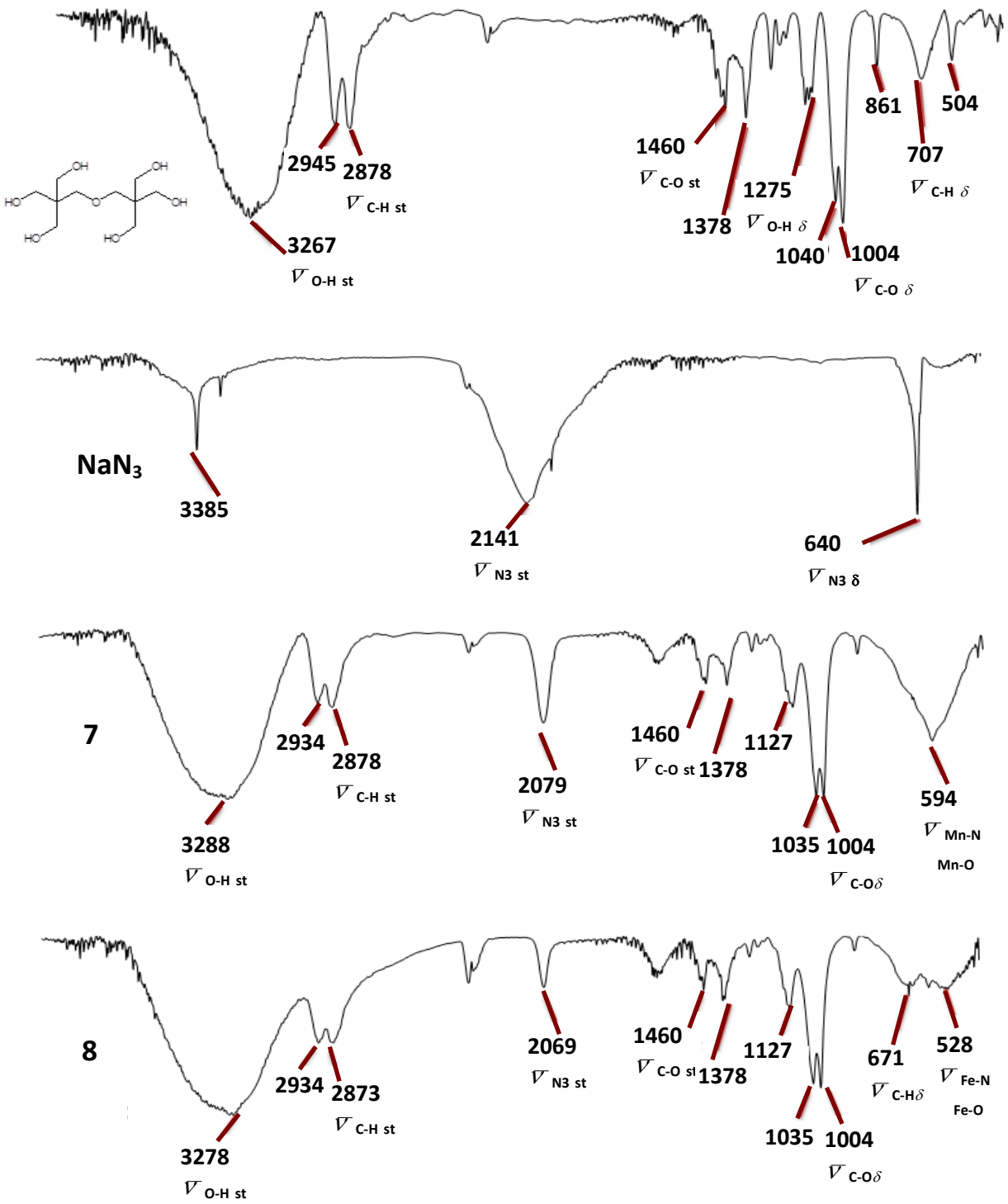
mayores en comparación con los obtenidos para **1-4** en todos los enlaces, por lo que se concluye que los halogenuros están actuando como donadores de densidad electrónica hacia los iones de Co^{2+}. Debido a esto, los iones metálicos ya no atraen tan fuertemente la densidad electrónica de los grupos cercanos y las constantes de fuerza de enlace k de estos grupos aumentan. Lo anterior concuerda con el efecto nefelauxético, que considera que las repulsiones inter-electrónicas son menores cuando los cationes metálicos se coordinan a ligantes blandos como lo son los iones Cl^- y Br^-de acuerdo a la definición de Pearson [Pearson, 1968].

Tabla 3.1. Constantes de fuerzas de enlace *k* (Dinas cm^{-1}) para L1 y 1-6.

	$k_{O\text{-}H\ st}$ x 10^5	$k_{N\text{-}H\ st}$ x 10^5	$k_{C\text{-}H\ st}$ x 10^5	$k_{C=O\ st}$	$k_{C=N\ st}$ x 10^6	$k_{N=N\ st}$ x 10^6	$k_{C=C\ st}$ x 10^5	$k_{Cl\text{-}O\ st}$ x 10^5	$k_{C\text{-}H\ \delta}$ x 10^4	$k_{C\text{-}H\ ar}$ x 10^4
L1		5.9	4.3				7.4		3.0 / 2.6 / 2.3	1.9
1	7.1	5.8	4.7	1.1 x 10^6			7.4	7.4	3.4 / 3.1 / 2.8	2.1
2		5.8	4.5	9.9 x 10^5			7.4	7.4	3.4 / 3.1 / 2.7	2.1
3		5.8	4.5		2.0		7.5	7.2	3.4 / 3.1 / 2.6	2.1
4		5.7	4.5			2.0 / 1.7	7.3	7.3	3.4 / 3.1 / 2.7	2.2
5/6		5.9	4.7				7.7	7.2	3.6 / 3.2 / 2.7	2.1

Los espectros de IR de **7-10** se presentan en la Figura 3.2 y se observa que son muy semejantes entre ellos. Debido a que no se obtuvieron monocristales de estos compuestos, no se tienen sus estructuras espaciales y por ello se hace una comparación más detallada con los espectros de IR del ligante poliol **L2** con los espectros de los ligantes puente NaN_3, y KSCN. La formación de los compuestos de coordinación se comprueba debido al incremento en el ancho de las bandas en la región entre 600 cm^{-1} y 400 cm^{-1}, lo que informa de tiempos de relajación menores (*ec*. 6). En esta región las bandas que contienen las vibraciones de los enlaces de

coordinación ν(Fe-N), ν(Fe-O), ν(Mn-N) y ν(Mn-O) se han reportado alrededor de 515 cm^{-1}, 528 cm^{-1}, 500 cm^{-1} y 580 cm^{-1} respectivamente [Nakamoto, 2009].



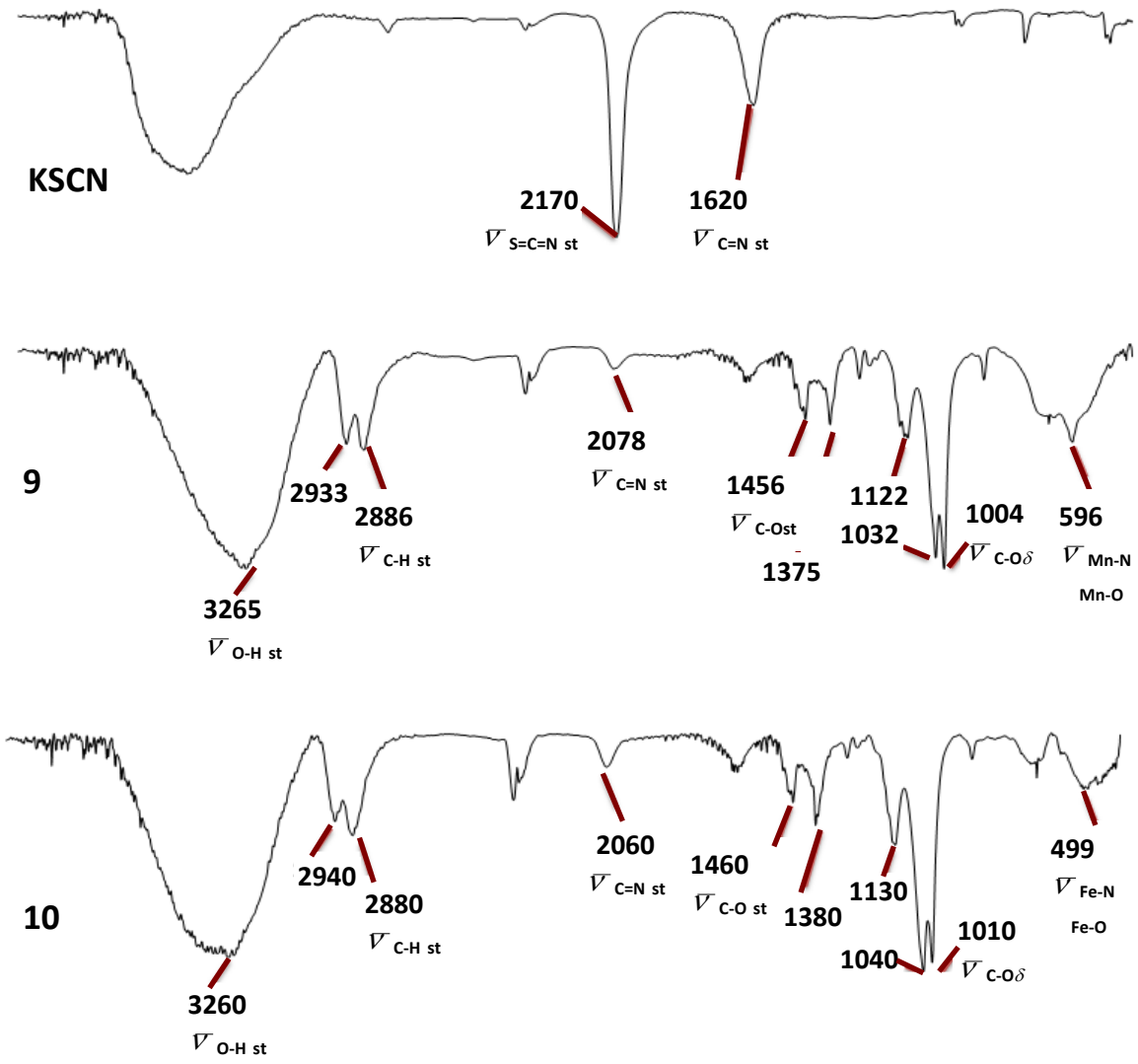


Figura 3.2. Espectros de IR de los compuestos **7-10**, **L2** y los ligantes puente NaN_3 y KSCN. Las unidades de ν son cm^{-1}.

Todos los espectros presentan las bandas características de **L2** alrededor de 2945 cm^{-1} y 2878 cm^{-1} que son asignadas a las vibraciones ν(C-H)st. La banda alrededor de 1460 cm^{-1} fue asignada a la vibración ν(C-O)st y las bandas alrededor de 1040 cm^{-1} y 1004 cm^{-1} fueron asignadas a las vibraciones $\nu(C\text{-}O)_{\delta}$ de acuerdo a la literatura [Nakamoto, 2009]. Finalmente se observan las bandas de vibración características de los ligantes puente N_3^- en los espectros de los compuestos **7-8**

sugiriendo un modo de puenteo *end-end*, así como del puente SCN^- en los espectros de **9-10,** corroborando la presencia de los ligantes puente en los compuestos de coordinación [Pretsch, 2000]. Las constantes de enlace de fuerza k calculadas para **L2** y **7-10** se encuentran en la Tabla 3.2. El decremento de las constantes de fuerza en los enlaces ν(C-H) st de **7-10** con respecto a la de **L2,** indica la pérdida de densidad electrónica en estos enlaces cuando se forman los compuestos de coordinación y por lo tanto disminuye su fuerza de enlace. Esto indica que para estos compuestos los ligantes puente actúan como atractores de densidad electrónica a diferencia de los compuestos **1-6**.

Tabla 3.2. Constantes de fuerzas de enlace *k* (Dinas cm^{-1}) para **L2** y **7-10.**

	$k_{O\text{-}H\ st}$ x 10^5	$k_{C\text{-}H\ st}$ x 10^5	$k_{O\text{-}H\ \delta}$ x 10^5	$k_{C\text{-}O\ st}$ x 10^5	$k_{C\text{-}O\ \delta}$ x 10^5	$k_{C\text{-}H\ \delta}$ x 10^4	puente ν (cm^{-1})	k_{puente} x 10^6
L2	5.9	4.7	-	8.6	4.4	2.7	-	-
7	5.9	4.7	1.1	8.6	4.3	-	2069	1.8
8	6.0	4.6	1.1	8.6	4.3	2.6	2079	1.8
9	6.0	4.6	1.0	8.6	4.4	2.5	2171	1.6
10	6.1	4.6	1.1	8.6	4.4	2.4	2069	1.6

Como conclusiones parciales, por espectroscopía IR se comprueba la formación de los compuestos de coordinación al observar las bandas de vibración ν(M-O) o ν(M-N) en los espectros de **1-10**. Para **2-6**, la sustitución del puente $MeCO_3^-$ por los puentes $MeCO_2^-$, OCN^-, N_3^-, Cl^- y Br^- se verifica mediante la desaparición de la banda de carbonilo y la aparición de las bandas de vibración características de cada puente. Para **7-10** se observa la aparición de las bandas características de los puentes N_3^- y SCN^- confirmando la presencia de éstos puentes en los compuestos de coordinación. El aumento de los valores de k para las vibraciones ν(C-H) en **1-6** permite concluir que los puentes actúan como donadores de densidad electrónica,

especialmente los puentes halogenuro; mientras que para **7-10** hay una disminución de los valores de k para las vibraciones ν(C-H) indicando que los puentes actúan como atractores de densidad electrónica.

Finalmente el espectro IR de **11** se muestra en la Figura 3.3. Este espectro no muestra las bandas características de **L2** en 1275 cm^{-1} y **~** 1000 cm^{-1}, lo que descarta que **11** contenga a **L2** en su estructura. Puede observarse una banda ancha en 1556 cm^{-1} asignada a las vibraciones ν(C=O)st y ν(C=N)st. Se observan también dos bandas asignadas a la vibración ν(C-O)st en 1414 cm^{-1} y 1375 cm^{-1} y dos bandas asignadas a la vibración ν(C-O)st en 1036 cm^{-1} y 1003 cm^{-1}, lo cual indica dos tipos diferentes de enlaces C=O como se observa en la estructura de rayos-X. Finalmente las bandas en 876 cm^{-1} y 658 cm^{-1} indican la presencia de piridina en la estructura de **11**.

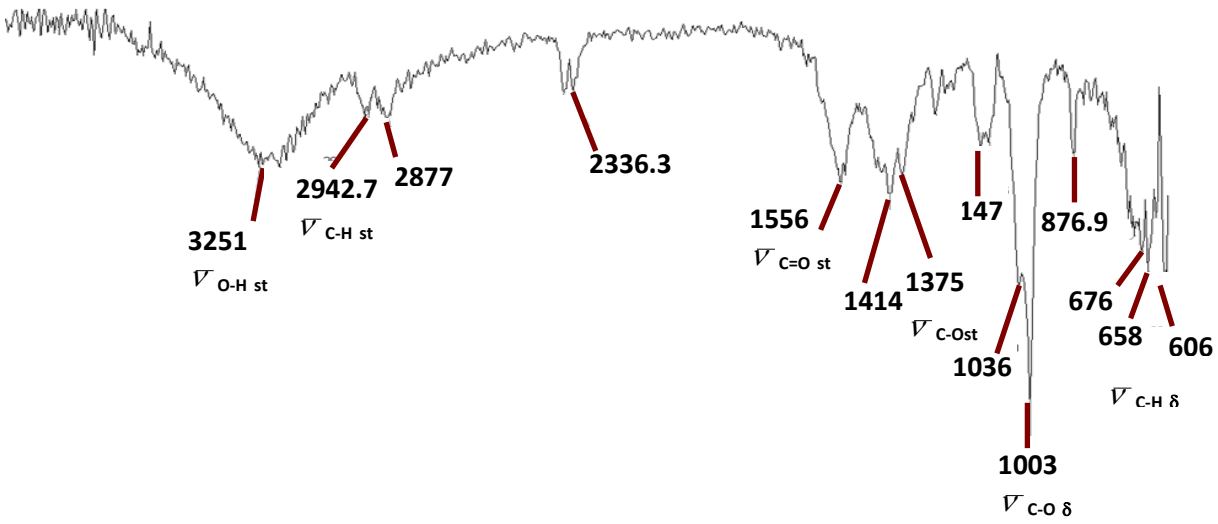


Figura 3.3. Espectro de IR del compuesto **11**. Las unidades de ν son cm^{-1}.

3.2 Caracterización electrónica por UV-Vis

3.2.1 Generalidades

La espectroscopía de UV-Vis es una espectroscopia de absorción electrónica que nos permite observar las transiciones electrónicas que tienen lugar cuando se irradia una molécula con energía electromagnética en la región entre λ = 190 nm y 800 nm. Estas transiciones electrónicas se llevan a cabo generalmente entre los orbitales moleculares σ, π y *n* a los orbitales de anti-enlace σ^* o π^* como se muestra en la Figura 3.4.

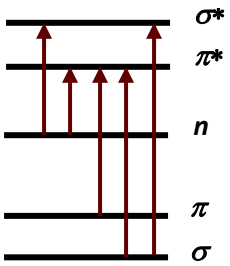


Figura 3.4. Diagrama de niveles energéticos y transiciones electrónicas en la espectroscopia UV-Vis.

En el caso de los compuestos de coordinación también se pueden llevar a cabo transferencias de carga de metal-ligante (TCML) que consisten en la deslocalización de densidad electrónica proveniente de orbitales con mayor carácter del metal a orbitales con mayor carácter del ligante o transferencias de carga ligante-metal (TCLM) que es el caso opuesto.

Un parámetro utilizado para la interpretación de espectros UV-Vis que cuantifica la permitividad de cada transición, es el llamado fuerza del oscilador de intensidad integrada, *f*, que se obtiene mediante la *ec*. 7, siendo *f* = 1 el valor para una

transición completamente permitida y f = 0 para una transición completamente prohibida [Drago, 1992].

$$f\alpha\left|\int_{-\infty}^{+\infty}\psi_{el}\hat{M}\psi_{el}^{ex}dv\right|^2 \qquad \textbf{ec. 7}$$

Donde ψ_{el} y ψ_{el}^{ex} son las funciones de onda electrónicas para el estado electrónico basal y electrónico excitado respectivamente, $\hat{M}$ es el operador del momento dipolar eléctrico y la integral se conoce como *integral del momento de transición* [Drago, 1992]. La probabilidad de que ocurra una transición electrónica está determinada por las reglas de selección para esta espectroscopia: 1) la *regla de la multiplicidad de espín*, que consiste en la conservación de la multiplicidad de espín en el estado basal y en el excitado, es decir, no es posible cambiar la orientación de los espínes electrónicos durante la transición. Esta regla se rompe por los efectos del acoplamiento espín-orbita dando lugar a bandas con valores de absorptividad molar ε_{max} **~** 1 M^{-1} cm^{-1}; 2) la *regla de Laporte o de simetría* que se aplica solamente para moléculas centrosimétricas y establece que solamente están permitidas las transiciones electrónicas entre un estado basal y un estado excitado con simetrías distintas, respecto al centro de inversión, *i*; es decir de un estado $g\rightarrow u$ o $u\rightarrow g$ (*g = gerade; u = ungerade*). Los orbitales *d* y *s* son *g*, mientras que los *p* son *u*. Esta regla se rompe cuando el complejo pierde su centro de simetría debido a distorsiones impuestas por el ambiente o por vibraciones asimétricas, por lo que las transiciones *d-d* son observadas con valores de ε_{max} < 250 M^{-1} cm^{-1} [Shriver-Atkins, 2010; Pavia, 1996]. Finalmente para moléculas no centro-simétricas se establece que 3) las transiciones dependen de la simetría del estado inicial y

final. Para determinar la simetría de estos estados se utiliza la integral del momento de transición que está dada por la *ec.* 8

$$\left|\int \psi_i \hat{M} \psi_f \, d\tau\right|^2 \qquad \textbf{\textit{ec. 8}}$$

Donde Ψ_i y Ψ_f son el estado inicial y final de la transición y $d\tau$ el tiempo de la transición. Si el resultado de la integral de éstos estados y el operador de momento magnético $\hat{M}_x, \hat{M}_y$ o $\hat{M}_z$ es una simetría A_1 la transición es permitida. Si el resultado de todas las integrales es un producto impar, la transición es prohibida.

3.2.2 Resultados y Discusión

Los espectros UV-Vis de los compuestos **1-6** en CH_3CN se muestran en la Figura 3.5. Se dividen estos espectros en dos grupos debido a que las bandas de **5-6** se encuentran desplazadas a menores energías. Además se observa una banda adicional (señal h) en **5** y **6** que se encuentra desplazada en el espectro de **3** (señal j) y que desaparece en los espectros de los demás compuestos.

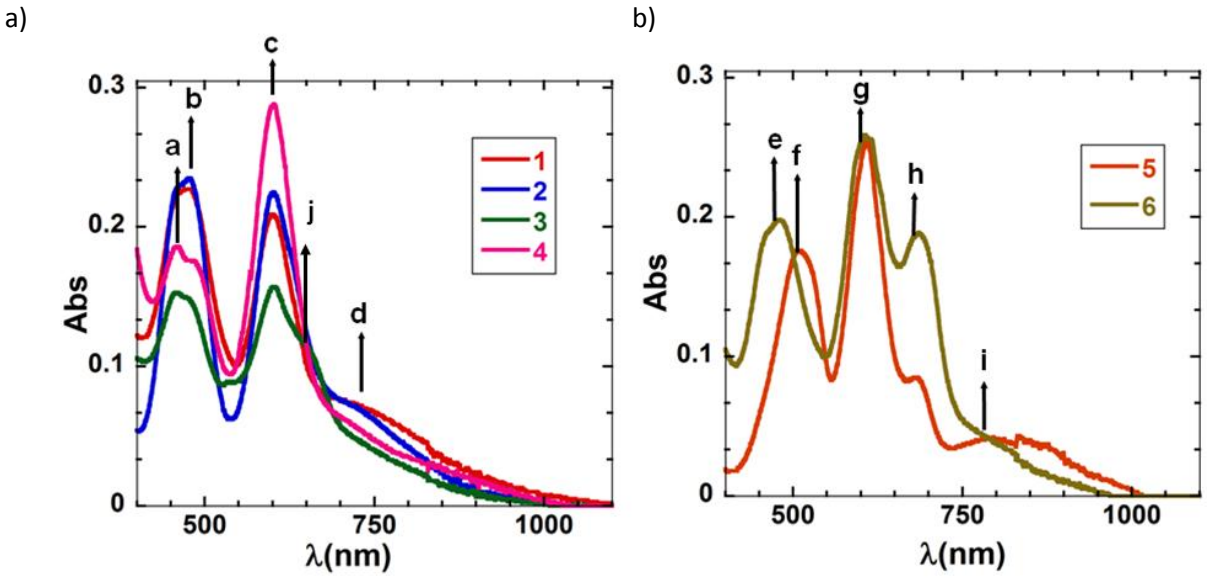


Figura 3.5. Espectros de UV-Vis de los compuestos a) **1-4** y b) **5-6.**

El desplazamiento de las bandas en **5** y **6** puede explicarse con el efecto de la serie espectroquímica, donde los ligantes puente pueden ser clasificados de acuerdo a la energía creciente de las transiciones electrónicas que ocurren cuando estos ligantes están presentes en un complejo [Pavia, 1996]. De acuerdo a la literatura, para **1-6** la serie espectroquímica tiene el siguiente orden:

$$Br^- < Cl^- < OCN^- < OAc^- \sim N_3^-$$

En esta tendencia, las transiciones electrónicas de los ligantes halogenuros, que son de campo débil, ocurren a menores energías, lo que se observa claramente para esta serie de compuestos con azacriptandos. Para los compuestos **1, 2** y **4** la energía de las transiciones es muy cercana lo que indica que el campo ligante de los puentes OAc^- y N_3^- es muy semejante entre ellos.

Mediante un ajuste con funciones Gaussianas es posible saber el número exacto y energía de transiciones contenidas en cada banda (Anexo A5). En la Tabla 3.3 se muestran los valores de las longitudes de onda, energía, absorptividades molares calculadas mediante la ley de Lambert-Beer y las fuerzas del oscilador para cada transición [Drago, 1992].

Tabla 3.3. Longitud de onda: λ (nm), energía: E(cm^{-1}), absorptividad molar: ε($Lmol^{-1}cm^{-1}$) y constante de fuerza del oscilador para las transiciones electrónicas *f* (M^{-1}; *f* x 10^{12}) de **1-6.**

	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**
λ / *E*	461 / 21 692	460 / 21 739	466 / 21 459	460 / 21 739	-	-
ε / *f*	146.9 / 6.1	259.4 / 7.4	231.9 / 8.4	187.4 / 4.3	-	-
λ / *E*	475 / 21 053	476.5 / 20 986	466 / 21459	486 / 20 576	509 / 19 646	479.5 / 20 855
ε / *f*	148.9 / 6.9	267.5 / 8.4	224.4 / 9.8	181.4 / 5.8	112.1 / 4.9	132.6 / 4.5
λ / *E*	597.5 / 16 736	602 / 16 611	601.5 / 16 625	599.6 / 16 6178	609 / 16 420	606 / 16 502
ε / *f*	136.4 / 6.2	256.4 / 8.0	234.8 / 9.2	290.2 / 9.1	161.7 / 4.8	173.4 / 4.4
λ / *E*	-	-	656 / 15 244	-	683 / 14 641	685 / 14 598
ε / *f*	-	-	173.5 / 2.0		54.1 / 1.9	126.5 / 3.5
λ / *E*	700 / 14 286	705 / 14 184	658 / 15 198	708 / 14 124	796 / 12 563	844 / 11 848
ε / *f*	48.9 / 7.5	95.6 / 9.4	82.3 / 1.0	54.1 / 1.9	26.7 / 3.7	16.0 / 1.1

Por otra parte, el ion Co^{2+} (d^7) posee un estado basal ^4F como ion libre y en un campo ligante de simetría BPT perfecta los niveles energéticos se desdoblan de acuerdo al diagrama mostrado en la Figura 3.6. De acuerdo a esta Figura en estos compuestos se esperan tres bandas en la región visible con energías calculadas alrededor de 13 000 cm^{-1}, 18 000 cm^{-1} y 21 000 cm^{-1} (~ 770 nm, 550 nm y 475 nm), así como un hombro alrededor de 10 000 cm^{-1} (1000 nm). Estas bandas son

asignadas de acuerdo a la literatura como transiciones $^4A'_2(^4F)\rightarrow{}^4E'(^4F)$, $^4A'_2(^4F)\rightarrow{}^4E''(^4P)$, $^4A'_2(^4F)\rightarrow{}^4A_2'(^4P)$ y $^4A'_2(^4F)\rightarrow{}^2E'(^2G)$ respectivamente [Sakiyama-Hossain, 2002; Harding *et al*, 1995; Suh *et al*, 1997].

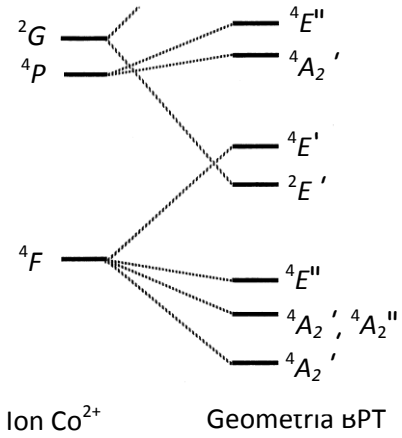


Figura 3.6. Diagrama de niveles energéticos para el ion Co^{2+} en geometrías BPT [Sakiyama-Hossain, 2002].

En los compuestos **5** y **6,** que tienen geometrías muy cercanas a la BPT perfecta de acuerdo a sus factores τ, todas las transiciones mencionadas anteriormente se observan, aunque desplazadas a mayores energías con respecto a las calculadas. Para los demás compuestos la distorsión de la geometría BPT causa desplazamientos de la transición $^4A'_2(^4F)\rightarrow{}^4E'(^4F)$ (señal j), que se observa a muy alta energía en **3**, mientras que para **1-2** y **4** desparece al mismo tiempo que se observa la aparición de una transición alrededor de 460 nm (señal a). Por otra parte, los valores de *f* son muy bajos para todas las transiciones, indicando que son prohibidas; mientras que los valores de ε identifican a las bandas *a-c*, *d-h* y *j* como transiciones prohibidas por Laporte y a las bandas *i* y *d* como prohibidas por simetría [Shriver- Atkins, 2010]. Lo anterior concuerda con lo reportado en la literatura y corrobora la identidad de cada transición.

Sakiyama *et al* [Sakiyama *et al*, 2002] mostraron que la distorsión de la simetría D_{3h} a la simetría C_{2V} o C_1 lleva a la remoción de la degeneración de los niveles e' y e" creando un nivel pseudo-degenerado (Figura 3.7). Este nuevo nivel pseudo-degenerado es análogo al nivel T_{2g} encontrado en una geometría O_h.

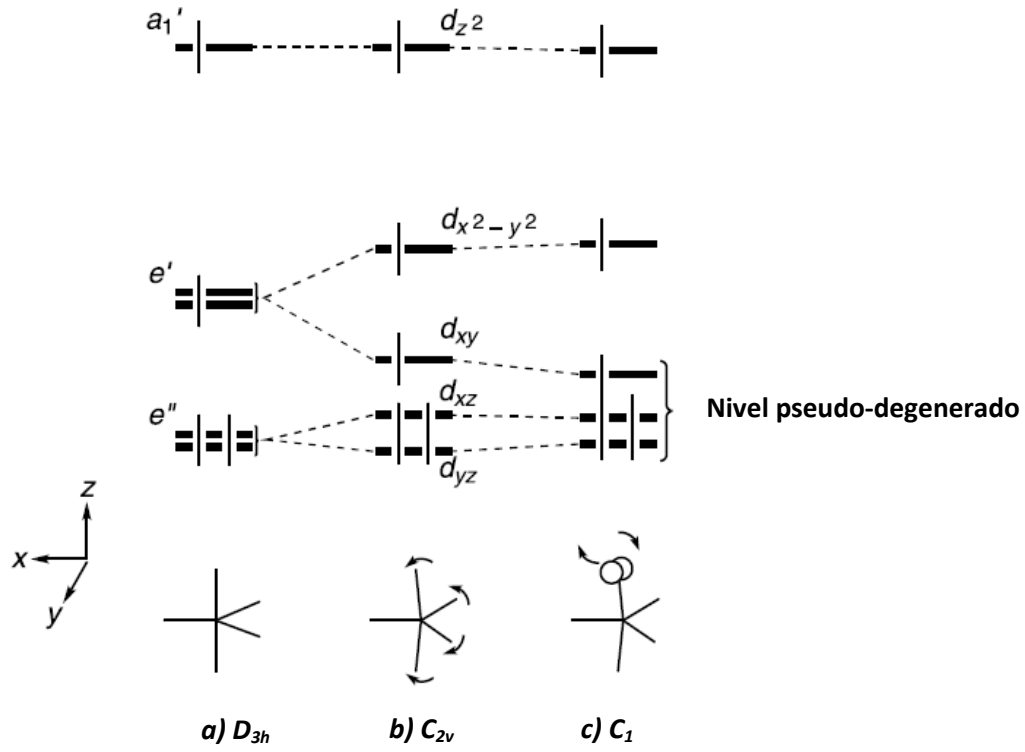


Figura 3.7. Diagramas de Niveles Energéticos para simetrías a) D_{3h}, b) C_{2V} y c) C_1**.**

Con la información de la Tabla 3.3 se elaboran diagramas de OM para **1-6** que se muestran en la Figura 3.8. Los diagramas de **1-4** muestran el rompimiento de la degeneración de los orbitales dx^2-y^2 y dxy (E') debido a la distorsión de la geometría BPT. Para los compuestos **3**, **5** y **6** se observa la formación de un nivel pseudo-degenerado con los orbitales dx^2-y^2, dxy y dxz como había sido propuesto por Sakiyama *et al* [Sakiyama *et al*, 2002]. Esto introduce una considerable contribución

del acoplamiento espín-órbita, lo que es más evidente en la caracterización magnética que se discutirá más adelante.

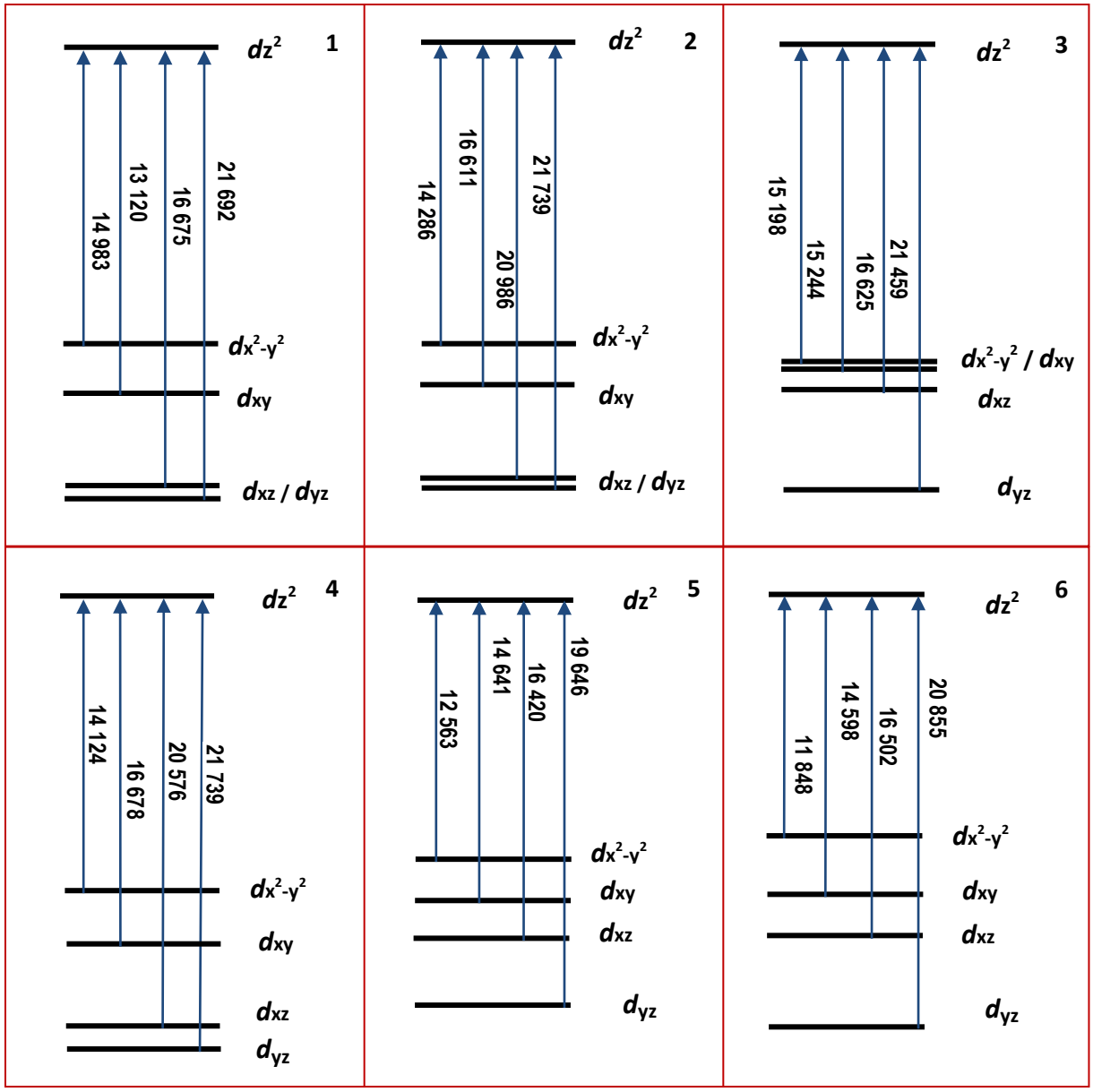


Figura 3.8. Diagramas de Orbitales Moleculares de **1-6.**

Como se mencionó anteriormente, los compuestos **7-10** son insolubles en los disolventes comunes de laboratorio, por lo cual se hizo un análisis de RD para caracterizarlos electrónicamente. La RD se produce cuando un haz de radiación

choca con la superficie de un polvo y consiste en una reflexión especular en cada superficie plana. Al haber muchas superficies y encontrarse aleatoriamente orientadas la radiación se refleja en todas direcciones de modo que la intensidad de la radiación reflejada es independiente del ángulo de visión. La radiación utilizada para la RD se encuentra en la región UV-Vis, por lo que estas espectroscopías son análogas y se utiliza RD para muestras en estado sólido. Los espectros de RD para los compuestos **7-10** se muestran en la Figura 3.9.

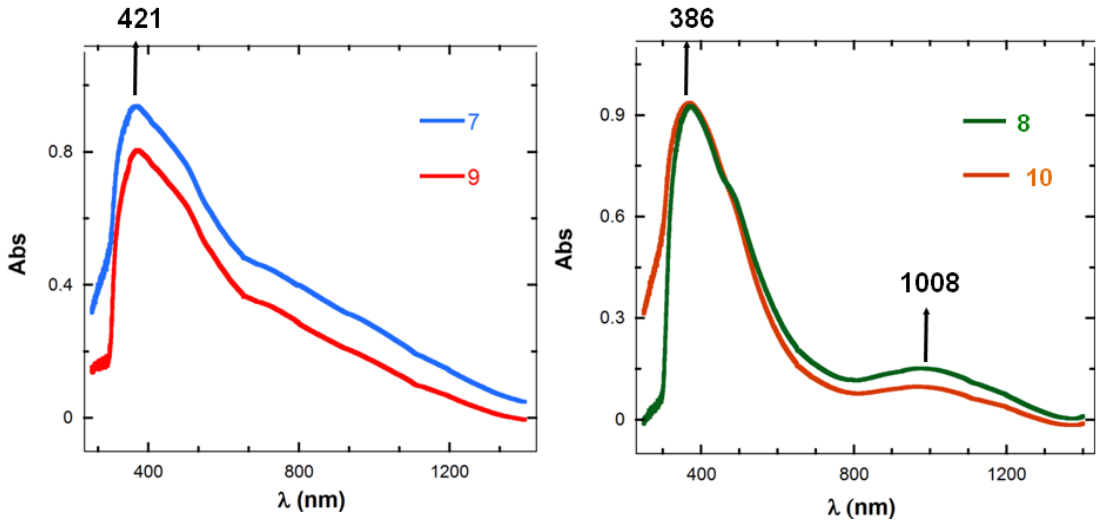


Figura 3.9. Espectros de RD de los compuestos a) **7 y 9** y b) **8 y 10.**

Los espectros obtenidos contienen bandas muy anchas, lo que se puede explicar con el principio de incertidumbre de Heisenberg (*ec. 6*) mencionado en la discusión de IR. Las bandas anchas observadas en los espectros de **7-10** nos permiten concluir que los mecanismos de relajación electrónica son muy eficientes (ec. 5).

Las bandas con máximos alrededor de 421 nm para los compuestos **7** y **9**, así como las bandas alrededor de 386 nm para los compuestos **8** y **10** se asignan a transiciones de transferencia de carga metal-ligante (TCML) debido a que los

espectros de RD de los ligantes polioles y los de los puentes no presentan transiciones en la zona de 250 a 1200 nm. Por otra parte Subramanian *et al* [Subramanian *et al*, 2011], reportan espectros de RD muy semejantes a los de la Figura 3.9 para compuestos de tipo óxido conteniendo grandes cantidades de Fe^{3+}, donde las transiciones en la región del UV cercano se asignan a transferencias de carga $Fe^{3+} \rightarrow O$. Las bandas alrededor de 850 nm y 1100 nm para los compuestos **8** y **10** se pueden asignar de acuerdo a la literatura a transiciones *d-d* de compuestos con estructuras hexacoordinadas [Subramanian *et al*, 2011].

Un ajuste con funciones Gaussianas de los espectros obtenidos para **8** y **10** nos permite conocer el número exacto de transiciones en cada banda y elaborar los diagramas de OM mostrados en la Figura 3.10, donde las transiciones *d-d* se encuentran en color naranja, las transiciones de transferencia de carga metal-ligante en color rojo y las transferencias de carga ligante-metal en color azul.

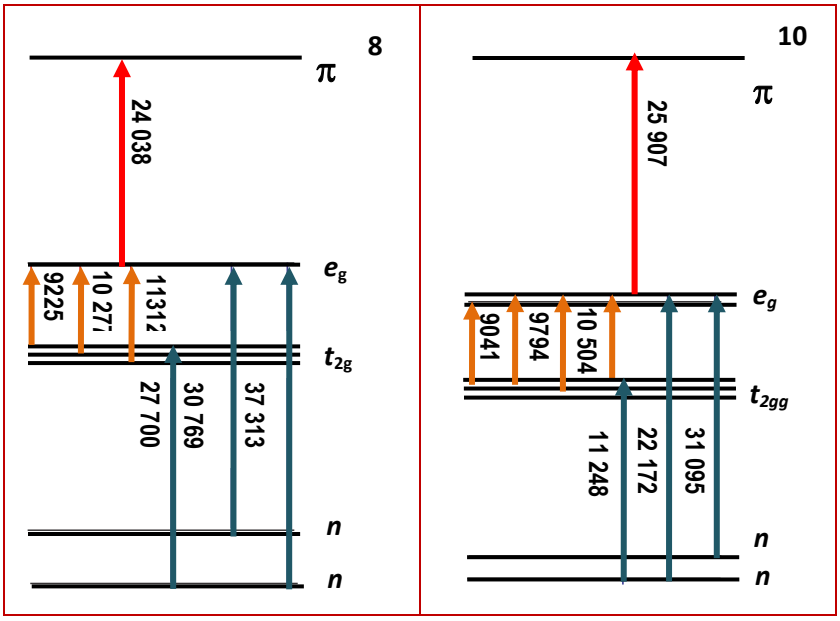


Figura 3.10. Diagramas de OM para los compuestos **7** y **9**.

En estos diagramas se puede observar que los compuestos tienen muy poca distorsión de la geometría octaédrica ideal y son característicos de compuestos sólidos con altas concentraciones de metal, donde las distancias Fe-Fe son muy cortas y los orbitales *d* forman bandas *d*, por lo que de acuerdo con la teoría de bandas las transiciones *d-d* se vuelven permitidas. Lo anterior se refleja en los considerables valores de absorbancia de las transiciones, los cuales son atípicos de bandas *d-d* [Subramanian *et al*, 2011].

Los espectros de los compuestos **7** y **9**, son muy anchos y no es posible ajustarlos con funciones Gaussianas para realizar los diagramas de OM, por lo que se hacen diluciones en sólido tomando como matriz a **L2** para disminuir las interacciones intermoleculares; sin embargo, solamente se observa un decremento gradual de la absorbancia de las transiciones.

Como conclusiones parciales, por espectroscopía de UV-Vis es posible identificar el grado de distorsión de la geometría de BPT en los compuestos **1-6** complementando así la información estructural, asignar las transiciones electrónicas y construir diagramas de OM para cada compuesto. Por RD, es posible concluir que **7-10** contienen una gran cantidad de centros metálicos con una geometría octaédrica muy cercana a la ideal y con distancias intermetálicas muy cortas. Los mecanismos de relajación electrónica en estos compuestos son muy eficientes, lo cual se refleja en bandas anchas en los espectros.

Capítulo 4

4.1 Caracterización magnética por RPE

4.1.1 Generalidades

La resonancia paramagnética electrónica (RPE) es una espectroscopía de absorción electrónica que se utiliza en compuestos que contienen al menos un electrón desapareado (radicales libres o iones metálicos). La RPE nos permite observar las transiciones de los momentos magnéticos electrónicos, así como la interacción entre ellos mediante dos procesos: *i*) en el primero se aplica un campo magnético sobre el compuesto provocando el desdoblamiento de los diferentes niveles magnéticos debido a la interacción del momento magnético de espín electrónico con el campo magnético aplicado, el llamado efecto Zeeman y *ii*) en el segundo proceso de forma perpendicular al campo magnético se aplica radiación de microondas para provocar transiciones de los momentos magnéticos del estado de menor energía al estado de mayor energía como se muestra en la Figura 4.1 para un sistema con $S = 1/2$.

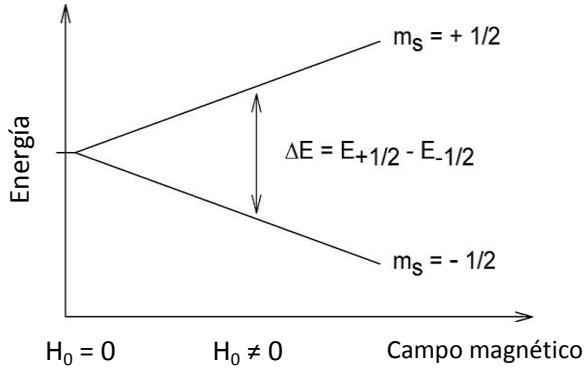


Figura 4.1. Diagrama de energía *vs H* para una molécula con $S = ½$ [Drago, 1992]

La interpretación completa de un espectro de RPE se hace con base en un Hamiltoniano efectivo de espín (ecuación 9), el cual contiene los términos que contribuyen a la energía total del sistema [Drago, 1992] y puede escribirse como:

$$\hat{H} = g\beta HS + \lambda L \cdot S + AI \cdot S - JS_1 \cdot S_2 + DS_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2) - g\beta g_N \beta_N \left[\frac{I \cdot S}{r^3} - \frac{3(I \cdot r)(S \cdot r)}{r^5} \right] + \frac{e^2 Q}{2I(2I-1)} \left[\frac{I(I+1)}{r^3} - \frac{3(r \cdot I)^2}{r^5} \right] \qquad \textit{ec. 9}$$

En este Hamiltoniano se encuentran los siguientes términos:

$H = g\beta HS$	Zeeman electrónico
$H = \lambda L \cdot S$	Acoplamiento espín-órbita que se refleja en el valor de *g*
$H = AI \cdot S$	Interacción del espín electrónico con el espín nuclear (interacción hiperfina).
$H = -JS_1 \cdot S_2$	Interacción espín-espín electrónica
$H = DS_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2)$	Contribuciones a campo cero axial (*D*) y rómbica (*E*) provocadas por interacciones dipolares inter-electrónicas
$H = -g\beta g_N \beta_N \left[\frac{I \cdot S}{r^3} - \frac{3(I \cdot r)(S \cdot r)}{r^5} \right]$	Interacción dipolar
$H = \frac{e^2 Q}{2I(2I-1)} \left[\frac{I(I+1)}{r^3} - \frac{3(r \cdot I)^2}{r^5} \right]$	Contribución cuadrupolar nuclear que se genera en sistemas con un $I \geq 1$.

El grupo de niveles de menor energía, es decir los niveles entre los cuales las transiciones de microondas son inducidas, dependen de forma complicada del ion

particular de cada compuesto, de la simetría y fuerza del campo cristalino, del acoplamiento espín-órbita y de otros efectos como la interacción hiperfina o la anisotropía del sistema. Entonces, el orden de la contribución de cada término al Hamiltoniano total varía en función de la estructura magnética de cada compuesto como se verá en la discusión de los espectros de **1-10**.

Por otra parte, la distribución de los electrones entre el estado basal y excitado está dado por la distribución de poblaciones de Boltzmann que depende directamente de $h\nu$, donde ν es la frecuencia de microondas utilizada. Esta frecuencia puede ser variada en un experimento de RPE, aunque generalmente se utiliza la banda-X que corresponde a una frecuencia de 9.7 GHz cuando un campo de 3400 G es empleado. De acuerdo a la frecuencia y al campo magnético *H* utilizados en el experimento, la diferencia de energía entre el estado basal y el excitado varía mediante la relación $\Delta E = g\mu_\beta H$, que corresponde a la condición de resonancia, donde *g* es conocido como el factor de Landé y tiene un valor de 2.0023 para el electrón libre y μ_B es el magnetón de Bohr, que tiene un valor de 9.27×10^{-24} J·T^{-1} [Assenheim, 1996].

Las reglas de selección para esta espectroscopía indican que las transiciones del espín electrónico son permitidas cuando se cumple que $\Delta M_S = \pm 1$ y $\Delta M_I = 0$, donde *S* es el espín electrónico e *I* el espín nuclear, por lo que el número de líneas observadas en el espectro de RPE está dado por la proyección del momento magnético nuclear *I* sobre el vector del campo magnético. En general, cuando un espectro de absorción se desdobla por *n* núcleos equivalentes de espín nuclear *I*, el número de líneas observadas está dado por la regla $2nI+1$ y estas orientaciones dan lugar a el mismo número de estados de energía electrónica [Drago, 1992].

4.1.2 Resultados y Discusión

Un teorema de gran importancia para discutir los espectros de sistemas con más de un electrón despareado como lo son los compuestos **1-6**, es la regla de Kramers, que establece que si hay un número impar de electrones en el sistema, ningún campo magnético puede remover la degeneración de los estados de menor energía. Esto significa que debe existir por lo menos un doblete en el estado de mínima energía, el cuales es llamado doblete de Kramers. Por el contrario, en caso de sistemas con un número par de electrones, el número cuántico m_J toma los valores 0, ±1, ±2…±J, como se muestra en la Figura 4.2 para un sistema con S = 2 [Drago, 1992; McCusker, 1998; Assenheim, 1996].

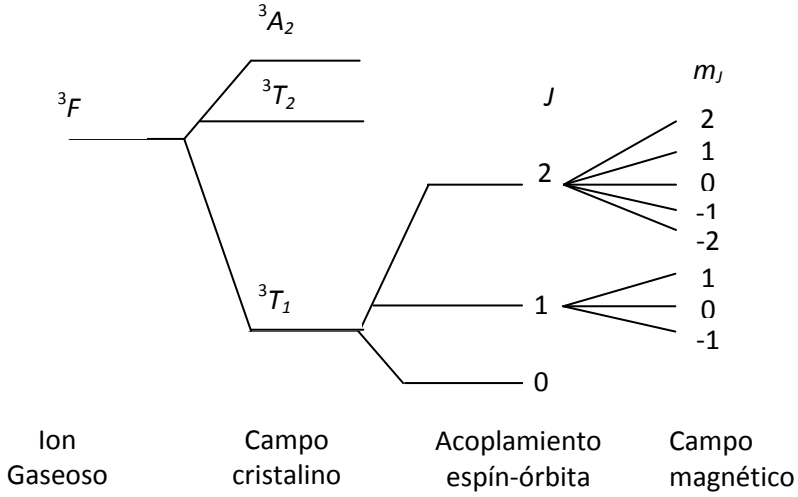


Figura 4.2. Diagrama de niveles magnéticos para el ion V^{3+} en un complejo octaédrico [Drago, 1992].

En sistemas con espines enteros los niveles singuletes se encuentran separados por brechas de energía demasiado grandes, de forma que una transición de RPE no se puede observar con la energía en la región de microondas. Por esta razón la espectroscopía de RPE ha sido empleada principalmente en compuestos con

espínes fraccionarios, aunque en la literatura se encuentran numerosos ejemplos de compuestos con espínes enteros donde la espectroscopía de RPE de alta frecuencia (ν > 90 GHz; H = 15 T) ha sido útil para determinar el ambiente estructural y electrónico de compuestos de interés biológico [Telser *et al*, 1998].

Los espectros de los experimentos de RPE a temperatura ambiente de **1-6** en polvo policristalino no muestran señal, lo que es consistente con la regla de Kramers, ya que se observa la interacción de dos iones de Co^{2+} con S = 3/2, dando lugar a un espín total entero, que puede ser de 0, 1, 2 o 3; sin embargo, experimentos a 77 K en disoluciones de **1-6** en CH_3CN permiten observar espectros con señales muy anchas que se muestran en la Figura 4.3.

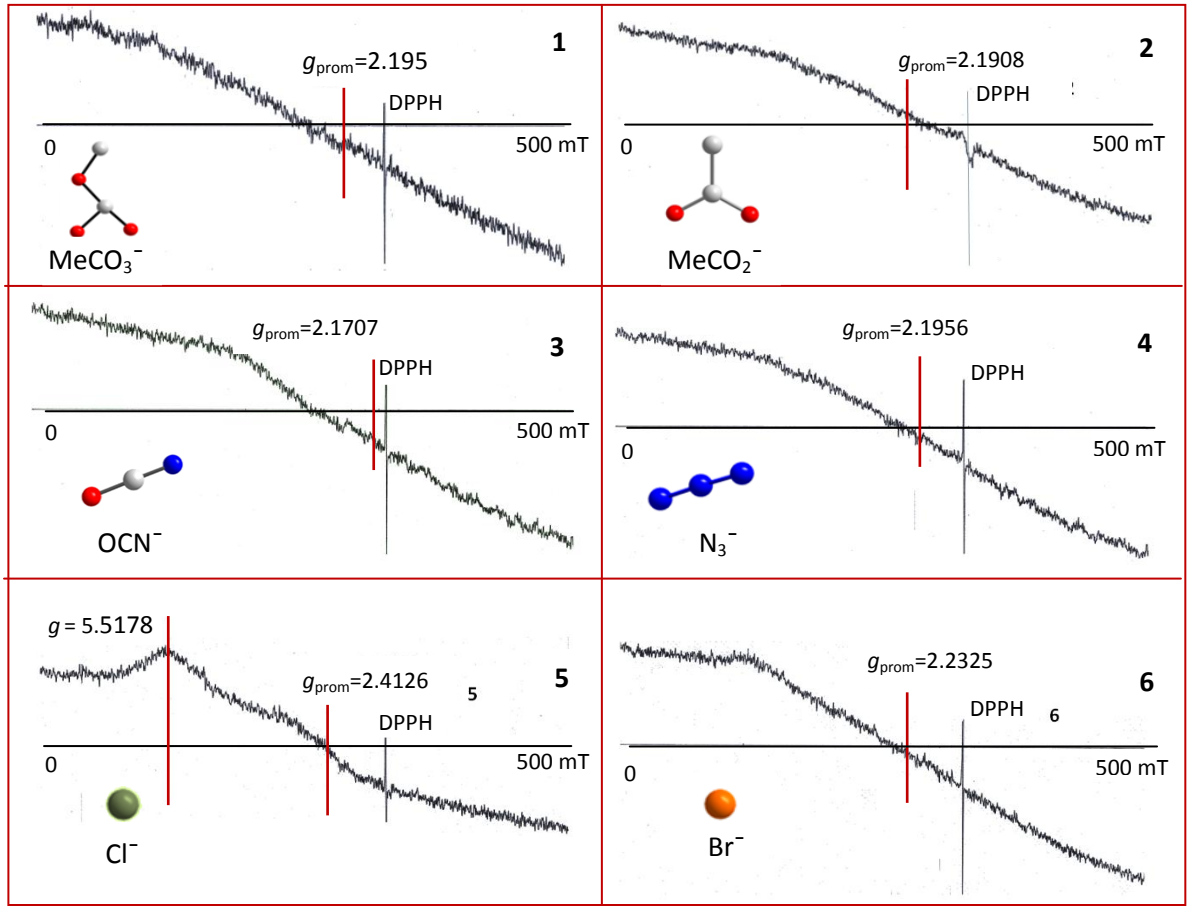


Figura 4.3. Espectros de EPR de los compuestos **1-6** en CH_3CN a 77 K.

En ningún espectro se observa interacción hiperfina y se observan valores de *g* promedio **~** de 2.2. Estos valores difieren del valor para el electrón libre (*g* **=** 2.0023), indicando la contribución del acoplamiento espín-órbita, que es esperado para compuestos de Co^{2+} con S = 3/2 en una geometría de BPT [Boca *et al*, 2004]. Cabe señalar que los espectros de los compuestos **5** y **6** presentan también una señal con un valor de *g* **~** 5.5. Mediante cálculos computacionales basados en las estructuras de rayos-X de **1-6** fue posible calcular el tensor *g* a través de ecuaciones Kohn-Sham, que incluyen acoplamiento espín-órbita y correcciones diamagnéticas *[Yamaguchi et al, 1986; Soda et al, 2000; Neese, 2004].* Una comparación de los valores de *g* encontrados mediante estos cálculos con los valores experimentales se muestra en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Valores de *g* experimentales y *g* computacionales para **1-6.**

	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**
g_{exp}	2.17	2.19	2.17	2.20	2.41	2.23
g_{comp}	2.21	2.26	2.21	2.25	2.19	2.17

Para todos los compuestos además de la contribución del acoplamiento espín-orbita se esperan las contribuciones de la estructura hiperfina e interacciones del momento cuadrupolar del ^{59}Co (*I* = 7/2), aunque éstas no se observan debido a que la interacción espín-espín electrónica es la interacción dominante.

De acuerdo con la discusión estructural (cap. 2.3), la discusión electrónica (cap. 3.22) y la discusión magnética que se presentará más adelante los compuestos **5** y **6** que tienen geometrías de BPT muy cercanas a la ideal tienen no presentan una contribución del acoplamiento espín-órbita significativa (Figura 3.7), por lo que el Hamiltoniano propuesto para estos sistemas se encuentra en la ecuación 10.

$$\hat{H} = -JS1 \cdot S2 + g\beta g_N \beta_N \left[\frac{S \cdot I}{r^3} - \frac{3(S \cdot r)(I \cdot r)}{r^5} \right] + gBH\hat{\hat{S}}_z \; AI \cdot S - g^2\beta^2 \left[\frac{\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2}{r^3} - \frac{3(\hat{S}_1 \cdot \vec{r})(\hat{S}_2 \cdot \vec{r})}{r^5} \right] + Q\left[\hat{I}^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right] \qquad \textit{ec. 10}$$

De acuerdo con este Hamiltoniano la mayor contribución energética proviene de la interacción de intercambio espín-espín electrónico que da un espín total entero como ya se había mencionado. El ancho de las señales en los espectros indican se las contribuciones de la interacción dipolar son muy fuertes, posteriormente se encuentran las contribuciones del efecto Zeeman, la interacción hiperfina, las interacciones inter-electrónicas y la interacción del momento cuadrupolar nuclear.

Para los compuestos **1-4** hay un rompimiento de la degeneración de los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{xy} (E') debido a la distorsión de la geometría BPT, por lo que se genera un nivel pseudo-degenerado con los orbitales $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} y d_{xz} [Sakiyama *et al*, 2002]. Esto introduce una considerable contribución del acoplamiento espín-órbita y por lo tanto magneto anisotropía, por lo que el Hamiltoniano propuesto para estos sistemas se encuentra en la ecuación 11.

$$\hat{H} = -JS1 \cdot S2 + \lambda L \cdot S + DS_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2) + g\beta g_N \beta_N \left[\frac{S \cdot I}{r^3} - \frac{3(S \cdot r)(I \cdot r)}{r^5} \right] + gBH\hat{\hat{S}}_z + AI \cdot S - g^2\beta^2 \left[\frac{\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2}{r^3} - \frac{3(\hat{S}_1 \cdot \vec{r})(\hat{S}_2 \cdot \vec{r})}{r^5} \right] + + Q\left[\hat{I}^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right] \qquad \textit{ec. 11}$$

Por otra parte, los espectros de RPE en polvo de **7-10** obtenidos a 300 K y 77 K se muestran en la Figura 4.4. En los espectros a 300 K se observan señales muy anchas (Γ= 5000 G) con una señal con $g \sim 2$, lo que ha sido reportado para compuestos octaédricos con iones d^5 de bajo espín (S = 1/2), indicando que los iones Mn^{2+} y Fe^{3+} retienen su estado de oxidación [Drago, 1992].

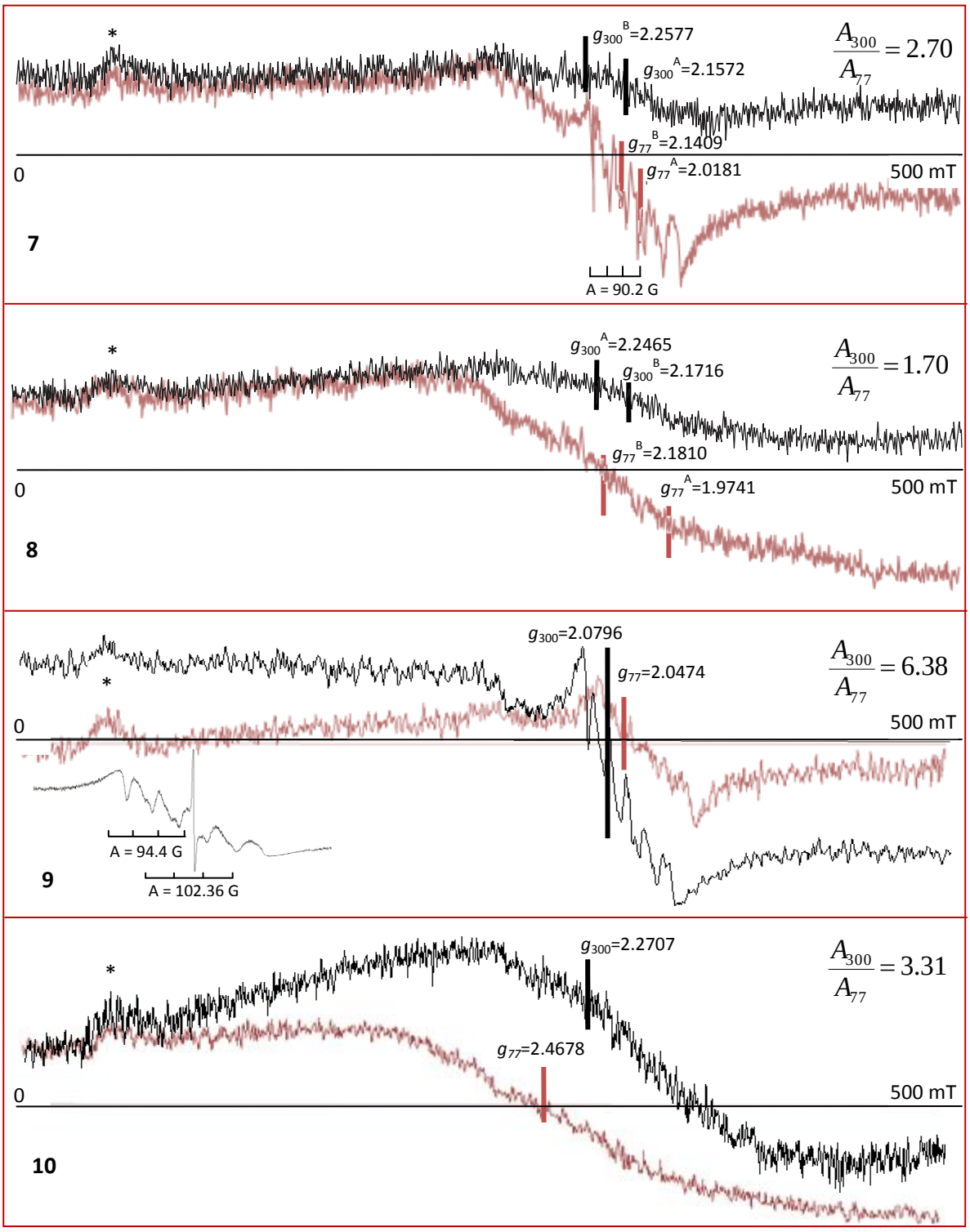


Figura 4.4. Espectros de EPR en polvo de **7-10** a 300 K (señal en negro) y a 77 K (señal en rojo). La señal marcada con * se debe al equipo operando en condiciones extremas.

El estado basal en estos compuestos es $^2T_2$ y el acoplamiento espín-orbita desdobla este término en tres dobletes de Kramers muy cercanos; sin embargo, debido al acoplamiento espín-órbita los espectros de RPE pueden ser vistos solo a baja temperatura, lo que se comprueba de forma experimental en este trabajo [Drago, 1992]. El área bajo la curva de los espectros de RPE es proporcional al total de electrones desapareados en la muestra, por lo que el ancho de las señales en los compuestos **7-10** también indica que existe una gran cantidad de iones metálicos en los compuestos, lo que concuerda con la información obtenida por RD. Los espectros a 77 K permiten observar la estructura hiperfina del ^{55}Mn que tiene un espín nuclear I = 5/2; por lo que se observan 2I+1 = 6 número de señales en los espectros de **7** y **9**. Sin embargo se observan dos especies en **7**, es decir dos compuestos con un ambiente magnético diferente incluidos en el mismo compuesto como lo demuestran los dos valores de A = 94.4 G y 102.3 G para **7**; mientras que para **9** solo hay una especie con A = 90.2 G. Estos valores de la constante de acoplamiento hiperfino son muy cercanos al intervalo de 84.27 G a 92.09 G obtenido por Chandra *et al* para compuestos de tipo cúmulo con ligantes polioles e iones metálicos con geometría O_h [Chandra *et al*, 2007]. La relación de áreas a 300 K y 77 K A_{300}/A_{77}, tienen en su mayoría valores menores a 3.89, que es el valor ideal para un compuesto paramagnético, indicando interacciones de intercambio antiferromagnéticas dominantes.

El ancho de las señales en los espectros se interpreta con el principio de incertidumbre de Heisenberg (*ec. 6*), donde como ya se había mencionado una señal ancha se relaciona con un mecanismo de relajación electrónica eficiente. Estos mecanismos se dividen en dos tipos a) el mecanismo *espín-espín* que consiste en una comunicación de los iones paramagnéticos vecinos. Esta comunicación varía de acuerdo a la relación $(1/r^3)(1\text{-}3\text{Cos}^2\theta)$, donde r es la distancia entre los iones, por

lo que disoluciones magnéticas pueden reducir este efecto y b) el mecanismo *espín-red* que consiste en un intercambio de energía de los iones paramagnéticos con la red formada por moléculas vecinas [Drago, 1992; Miller *et al,* 2011, Assenheim, 1996]. En la mayoría de los compuestos los mecanismos de relajación del espín electrónico son muy rápidos y su efecto se reduce cuando se disminuye la temperatura, por lo que la formación de vidrios a 77 K utilizando N_2 líquido es útil en la resolución de espectros con señales anchas [Mabbs, 1994]. Sin embargo, debido a la insolubilidad de estos compuestos no es posible hacer diluciones en líquido y se hacen diluciones con sólido. Los espectros de estas diluciones muestran una disminución de la señal con el decremento de la concentración del compuesto. Por todo lo anterior el Hamiltoniano propuesto para **7-10** es el siguiente:

$$\hat{H} = -g\beta g_N \beta_N \left[\frac{S \cdot I}{r^3} - \frac{3(S \cdot r)(I \cdot r)}{r^5} \right] + A\hat{I} \cdot \hat{S} - J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 + gBH\hat{\hat{S}}_z + D\hat{S}_z^2 + E(\hat{S}_z^2 - \hat{S}_y^2) + g^2\beta^2 \left[\frac{\hat{S}_1\hat{S}_2}{r^3} - \frac{3(\hat{S}_1 \cdot r)(\hat{S}_2 \cdot r)}{r^5} \right] \qquad \textit{ec. 12}$$

Donde la mayor contribución al Hamilotiano proviene del acoplamiento hiperfino que se observa en **7** y **9**. Debido al ancho de las señales en los espectros, la siguiente contribución está dada por la interacción dipolar y posteriormente se encuentran las interacciones de intercambio electrónico, Zeeman electrónico, los desdoblamientos a campo cero axiales y rómbicos y las interacciones inter-electrónicas. El término de interacción hiperfina desaparece en el caso de los compuestos de ^{56}Fe (I = 0) y a temperatura ambiente este término es pequeño para los compuestos de Mn, como lo indican los espectros ya que no se observa estructura hiperfina.

Como conclusiones parciales, por espectroscopía de RPE se confirma el estado de espín total entero para los compuestos dinucleares **1-6.** Los espectros a 77 K tienen valores de *g* promedio que concuerdan con los valores obtenidos teóricamente y se proponen dos Hamiltonianos que describen la energía del sistema de acuerdo a la distorsión de la geometría de BPT. Las señales de los espectros de **7-10** son muy anchas, indicando una gran cantidad de centros metálicos y una fuerte interacción dipolar en los compuestos, así como mecanismos de relajación electrónica muy eficientes. Los valores del acoplamiento hiperfino *A* en **7** y **9** sugieren que son compuestos de tipo cúmulo y un Hamiltoniano que describe la energía del sistema es propuesto.

4.2 Caracterización magnética por estudios de *M vs H y M vs T*

4.2.1 Generalidades

El concepto de momento magnético se puede explicar considerando una barra de longitud l con polos p y $-p$ colocada dentro de un campo magnético uniforme $\vec{H}$. El acoplamiento de las fuerzas magnéticas dará lugar a un torque que depende del ángulo entre $\vec{H}$ y la dirección de la magnetización de la barra. Este sistema es llamado dipolo magnético o momento magnético. Alternativamente, un momento magnético puede ser generado cuando una corriente eléctrica que se encuentra circulando en un área de dimensión *A* [Stefanita, 2012]. En los átomos, los dipolos magnéticos son generados por los espínes electrónicos, $\vec{S}$ y nucleares, $\vec{I}$; sin embargo, el momento magnético de un electrón (μ) es 10^3 veces más grande que el de un protón, por lo que el momento magnético total μ_J resulta de la sumatoria del momento angular orbital, $\vec{\mu_L}$ y del momento angular de espín electrónico $\vec{\mu_s}$.

La magnetización $\vec{M}$ de un compuesto se define como la sumatoria de los momentos magnéticos por unidad de volumen [Lalena *et al*, 2010]. $\vec{M}$ es proporcional a la fuerza del campo aplicado $\vec{H}$. Asumiendo un sistema isotrópico, es decir, donde la magnitud de $\vec{M}$ es la misma independientemente de la dirección de la medición, $\vec{H}$ y $\vec{M}$ son coincidentes, de modo que podemos manejar cantidades escalares y efectuar una división entre *M* y *H* donde la susceptibilidad magnética χ es una constante de proporcionalidad, definida en la ecuación 13.

$$\chi = \frac{M}{H} \qquad \textit{ec. 13}$$

De manera general, los compuestos cuya *M* es independiente de la fuerza de *H* y que se alinean en la dirección de éste, se denominan paramagnéticos y presentan

valores de χ positivos; mientras que los que se alinean en dirección opuesta a *H* se denominan diamagnéticos y presentan valores de χ negativos. Los compuestos cuya magnetización es dependiente de la fuerza de *H* y que se ordenan de forma paralela se denominan ferromagnéticos y los que se ordenan de forma antiparalela se denominan antiferromagnéticos [Lalena *et al*, 2010]. Por esta razón, la identificación del comportamiento magnético de un compuesto puede hacerse a través de las curvas de *M vs T* y *M vs H*; sin embargo, las curvas de χ *vs T* o χT *vs T* son comúnmente usadas ya que muestran con más claridad el comportamiento magnético y la temperatura de Néel o de Curie, que son las temperaturas a las cuales se comienzan a observar los comportamientos *AF* o *F* respectivamente, como se muestra en la Figura 4.5 [Drago, 1992].

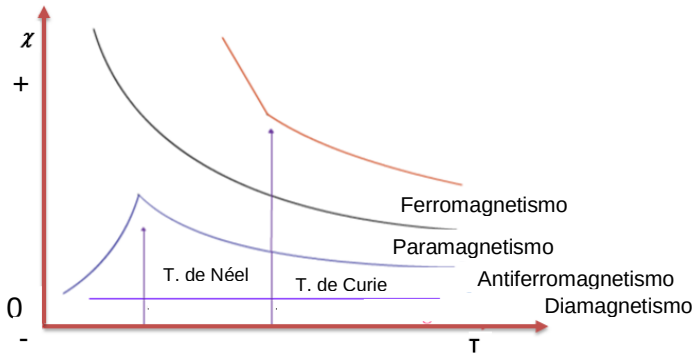


Figura 4.5. Tipos de comportamiento magnéticos en curvas de χ *vs T*.

La magnetización molar macroscópica es obtenida sumando las magnetizaciones microscópicas promediadas de acuerdo a la distribución de poblaciones de Boltzmann, lo cual lleva a la ecuación de van Vleck mostrada en la ecuación 14.

$$\chi_M = \frac{N\sum_n (E_n^{1(2)}/kT - 2E_n^{(2)})\exp(-E_n^0/kT)}{\sum_n \exp(-E_n^{(0)}/kT)} \qquad \textit{ec. 14}$$

Donde *k* es la constante de Boltzmann y $E_n^{(1)}$ y $E_n^{(2)}$ se calculan usando la teoría de perturbaciones [Kahn, 1993]. De acuerdo a las características de cada sistema, se derivan funciones de χ diferentes con las cuales se ajustan las curvas experimentales. El o los valores de la(s) constante(s) de acoplamiento *J*, nos informa acerca del tipo y magnitud de las interacciones de intercambio.

4. 2.2 Resultados y Discusión

Las mediciones de magnetización de **1-6** son hechas en muestras policristalinas con campos magnéticos de corriente directa (*dc*) de 1000 Oe y en un intervalo de temperatura de 1.8-300 K. Las curvas de χT *vs T* de **1-6** se encuentran en la Figura 4.6 y como primera característica se observa que el producto χT disminuye con el decremento de la temperatura. Esto indica un ordenamiento general de tipo *AF* entre los espines desapareados de los dos iones de Co^{2+} [Carlin, 1986]. El decremento es más pronunciado para **5** y **6** indicando interacciones de intercambio *AF* más fuertes.

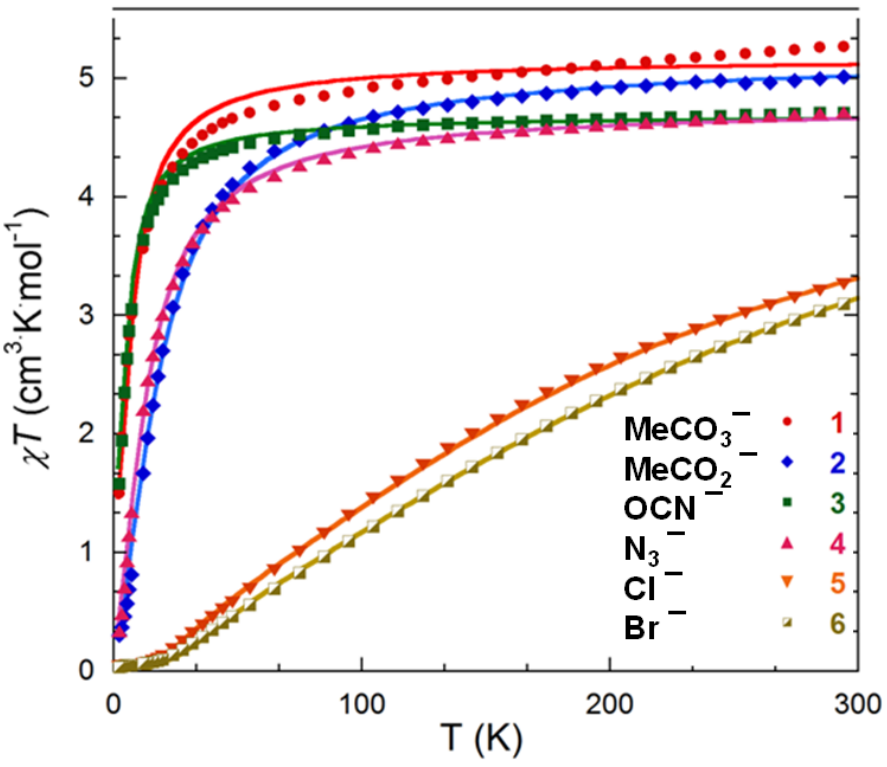


Figura 4.6. Curvas de χT *vs T* para los compuestos **1-6** (símbolos) y ajustes utilizando la función de Bleaney-Bowers modificada para **5-6** y Ginsberg para **1-4** (líneas continuas).

Una forma muy conveniente de reportar datos magnéticos es a través de su momento magnético efectivo (μ_{eff}), el cual se calcula utilizando la ecuación 15 [Carlin, 1986].

$$\mu_{eff} = \sqrt{7.997\chi_M T} = \sqrt{g^2 S(S+1)} \rightarrow \chi T = (\mu_{eff} / 2.828)^2 \qquad \textit{ec. 15}$$

La Tabla 4.2 contiene los datos del producto $\chi_M T$ a temperatura ambiente (300 K) y a la más baja temperatura experimental (2 K), así como datos estructurales y de cálculos teóricos computacionales, experimentales y de ajuste.

Tabla 4.2. Datos estructurales y magnéticos de **1-6.**

	Puente	$\chi T_{300\,K}$ (cm^3Kmol^{-1})	$\chi T_{2\,K}$ (cm^3Kmol^{-1})	μ_{eff} (μ_B)	[a] J (cm^{-1})	[a] g_{zz}	[b] $2J$ (cm^{-1})	g_{zz}	[b] D (cm^{-1})	TIP x 10^{-2} (cm^{-1})	[d] g_{avg}	Distancia R (Å)	Ángulo Φ (°)	Φ/R1 (°/Å)	J_{SE} (cm^{-1})
1	$MeCO_3^-$	5.27	1.20	6.49	-1.02	2.27	-1.47	[c]2.29	2.31	[c]7.0	2.20	5.89	150.86	75.28	-0.21
2	OAc^-	5.01	0.30	6.33	-35.53	2.26	-9.22	[c]2.21	20.31	[c]4.2	2.19	6.03	158.21	81.26	-0.97
3	OCN^-	4.70	1.58	6.13	11.01	2.21	-1.96	[c]2.24	1.40	[c]9.0	2.17	6.33	177.25	89.25	-0.24
4	N_3^-	4.71	0.33	6.14	-67.51	2.25	-6.12	[c]2.20	20.17	[c]3.3	2.20	6.25	176.93	88.99	-0.61
5	Cl^-	3.29	0.04	5.12	-105.82	2.19	-58.02	[b]2.15	-	[b]5.7	2.41	4.89	179.65	75. 99	-4.35
6	Br^-	3.13	0.03	5.00	-169.89	2.17	-71.46	[b]2.19	-	[b]6.3	2.23	4.73	179.06	73.29	-6.79

[a] Datos teóricos [b] Datos de ajuste con ec. 11 [c] Datos de ajuste con ec. 12 [d] Datos Experimentales

El producto χT a 300 K para **1-4** es mayor que 3.76 cm^3Kmol^{-1}, valor calculado para dos iones de Co^{2+} con la formula de solo-espín (S = 3/2, g = 2) mostrada en el ecuación 15. Estos valores son característicos de sistemas de Co^{2+} debido a que el momento angular orbital magnético no se desvanece en estos iones, lo que lleva a contribuciones espín-órbita magnéticas significativas [O´Connor, 1982].

Por otra parte, los valores de μ_{eff} calculados a 300 K para **5** y **6** son 5.12 μ_β y 5.00 μ_β, respectivamente, muy cercanos a 5.20 μ_β, valor esperado para compuestos donde el momento de espín y el momento angular orbital son independientes (μ_{LS} = $[L(L+1)+4S(S+1)]^{1/2}$ donde L = 3 y S = 3/2). Como se había mencionado anteriormente se ha reportado que bajo una simetría D_{3h}, el término basal $^4A_2'$ no tiene momento angular orbital [Sakimaya *et al*, 2010]. Por esta razón el tratamiento de solo-espín es posible para los compuestos **5** y **6**, que tienen una geometría muy cercana a la BPT de acuerdo a sus factores $\tau \sim 1$. El Hamiltoniano de espín isotrópico de Heisenberg $\hat{H} = -2J\vec{S_1}\cdot\vec{S_2}$ con la expresión de susceptibilidad de Bleaney-Bowers [Bleaney-Bowers, 1952] se muestra en la ecuación 16 y describe la interacción de compuestos diméricos donde S_1 = S_2 = 3/2. Esta expresión se usa para ajustar las gráficas de χT *vs T de* **5** y **6**.

.

$$\chi_M = \left[\frac{N\mu_B^2 g^2 S(S+1)}{3k_B T}\right]\left[\frac{2e^{2J/k_BT} + 10e^{6J/k_BT} + 28e^{12J/k_BT}}{1+3e^{2J/k_BT} + 5e^{6J/K_BT} + 7e^{12J/K_BT}}\right] + TIP \qquad \textit{ec. 16}$$

Donde N es el número de Avogadro, μ_B es el magnetón de Bohr, k_B es la constante de Boltzmann y TIP es un término independiente de la temperatura causado por la mezcla del estado basal con estados paramagnéticos excitados de muy baja energía [O´Connor, 1982]. Los ajustes para cada compuesto se muestran en la Figura 4.6 se muestra con una línea continua el ajuste de cada gráfica. Por otra parte los compuestos **1-4** tienen una simetría < D_{3h}, por lo que el rompimiento de la degeneración de los estados $^4E'$ y $^4E''$ llevan a la obtención de un nuevo nivel pseudo-degenerado con los orbitales dx^2-y^2, dxy y dxz como se había mencionado en la discusión electrónica (cap. 3.22). Debido a esto, para el ajuste de las gráficas

de **1-4** se utiliza el modelo desarrollado por Ginsberg *et al* mostrado en la ecuación 17 que incluye el efecto de la anisotropía axial *D* [Ginsberg *et al*, 1972].

$$\chi_M = \frac{2Ng^2\beta^2}{3k_B}\left\{\frac{F_1}{T} + \frac{2}{D}F_2 + \frac{6C_2^2}{3J-\delta}F_3 + \frac{6C_1^2}{3J+\delta}F_4\right\} + TIP \qquad \textbf{ec. 17}$$

Donde una g_{iso} se asume y F_1, F_2, F_3, F_4, C_1, C_2 y δ se definen a continuación:

$$F_1 = \frac{1+e^{4J/kT}+4e^{4J/kT}e^{D/kT}}{2+e^{D/kT}+e^{J/kT}e^{-\delta/kT}+e^{J/kT}e^{\delta/kT}+2e^{4J/kT}+2e^{4J/kT}e^{D/kT}};$$

$$F_2 = \frac{2e^{4J/kT}e^{D/kT}+e^{D/KT}-1-2e^{4J/kT}}{2+e^{D/kT}+e^{J/kT}e^{-\delta/kT}+e^{J/kT}e^{\delta/kT}+2e^{4J/kT}+2e^{4J/kT}e^{D/kT}};$$

$$F_3 = \frac{1+e^{4J/kT}+4e^{4J/kT}e^{D/kT}}{2+e^{D/kT}+e^{J/kT}e^{-\delta/kT}+e^{J/kT}e^{\delta/kT}+2e^{4J/kT}+2e^{4J/kT}e^{D/kT}};$$

$$F_4 = \frac{e^{4J/kT}-e^{J/kT}e^{-\delta/kT}}{2+e^{D/kT}+e^{J/kT}e^{-\delta/kT}+e^{J/kT}e^{\delta/kT}+2e^{4J/kT}+2e^{4J/kT}e^{D/kT}};$$

$$\delta = [(3J+D)^2 - 8JD]^{1/2} \qquad C_1 = \frac{2\sqrt{2}D}{[(9J-D+3\delta)^2+8D^2]^{1/2}} \qquad C_2 = \frac{9J-D+3\delta}{\left[(9J-D+3\delta)^2+8D^2\right]^{1/2}}$$

Los valores de *g* y 2*J* obtenidos mediante estos ajustes se encuentran en la Tabla 4.2. Los valores de *g* para **1-4** indican la contribución del acoplamiento espín-órbita, mientras que los valores de **5-6** pueden ser explicados como el resultado de la mezcla del estado excitado con el momento angular orbital [Titis *et al*, 2013].

Hatfield y Hodgson dedujeron una correlación entre los valores de *J* y los ángulos Φ para compuestos isotrópicos de Cu^{2+} puenteados por iones oxo [Hatfield-Hodgson, 1976]. Para establecer posibles relaciones magneto-estructurales en la

serie de compuestos **1-6** se analizan las gráficas de 2*J vs* los ángulos Φ Co^{2+}-X-Co^{2+} (donde X es el ligante puente) y 2*J vs* las distancias intermetálicas R (Figura 4.7).

En general se observa que a medida que el ángulo Φ se acerca a 180° se obtienen compuestos con un mayor comportamiento *AF*; sin embargo, no es posible establecer una tendencia claramente, mientras que la gráfica de 2*J vs* R muestra una relación inversa de la distancia R con el valor de la constante 2*J*. Esta dependencia puede ser atribuida a la contribución del mecanismo de intercambio directo, que depende de la distancia catión-catión. Para **5** y **6** el mecanismo de superintercambio es considerado el principal camino de comunicación magnética [Cheng *et al*, 2008]. Este mecanismo es un acoplamiento de los momentos magnéticos a través de los orbitales atómicos de aniones intermediarios no-magnéticos que se traslapan con los orbitales del catión [Lalena *et al*, 2010]. Por lo tanto el incremento de la contribución J_{AF} se deriva de la fuerte interacción de superintercambio a través de los orbitales d_z^2-p_z-d_z^2.

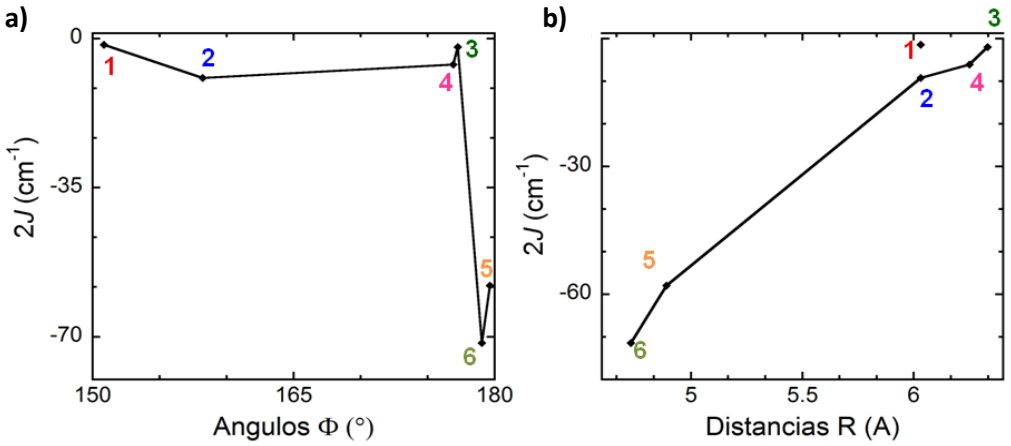


Figura 4.7. Relaciones magneto-estructurales de a) 2*J vs* Φ y b) 2*J vs* R .

Por otra parte, los valores de 2*J* experimentales son más pequeños que los calculados computacionalmente, y en el caso de **3**, muestran comportamientos

magnéticos opuestos. Investigaciones anteriores proponen que la diferencia entre los cálculos teóricos y experimentales se puede atribuir a la existencia de dos contribuciones en la constante de acoplamiento de acuerdo a la ecuación 18

$$J_{TOT} = J_F + J_{AF} \qquad \textit{ec. 18}$$

Donde la contribución ferromagnética es $J_F = 2C$, siendo C la integral de intercambio de orbitales magnéticos y la contribución antiferromagnética es $J_{AF} = -2\Delta S$, donde S es la integral de traslape y Δ es el gap de energía entre los orbitales magnéticos ocupados por los electrones desapareados [Tirado-Guerra, 1998]. Moriya propone que cuando los efectos espín-órbita son incluidos en el Hamiltoniano de la interacción de superintecambio, es posible calcular una aproximación de la contribución del superintercambio anistrópico con la relación $J_{SE} = J(\Delta g/2)$ donde Δg representa la desviación de la relación giromagnética del valor del electrón libre [Moriya, 1960]. Esta relación se calcula para **1-6** (Tabla 4.2) y muestra que el mecanismo de superintercambio contribuye en menor grado cuando los ángulos Φ y las distancias R se vuelven más pequeñas. Con base en la discusión anterior proponemos que en la *ec. 18*, el mecanismo directo favorece la interacción ferromagnética (J_F) y el mecanismo de superintercambio la interacción antiferromagnética (J_{AF}).

Finalmente, otras correlaciones magneto-estructurales se han establecido para compuestos dinucleares de Cu^{2+}, cuando se normalizan los ángulos Φ de las distancias metal-heteroátomo en el ligante puente (R1) [Willet, 1985]. La gráfica $2J$ *vs* Φ/R1 se muestra en el Anexo 6 y se observa un valor máximo de Φ/R1 = 89.25 para **2**, que tiene el menor valor de $2J$. Por debajo de este valor, el incremento de

la constante de acoplamiento antiferromagnética es inversamente proporcional a la relación Φ/R1.

Mediciones de *M vs H* para **1-6** se efectuaron a 3 K y 5 K. Las gráficas de M_M *vs H* se muestran en la Figura 4.8. Para **2** y **4** hay un comportamiento lineal de M_M respecto a *H*, mientras que para **1**, **3** y **5-6** hay una curva sigmoidal. Para los últimos compuestos hay una saturación de M_M en las mediciones a 1.8 K en H = 7 T con valores de saturación 5.73 $N\mu_B$, 5.35 $N\mu_B$, 0.06 $N\mu_B$ y 0.06 $N\mu_B$ para **1**, **3**, **5** y **6** respectivamente. Estos valores son mucho menores que el límite teórico $M = g_{iso}S_{max}$ = 8.1 $N\mu_B$ obtenido para compuestos dinucleares de Co^{2+} [Titis *et al*, 2013]. La diferencia puede ser atribuida al acoplamiento *AF* para **5** y **6** y a la combinación del acoplamiento *AF* y el desdoblamiento a campo cero para **1** y **3**.

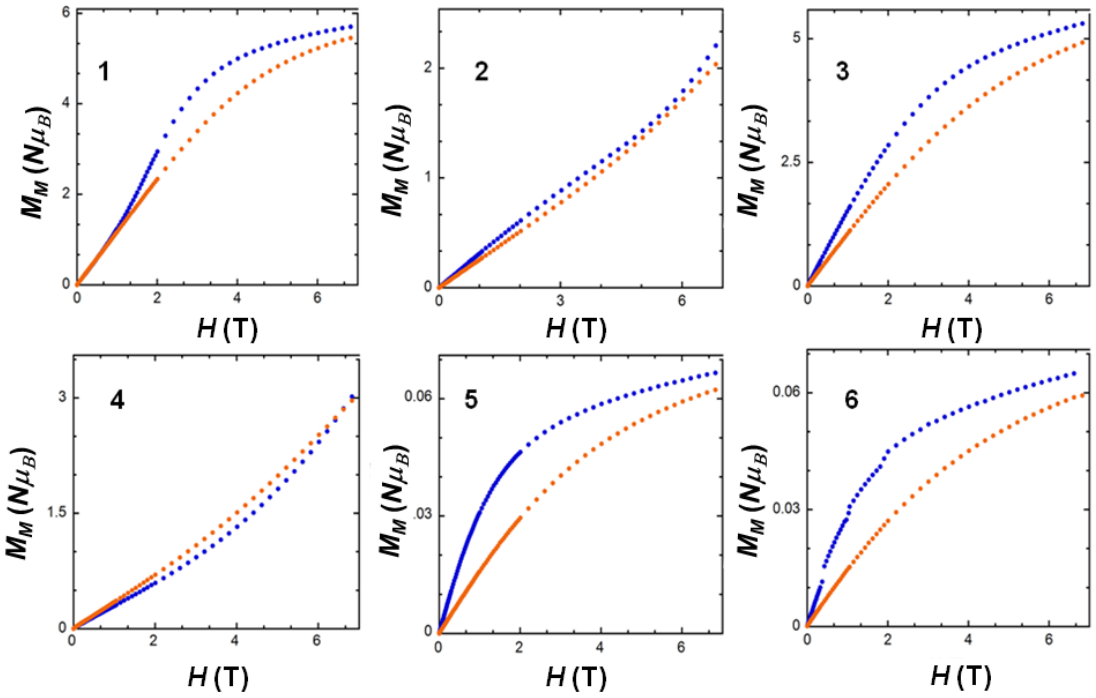


Figura 4.8. Gráficas de M_M *vs H* para **1-6**. Las gráficas en azul corresponden a las mediciones realizadas a 5K, mientras que las gráficas en naranja a las mediciones realizadas a 3K.

Mediciones de susceptibilidad con un campo magnético de corriente alterna (*ac*) se llevaron a cabo en ausencia de un campo aplicado y bajo un campo de H = 1000 Oe de 2 a 15 K con frecuencias entre 0.1 y 1500 Hz; sin embargo no se detectaron señales fuera de fase en la gráfica de susceptibilidad *vs T*, lo que indica que los compuestos no presentan comportamiento de SMM.

Los gráficos de las mediciones de *M vs H* para **7-10** se encuentran en la Figura 4.9. Debido a que no se cuenta con el peso molecular de estos compuestos se analizan las gráficas de χ_{gramo} *vs T* sin incluir las correcciones diamagnéticas. Intentos por ajustar estas gráficas con las funciones de Curie [Lalena, 2010], Curie-Weiss [Willet, 1985], Bleaney-Bowers [Bleaney-Bowers, 1952], Meyer [Meyer, 1988] y Bonner-Fisher [Bonner-Fisher, 1964] llevan a valores de *g* muy pequeños, por lo que ningún ajuste es adecuado y se analizan las gráficas solo de manera cualitativa. De manera general se observan fuertes interacciones de intercambio de tipo antiferromagnético para todos los compuestos.

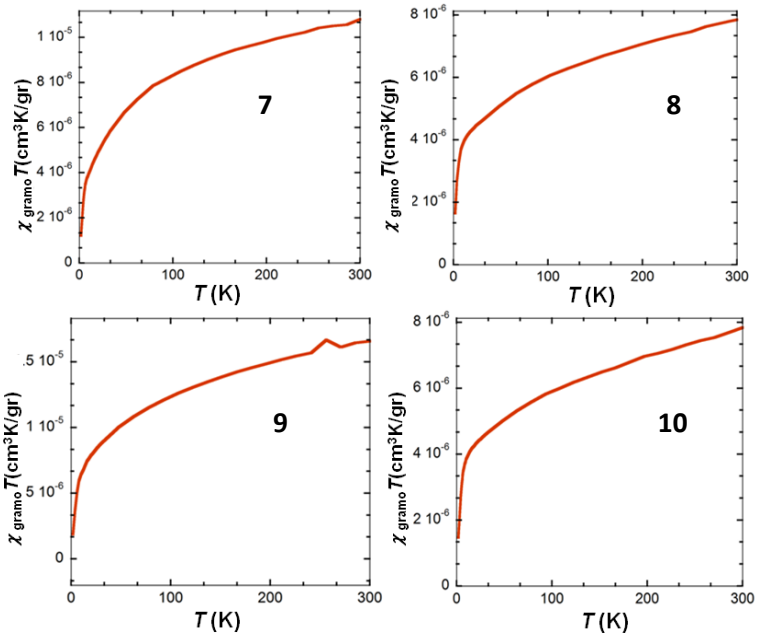


Figura 4.9. Gráficas de $\chi_{gramo}T$ *vs T* para **7-10**.

De acuerdo con la información obtenida por RD y RPE, estos sistemas tienen una gran cantidad de iones metálicos y con base en las mediciones de magnetización proponemos una comunicación de superintercambio muy fuerte entre los iones metálicos mediante puentes oxo del ligante **L2**; así como mediante los ligantes puente usados.

Finalmente, mediciones de *M vs H* a 2 K en un intervalo de -50, 000 Oe a 50, 000 Oe para el compuesto **11** se muestra en la Figura 4.10. En esta gráfica se observa una histéresis entre 30,000 Oe y – 30, 000 Oe, lo que indica un comportamiento de tipo *F* con un campo coercitivo H_c **~** 600 Oe, por lo que este compuesto se clasifica como un magneto suave [Bertotti, 1998]. Este tipo de materiales tiene aplicaciones en la fabricación de núcleos para transformadores, bobinas, cabezas lectoras magnéticas, dispositivos de microondas y blindaje magnético, entre otras. La gráfica de *M vs T* muestra un valor de $\chi_M T$ = 13.15 $cm^3mol^{-1}K$, que es cercano al valor de 13.12 $cm^3mol^{-1}K$ calculado para tres centros de Mn^{2+} con *S* = 5/2, donde se asume un modelo de solo-espín con *g* = 2.00 [Christian *et al*., 2004].

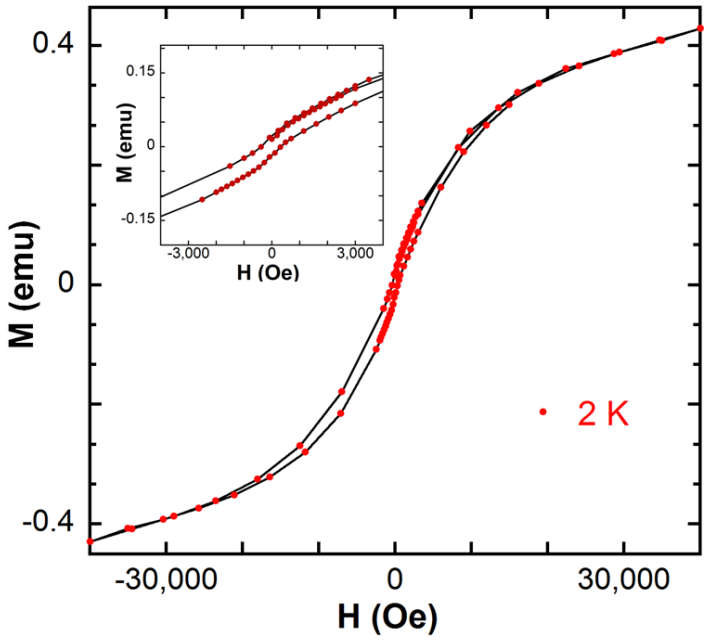


Figura 4.10. Gráficas de *M vs H* para **11**.

Como conclusiones parciales, los ajustes de las gráficas χT *vs T* de **1-6** muestran que estos compuestos tienen interacciones de intercambio de tipo antiferromagnéticas con valores de 2*J* desde -1.47cm^{-1} hasta -71.46 cm^{-1}. Correlaciones magneto-estructurales muestran una relación inversa entre la distancia R y el valor de 2*J*, por lo que se concluye que la constante de acoplamiento total J_{TOT} tiene dos contribuciones $J_{TOT} = J_F + J_{AF,}$ donde el mecanismo de intercambio directo favorece la interacción ferromagnética (J_F) y el mecanismo de superintercambio la interacción antiferromagnética (J_{AF}), siendo Φ/R1 = 89.25 el valor límite en el que se observa el menor valor de J_{TOT}, por lo que los puentes halogenuro favorecen el superintercambio incrementando los valores de 2*J*. Para **7-10**, los gráficos de $\chi_{gramo}T$ *vs T* sugieren interacciones de intercambio de *AF* que son más pronunciadas para **7** y **9** y para **11** las mediciones de *M vs H*

5.1 Conclusiones

Para las compuestos **1-6** se obtienen las siguientes conclusiones:

- La reacción entre el ligante azacriptando **L1** y Co^{2+} lleva a la obtención de un compuesto dimérico pentacoordinado (**1**) con un ion $MeCO_3^-$ uniendo los dos iones metálicos, el cual se forma espontáneamente por fijación de CO_2 atmosférico.
- Es posible reemplazar al ion $MeCO_3^-$ con otros ligantes puente como OAc^-, OCN^-, N_3^-, Cl^- y Br^- para obtener los compuestos **2-6**.
- El uso de la sal $Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ permite la estabilización de las estructuras cristalinas a través de la formación de puentes de H entre los iones ClO_4^- y las aminas secundarias de **L1**. En el caso de **5-6,** las interacciones supramoleculares $\pi-\pi$ aportan estabilidad adicional para la formación de las estructuras cristalinas.
- Los puentes monoatómicos rígidos favorecen las estructuras con geometría de BPT muy cercana a la ideal con valores de $\tau \sim 1$ para **5-6**, mientras que los puentes triatómicos favorecen estructuras de BPT distorsionadas con valores de $\tau < 1$, donde la distorsión se incrementa en **1** y **2** que tienen ligantes puente angulares.
- Las constantes de fuerza de enlace, k, calculadas mediante el modelo de oscilador armónico cuántico, indica que los ligantes halogenuros actúan como donadores de densidad electrónica.
- La caracterización electrónica por UV-Vis permite concluir que **1-4** contienen una contribución significativa del acoplamiento espín-orbita, debido a que tienen geometrías de BPT distorsionadas, lo que causa desplazamientos de la transición $^4A'_2(^4F) \rightarrow {}^4E'(^4F)$ a mayores energías,

mientras que **5** y **6** tienen geometrías muy cercanas a la BPT y por lo tanto no tienen contribución del acoplamiento espín-orbita.

- La caracterización magnética de **1-6** RPE a 300 K ratifica un espín total entero para todos los compuestos. Los espectros en disoluciones de CH_3CN a 77 K muestran valores de g **~** 2.2 que son similares a los obtenidos por cálculos teóricos a través de ecuaciones Kohn-Sham.
- El ajuste de las gráficas de $\chi_M T$ *vs* T de **1-6** indican interacciones de intercambio de tipo *AF*. Para **5** y **6** la simetría D_{3h} tiene un estado basal $^4A'_2$, donde no hay momento angular orbital, por lo que el tratamiento isotrópico es adecuado para el ajuste de los datos magnéticos experimentales. Para los demás compuestos, la geometría baja de D_{3h} a C_1 y genera un nivel pseudo-degenerado ^4T, introduciendo un acoplamiento espín-orbita considerable, por lo que para el ajuste de los datos magnéticos experimentales se incluye la anisotropía axial D.
- Es posible establecer una relación magneto-estructural entre los valores de 2J y R, debido a que se a menor valor de 2J mayor valor de R y viceversa, mientras que los valores de 2J son inversamente proporcionales a la relación Φ/R1, siendo Φ/R1 = 89.25, el valor límite en el que se observa el menor valor de J_{AF}.
- Para **5** y **6** el mecanismo de superintercambio es considerado el principal camino de comunicación magnética a través de los orbitales d_z^2-p_z-d_z^2; mientras que para **1-4** los ángulos Φ son < 180° por lo que hay una mayor contribución del mecanismo directo.
- Se concluye que el mecanismo de intercambio directo favorece la interacción ferromagnética (J_F) y el mecanismo de superintercambio la interacción antiferromagnética (J_{AF}), por lo que $J_{TOT} = J_F + J_{AF.}$

Para las compuestos **7-10** se obtienen las siguientes conclusiones:

- Las reacciones con **L2,** $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ o $MnCl_2$ y los puentes N_3^- o $-SCN^-$ resultan en la síntesis de compuestos muy estables (**7-10**), la cual se verifica a través de la identificación de las principales bandas de vibración de **L2** y de los ligantes puente refleja en su insolubilidad.
- Los espectros de masas y de RD de **7-10** son típicos de compuestos de tipo óxido indicando que hay una alta concentración de iones metálicos unidos mediante puentes oxo.
- Las señales anchas obtenidas con valores de g_{prom} ~ 2 en los espectros de RPE de **7-10** indican compuestos con S = 1/2 con tiempos de relajación electrónica muy cortos y por lo tanto mecanismo de relajación electrónica eficientes.
- Las constante de acoplamiento hiperfina A para **7** y **9** muestran dos especies en cada compuesto y son típicas de geometrías octaédricas.
- Las mediciones de $\chi_{gramo}T$ *vs* T muestran interacciones de intercambio de tipo AF para **7-10**.

5.2 Bibliografía

Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158.

Addison, A. W.; Nageswara, R. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 1349.

Alvarez, S.; de Biani, F.; Ruiz, E.; Cano, J.; Novoa, J. J. *Inorg. Chem*. **2000**, *39*, 3221.

Assenheim, H. M. *Introduction to Electron Spin Resonance* Hilger and Watts Ed. London, **1996**.

Berry, J. F.; Bain, G. A. *J. of Chem. Educ*. **2008**, 85, 532.

Bertaina, S.; Gambarelli, S.; Mitra, T.; Tsukerblat, B.; Müller, A.; Barbara, B. *Nature* **2008**, *453*, 203.

Bertotti, G. *Hysteresis in Magnetism* Academic Press, Inc. USA, **1998**.

Bleaney, B.; Bowers, K. D. *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1952**, *214*, 451.

Boca, R. *Coord. Chem. Rev*. **2004**, *248*, 757.

Bowman-James, K. *Angew. Chem. Int. Ed*. **2006**, *45*, 1921.

Bonner, J. C.; Fisher, M. E. *Phys. Rev*. **1964**, *135*, A640.

Borovik, A. S.; Zinn, P. J.; Powell, D. R.; Day, V. W.; Hendrich, M. P.; Sorrell, T. N. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3484.

Brechin, E. K. *Chem. Commun.* **2005**, *48*, 5141.

Brooker, S.; Kitchen, J. A. *Dalton Trans*. **2009**, *36*, 7331.

Bu, X-H.; Zeng, Y-F.; Hu, X.; Liu, S-J.; Hu, T-L. *Inorg. Chem*. **2012**, *51*, 9571.

Carlin, R. L. *Magnetochemistry* Ed. Springer-Verlag, Berlin, **1986**.

Chandra, K.; Drew, M.; Mukherjee, P.S. *Inorg. Chem*. **2007**, *46*, 5625.

Christian, P., Rajaraman, G., Harrison, A., Helliwell, M., McDouall, J. J. W., Raftery, J. Winpenny, R. E. P. *Dalton Trans*. **2004**, *16*, 2550.

Christou, G.; Tasiopolous, A. J.; Vinslava, A.; Wernsdorfer, W.; Abboud, K. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2117.

Christou, G.; Stamatatos, T. C.; Abboud, K. A.; Wernsdorfer, W. *Polyhedron* **2007**, *26*, 2095.

Clérac, Y.; Zhang, Z-M.; Yao, Y-G.; Lu, Z-M.; Su, E. B.; Wang, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14600.

Cotton, F. A.; Poli, R. *Inorg. Chem*. **1987**, *26*, 3652.

Croomie, M. F. *Science* **2011**, *309*, 1501.

Drago, R. S. *Physical Methods for Chemist*, 2[a] Ed., Saunders College Publishing, USA, **1992**.

Dussart, Y.; Harding, C.; Dalgaard, P.; McKenzie, C.; Kadivelraj, R.; McKee, V.; Nelson, J. *J. Chem. Soc. Dalton Trans*. **2002**, 1704.

Escuer, A.; Harding, Ch. J.; Dussart, Y.; Nelson, J.; McKee, V.; Vicente, R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans*. **1999**, 223.

Evangelisti, M.; Roubeau, O.; Palacios, E.; Camón, A.; Hooper, T. N.; Brechin E, K.; Alonso, J. J. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2011**, *50*, 6606

Gao, S.; Wang, X-Y.; Wang, Z-W. *Chem. Commun*. **2008**, 281.

Gao, S.; Wang, X-Y.; Liu, T.; Zhang, Y-J. *J. Am. Chem. Soc*. **2008**, *130*, 10500.

Ghosh, P.; Ravikumar, I.; Lakshminarayanan, P. S.; Suresh, E. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7992.

Ginsberg, A. P.; Martin, R. L.; Brookes, W. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 2884.

Gou, S.; Huang, Ch.; Xu, G.; Zhu, H.; Song, Y. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 5.

Gudel, H. U.; Murrie, M.; Stoeckli-Evans, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1957.

Harding, Ch. J.; Lu, Q.; Malone, J. F.; Marrs, D. J.; Martin, N.; McKee, V.; Nelson, J. *J. Chem. Dalton Trans*. **1995**, 1739

Harris, T. D.; Jeon, I-J.; Park, J. G.; Xiao, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16845.

Hatfield, W. E.; Hodgson, D. J.; Crawford, W. H.; Wasson, J. R. *Inorg, Chem.* **1976**, *15*, 2107.

Hoffman, J.; Hay, P. J.; Thibeault, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4884.

Hossain, A.; Liu, Y-M. *J. Phys. Org. Chem*. **2011**, *24*, 1.

Jhonson, D. W.; Cangelosi, V. M.; Carter, T. G.; Crossland, J. L.; Zakharov, L. N. *Inorg. Chem*. **2010**, *49*, 9985.

Jie, S.; Ai, P.; Li, B-G. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 10975.

Kahn, O. *Molecular Magnetism* VCH Publishers Inc., New York, **1993**.

Kersting, B. *Angew. Chem. Int. Ed*. **2001**, *40*, 3987

Kitajima, N.; Hikichi, S.; Tanaka, M.; Moro-oka, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5496.

Kutzelnigg, W.; Fleischer, U.; Schindler, M. The IGLO-Method: Ab Initio Calculation and Interpretation of NMR Chemical Shifts and Magnetic Susceptibilitis; Springer-Verlag: Heidelberg, vol 23, **1990**.

Lalena, J. N., Cleary, D. A., Weiser, M. W. *Principles of Inorganic Materials Design*, Ed Wiley, New York, **2010**.

Le Gac, S.; Jabin, I. *Chem Eur. J.* **2008**, *14*, 548.

Lehn, J. M.; Dietrich, B.; Sauvage, J. P. *Tetrahedron Lett.* **1969**, 2885.

Loiseau, T.; Falaise, C.; Volkringer, Ch.; Vigier, J-F.; Beaurain, A.; Roussel, P.; Rabu, P. *J. Am. Chem. Soc*. **2013**, *135*, 15678.

Long, J. R.; Rinehart, J. D. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 2078.

Long, J. R.; Demir, S.; Zadrozny, J. M.; Nippe, M. *J. Am. Chem. Soc*. **2012**, *134*, 18546.

Long, R. J.; Zadrozny, J. M.; Xiao, D. J.; Atanasov, M.; Long, G. J.; Grandjean, F.; Neese, F. *Nature Chem*. **2013**, *5*, 577.

Lehn, J-M.; Sonveaux, E.; Willard, A. K. *J. Am. Chem. Soc*. **1978**, *100*, 4914.

Lennarston, A. *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *365*, 451.

Lu, T-B.; Chen, J-M.; Zhuang, X-M.; Yang, L-Z.; Jiang, L.; Feng, X-L. *Inorg. Chem*. **2008**, *47*, 3158.

Lu, C. C.; Bill, E.; Tereniak. S. J.; Carlson, R. K.; Clouston, L. J.; Young, V. G.; Maurice, R.; Chen, Y-S.; Kym, H. J.; Gagliardi, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1842.

Mabbs, F. E. *Chem. Soc. Rev.* **1993**, *99*, 313.

MacLafferty, F. W. *Interpretation of Mass Spectra* 4a Ed., University Science Books, USA, **1993**.

Mani, G.; Jana, D.; Schulzke, C. *Inorg. Chem*. **2013**, *52*, 6427.

Martell, A. E.; Menif, R.; Reibenspies, J. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3446.

Masuda, H.; Matsumoto, J.; Suzuki, T.; Kajita, Y. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 4107.

Matsubara, K.; Sueyasu, T.; Esaki, M.; Kumamoto, A.; Nagao, S.; Yamamoto, H.; Koga, Y.; Kawata, S.; Matsumoto, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 3079.

McCusker, J. K.; Rodríguez J. H., Wheeler, D. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12051.

Meyer, F.; Heinze, K.; Nuner, B.; Zsolnai, L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans*. **1988**, 207.

Miller, J. S.*;* Shurdha, E.; Moore, C. E.; Rheingold, A. L. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 10546.

Misochko, E. Y.; Akimov, A. V.; Masitov, A. A.; Korchagin, D. V.; Yakushchenko, I. K.; Chapyshev, S. V. *J. Chem. Phys* **2012**, *137*, 64308.

Moriya, T. *Phys. Rev*. **1960**, *120*, 91.

Murthy, N. N.; Siluvai, G. S. *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 3119.

Mukherjee, R.; Himanshu, A.; Barman, S. K.; Lloret, F. *Inorg. Chem*. **2012**, *51*, 5539.

Mukherjee, S. P.; Acharya, K.; Mukherjee, S. *J. Am. Chem. Soc*. **2013**, *135*, 554.

Nakamoto, K. *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* Ed. Wiley, 6a Ed, New York, **2009**.

Neese, F.; ORCA-An ab initio, Desity Functional and Semiempirical program package; ver, 2.8; Universidad de Bonn, Alemania, **2011**.

Neese, F. *J. Phys. Chem. Solids*. **2004**, *65*, 781.

O´Connor, C. J. *Prog. Inorg. Chem*. **1982**, 29.

O´Connor, Ch. *Research frontiers in magnetochemistry*, Ed World Scientific, Singapur, **1993**.

Park, C. H.; Simmons, H. E. *J. Am. Chem. Soc***. 1968**, *90*, 2431.

Patil, K. J.; Shaikh, V. R.; Terdale, S. S.; Ahamad, A.; Gupta, G. R.; Dagade, D. H.; Hundiwale. D. G. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 16249.

Patzke, G. R.; Evangelisti, F.; Güttinger, R.; Moré, R.; Luber, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18734.

Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S. *Introduccción a la Espectroscopía*, Thomson Learning, 3ª Ed., USA, **1996**.

Pearson, R.G. *J. Chem. Educ*. **1968**, *45*, 643.

Powell, A. K.; Heath, S. I.; Gatteschi, D.; Pardi, L.; Sessoli, R.; Spina, G.; Del Giallo, F.; Pieralli, F. *J. Am. Chem. Soc*. **1995**, *117*, 2491,

Powell, A. K.; Murugesu, M.; Clérac, R.; Anson, C. E. *Chem. Commun*. **2004**, 1598.

Powell, A. K.; Schmitt, W.; Anson, C. E.; Wernsdorfer, W. *Chem. Commun*. **2005**, 2098.

Pretsch, E.; Bühlmann, P.; Affoltev C. *Structure Determination of Organic Compounds*, 3ª Ed., Springer, Alemania, **2000**.

Rojo, T.; Serna, Z. E.; Urtiaga, M. K.; Barandika, M. G.; Cortés, R.; Martin, S.; Lezama, L.; Arriorta, M. I. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4550.

Sakiyama, H.; Hossain, M. J. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *338*, 255.

Schafer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys*. **1992**, *97*, 2571.

Sessler, J. L. Rambo, B. M. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 4946.

Sessoli, R.; Mannini, M.; Pineider, F.; Sainctavit, P.; Danieli, Ch.;Otero, E.; Sciancalepore, C.; Talarico, A. M.; Arrio, M-A.; Cornia, A.; Gatteschi, D. *Nature Mat*. **2009**, *8*, 194.

Sessolli, R.; Gateschi, D. *Angew. Chem. Int. Ed*. **2003**, *42*, 268.

Sharples, J. W.; Collison, D. *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *260*, 1.

Shatruk, M.; Tan, X.; Thompson, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9553.

Sheng, T-L.; Ma, X.; Hu, S-M.; Tan. Ch-H.; Shen, Ch-J.; Zhu, Q-L.; Wen, Y-H.; Fu, R-B.; Wu. X-T. *Polyhedron* **2012**, *41*, 86.

Shi, J-M.; Sun, Y-M; Zhaung, X.; Yi, L.; Cheng, P.; Liu L-D. *J. Phys. Chem. A*, **2006**, *110*, 7677-7681.

Shriver, D.; Atkins, P. "*Inorganic Chemistry*" 3ª Ed. W. H. Freeman Company New York, **1999**.

Soda, T.; Kitagawa, Y.; Onishi, T.; Takano, Y.; Shigeta, Y.; Nagao, H.; Yoshioka, Y.; Yamaguchi, K. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *319*, 223.

Stefanita, G. *Magnetism Basics and Applications* Springer, USA, **2012**.

Subramanian, M. A., Jiang, P., Li, J., Sleight, A. W. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 5858.

Suh, P. M.; Lee, J.; han, M. Y.; Yoon, T. S. *Inorg. Chem*. **1997**, *36*, 5651

Sun, Z-M.; Yang, W.; Dang, S.; Wang, H.; Tian, T.; Pan, Q-J. *Inorg. Chem*. **2013**, *52*, 1234.

Telser, J.; Pardi, L. A.; Krzystek, J.; Brunel, L-C. *Inorg. Chem*. **1998**, *37*, 5769.

Tirado-Guerra, S.; Cuevas-Garibay, N. A.; Sosa-Torres, M.; Zamorano-Ulloa, R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans*., **1998**, 2431.

Titis, J.; Hudak, J.; Boca, R.; Moncol, J. *Inorg. Chim. Acta* **2013**, *394*, 401.

Thompson, L. K.; Abedin, T. S. M.; Miller, D. O.; Krupicka, E. *Chem. Commun.* **2003**, 708.

Wade, L. G. *Química Orgánica*, 5ª Ed. Pearson Editorial, Madrid, **2004**.

Willet, R. D. *Magneto-Structural Correlations in Exchanged Coupled Systems*; Reidel Publishing Company.: New York, **1985.**

Winpenny, R. E. P.; Brechin, E. K.; Harris, S. G.; Harrison, A.; Parsons, S.; Whittaker, A. G. *Chem. Commun*. **1997**, 653.

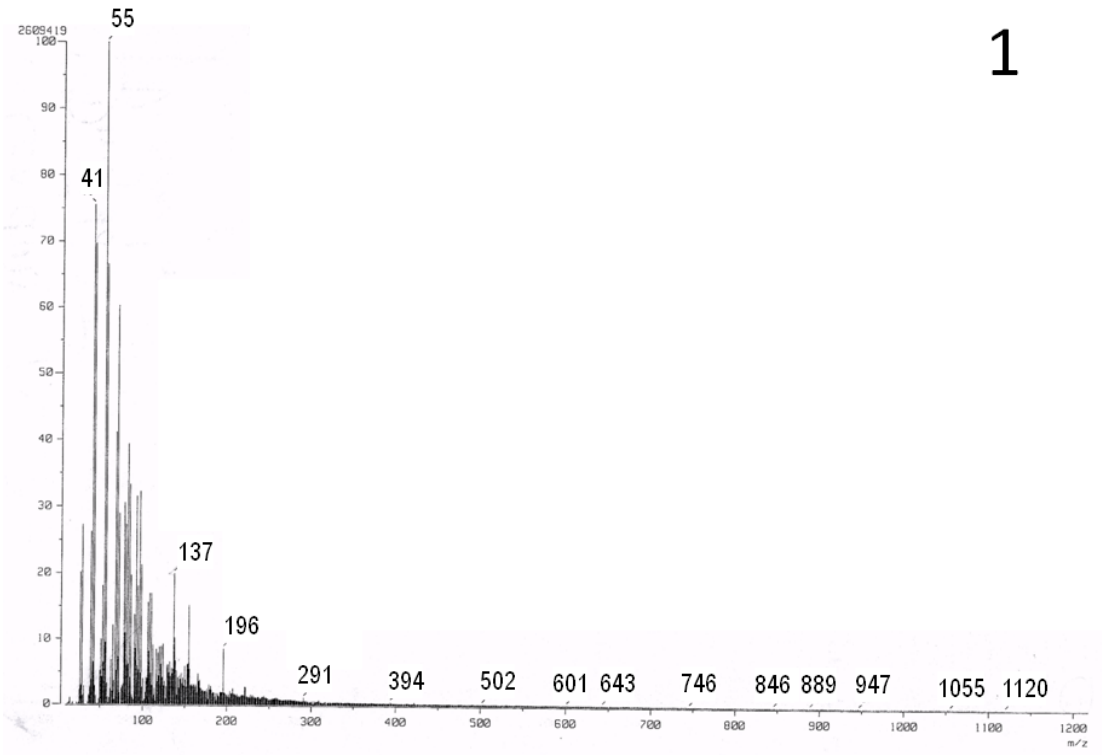
Yang, Q-Z.; Xu, J-F.; Chen, Y-Z.; Wu, L-Z.; Tung, Ch-H. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 684.

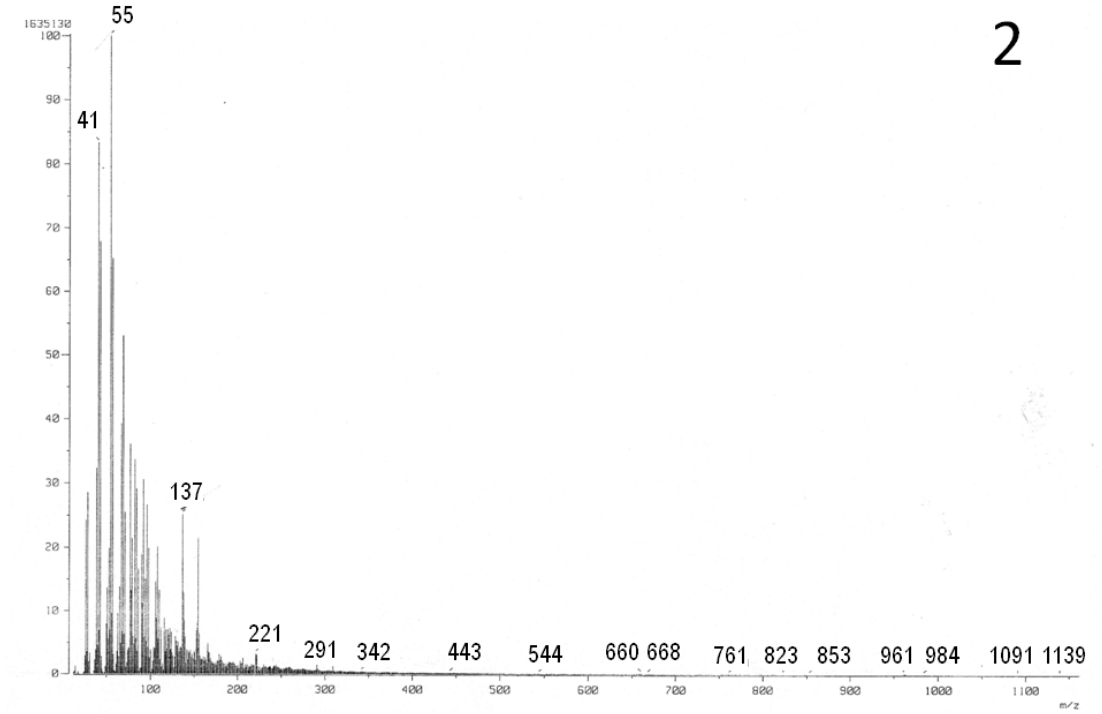
Yamaguchi, K.; Takahara, Y.; Fueno, T. in: V.H. Smith (Ed.), *Applied Quantum Chemistry*, Reidel, Dordrecht, **1986**, 155.

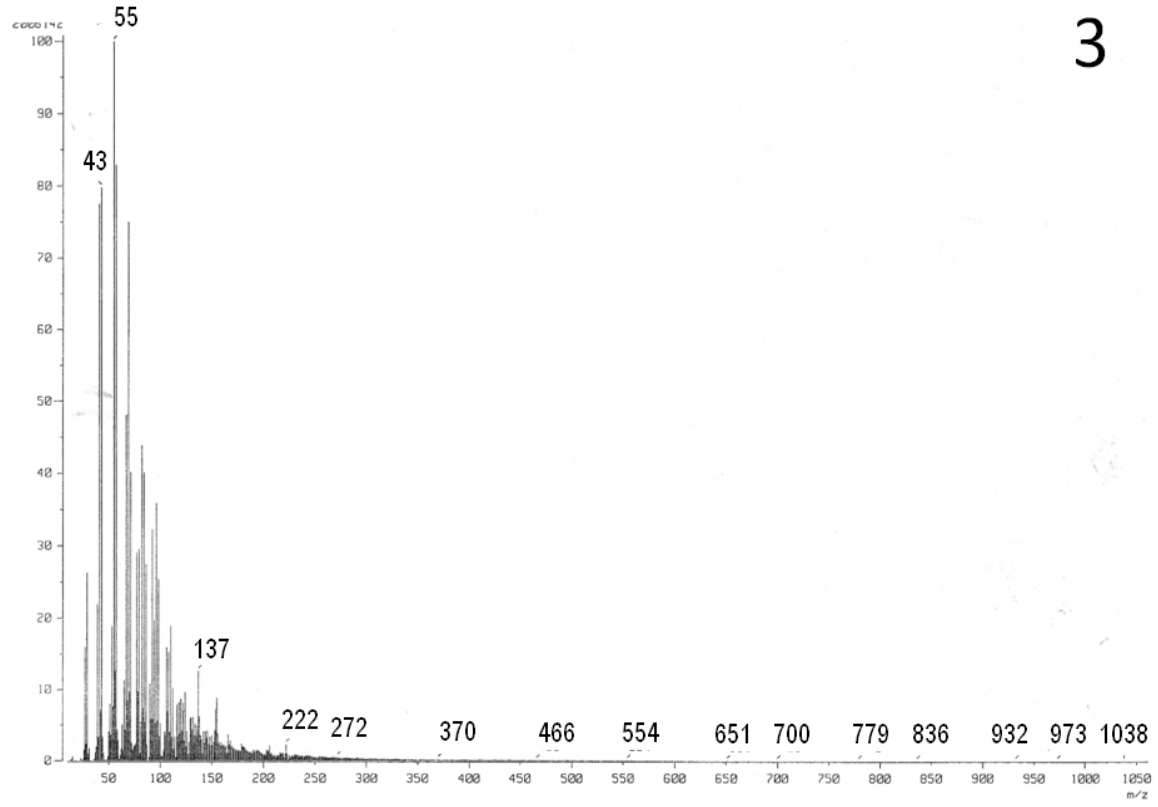
Yilmaz, V. T.; Hamamci, S.; Thöne, C. *Polyhedron* **2004**, *23*, 841.

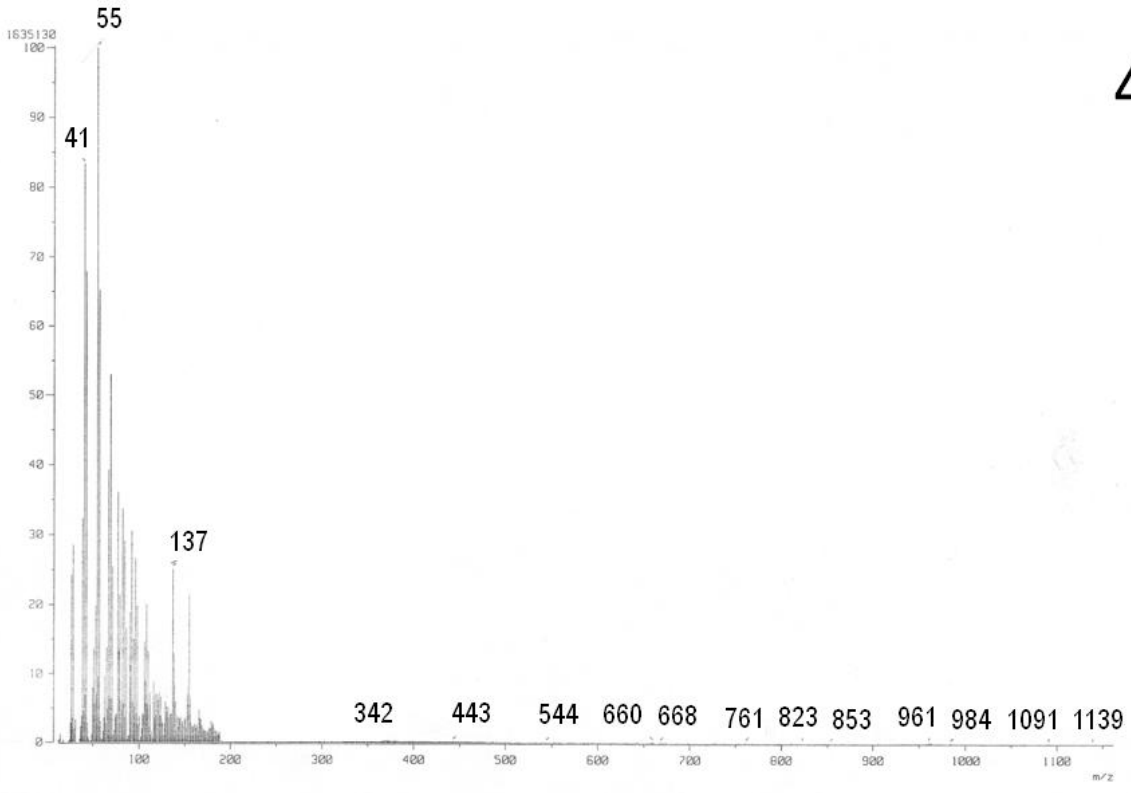
Anexos

Anexo A1. Espectros de masas de **1-6.**

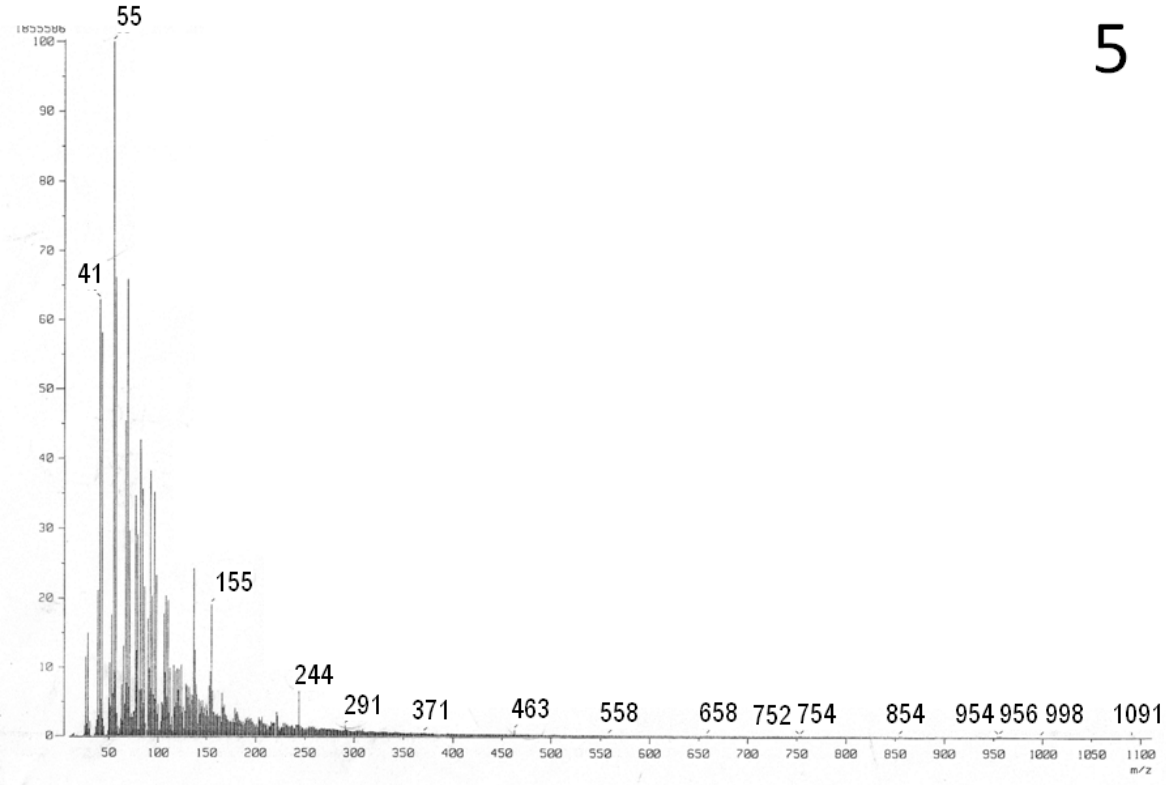




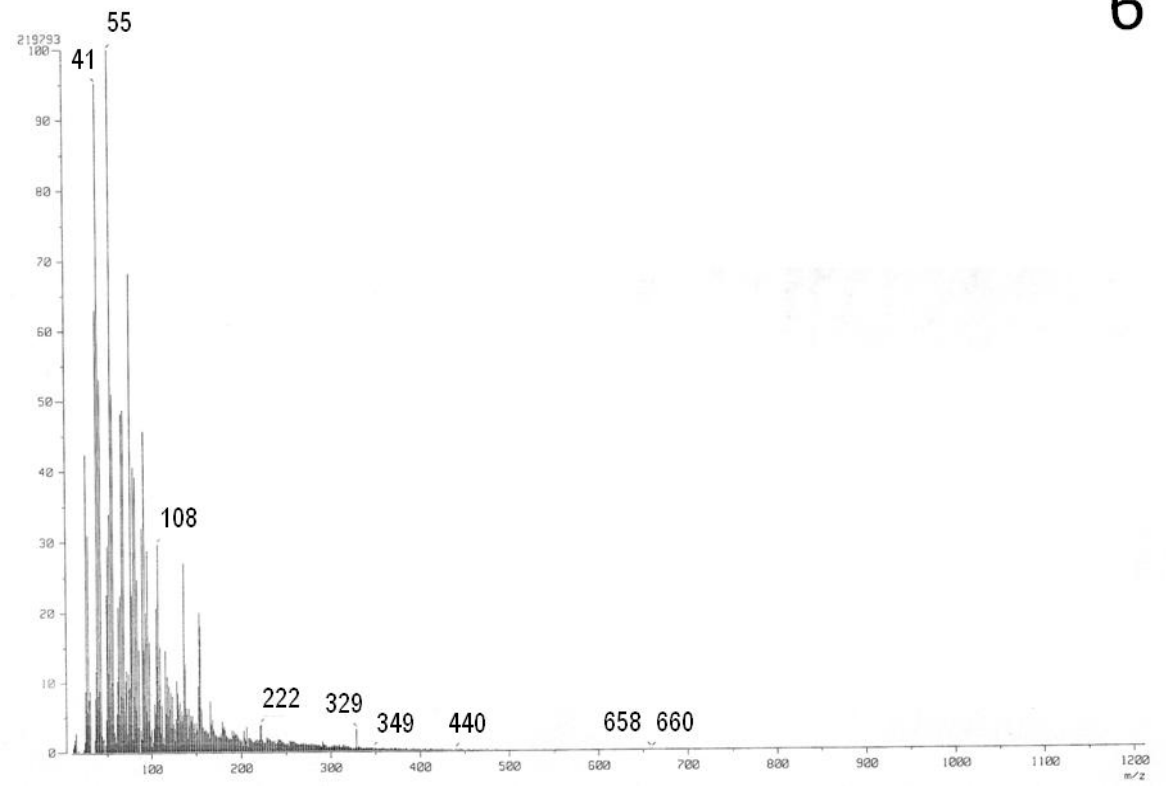

3
55
43
137
222
272
370
466
554
651
700
779
836
932
973
1038
m/z


4
55
41
137
342
443
544
660
668
761
823
853
961
984
1091
1139
m/z

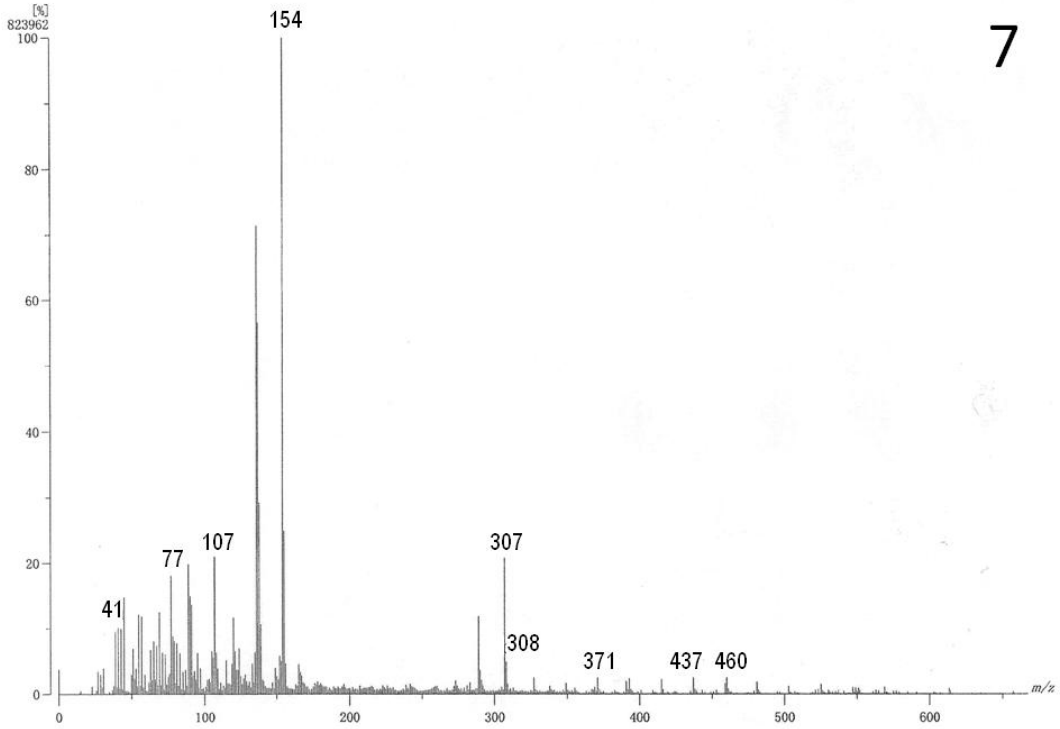
5

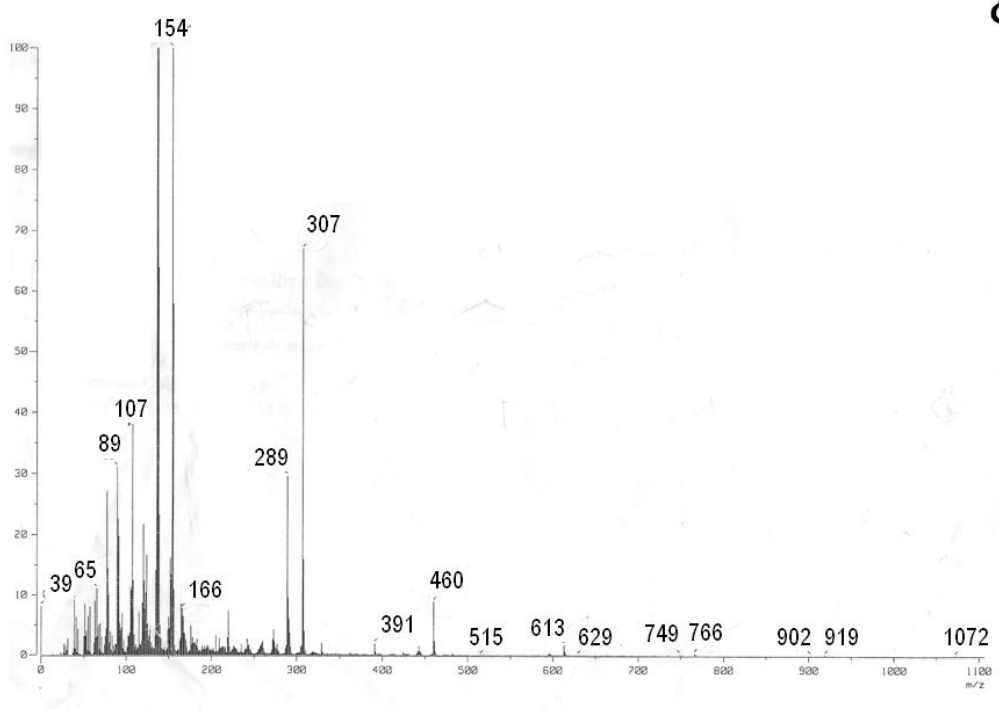

55
41
155
244
291
371
463
558
658
752 754
854
954 956 998
1091
m/z

6

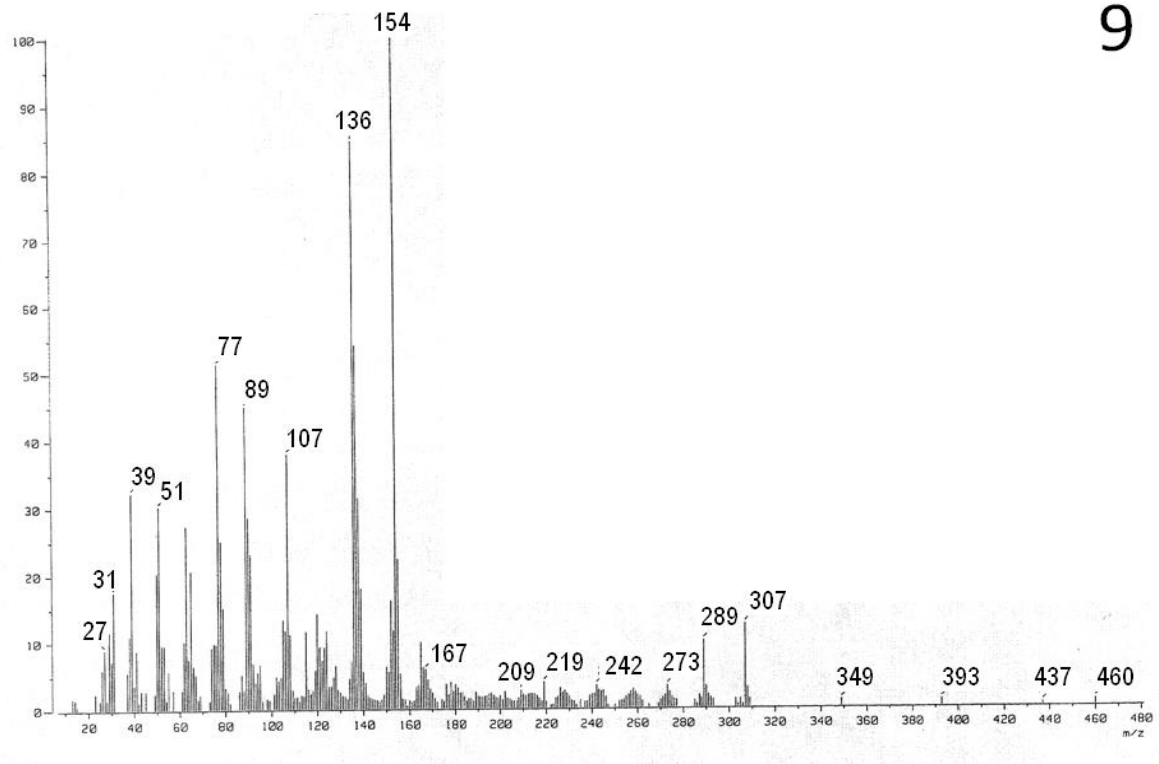

55
41
108
222
329
349
440
658 660
m/z

Anexo A2. Espectros de masas de **7-10.**

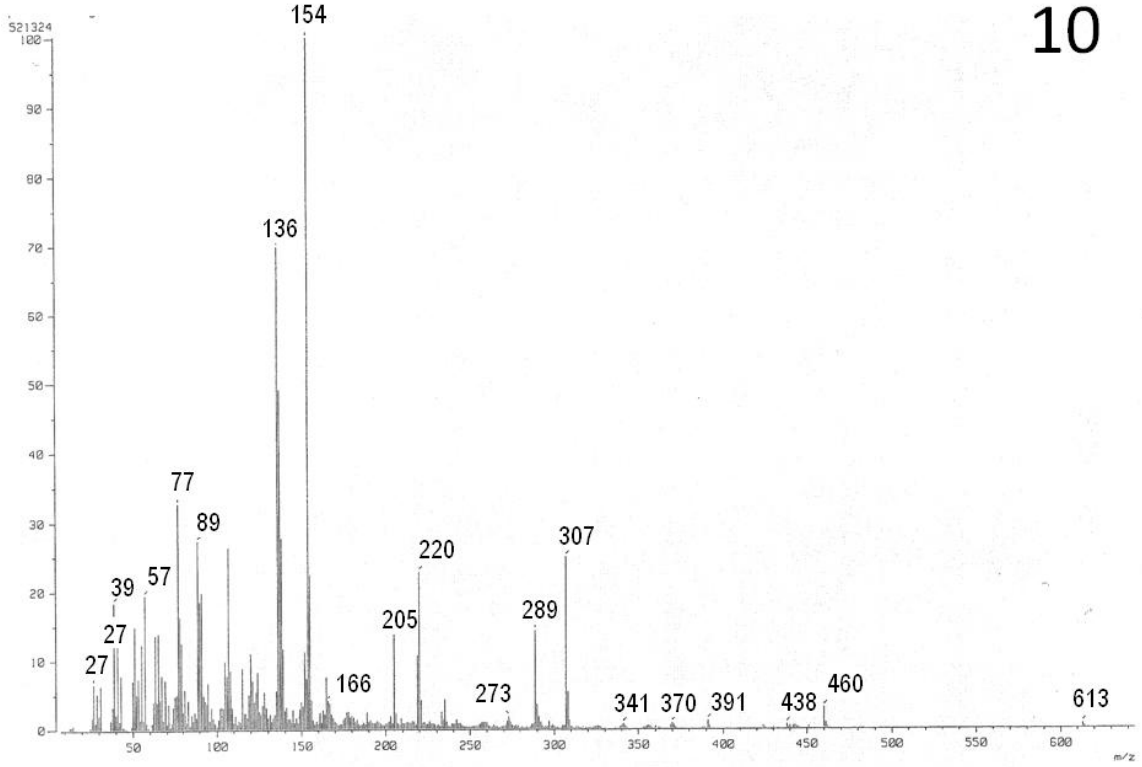




9


154
136
77
89
107
39
51
31
27
167
209
219
242
273
289
307
349
393
437
460
m/z

10


521324
154
136
77
89
39
57
27
27
220
205
307
289
166
273
341
370
391
438
460
613
m/z

Anexo A3. Información cristalográfica para **L1**, **2-6 y 11**

	L1	2	3	4	5	6	11
Fórmula	$C_{37}H_{67}C_{15}N_8O_3$	$C_{40}H_{65}Cl_3Co_2N_{10}O_{13}$	$C_{39}H_{56}Cl_3Co_2N_{10}O_{13}$	$C_{36}H_{56}Cl_2Co_2N_{14}O_9$	$C_{37}H_{58}Cl_4Co_2N_8O_{13}$	$C_{37}H_{58}BrCl_3Co_2N_8O_{13}$	$C_{22}H_{32}Mn_3N_2O_{14}$
Peso molecular	849.24	1138.21	1097.15	1082.57	1082.57	1024.65	713.31
Sistema Crist	Triclinic	Triclinic	Monoclinic	Orthorombi	Orthorombi	Orthorombic	Triclinic
Grupo	P-1	P-1	C2/c	Pnma	Ama2	Ama2	P-1
a/Å	10.7107(2)	11.8993(4)	39.4302(15	8.9461(4)	24.1438(5)	24.3318(7)	8.1153 (2)
b/Å	14.7465(3)	12.1898(5)	9.1554(4)	29.4146(9)	17.6734(3)	17.6327(5)	9.0404 (2)
c/Å	15.1857(3)	18.1111(6)	30.0283(12	18.0171(7)	10.6296(2)	10.6002(3)	10.0759 (2)
α/°	108.500(1	101.540(2)	90	90	90	90	83.160 (1)
β/°	93.433(1)	100.0171(2	115.497(2)	90	90	90	81.994 (1)
γ/°	94.351(1)	94.94(2)	90	90	90	90	77.423 (1)
Vol./Å^3	2259.05(8)	2514.19(16	94784.5(7)	4741.1(3)	4532.68(15	4547.9(2)	711.43 (3)
Z	2	2	**8**	**4**	**4**	4	1
ρ_{calcd}, g.cm^{-3}	1.248	1.503	1.490	1.426	1.585	1.646	1.665
μ (Mo, Kα),	0.364	0.893	0.912	0.877	1.038	1.885	1.38
F (000)	908.0	1188	4552	2120	2248	2320	365.0
Mediciones/in	32786 /	26583/101	66119/991	31955/408	34331/560	36867/5719	11500/346
R1(I > 2 σ (I))	0.0654	0.0782	0.0789	0.1132	0.0564	0.0584	0.0203
wR2 (I > 2 σ	0.2065	0.2431	0.2133	0.2940	0.1602	0.1751	0.0611
GOF on F²	1.046	1.039	1.015	1.121	0.886	0.957	1.042

$R1 = \Sigma||Fo| - |Fc||/\Sigma|Fo|$; $wR2 = \{\Sigma w[(Fo)^2 - (Fc)^2]^2/\Sigma w[(Fo)^2]^2\}^{1/2}$

Anexo A4. Distancias de enlace (Å) y ángulos para los compuestos 2-6.

Distancias de Enlace (Å)

	2	**3**	**4**	**5**	**6**
Co(1)-O(1)	1.946(4)	1.985(4)			
Co(1)-N(1)	2.201(5)	2.106(4)	2.216(8)	2.236(3)	2.209(4)
Co(1)-N(2)	2.125(5)	2.123(5)	2.108(7)	2.116(4)	2.113(5)
Co(1)-N(3)	2.113(5)	2.111(5)	2.123(7)	2.111(4)	2.113(5)
Co(1)-N(4)	2.151(5)	2.215(4)	2.106(8)	2.109(4)	2.128(5)
Co(1)-N(5)			1.989(7)		
Co(1)-Cl(1)				2.364(5)	
Co(1)-Br(1)					2.4432(6)
Co(2)-O(2)	1.950(5)				
Co(2)-N(5)	2.198(5)	2.224(4)			
Co(2)-N(6)	2.127(5)	2.113(5)			
Co(2)-N(7)	2.118(5)	2.116(5)			
Co(2)-N(8)	2.201(8)	2.089(5)			
Co(2)-N(9)		1.998(4)			

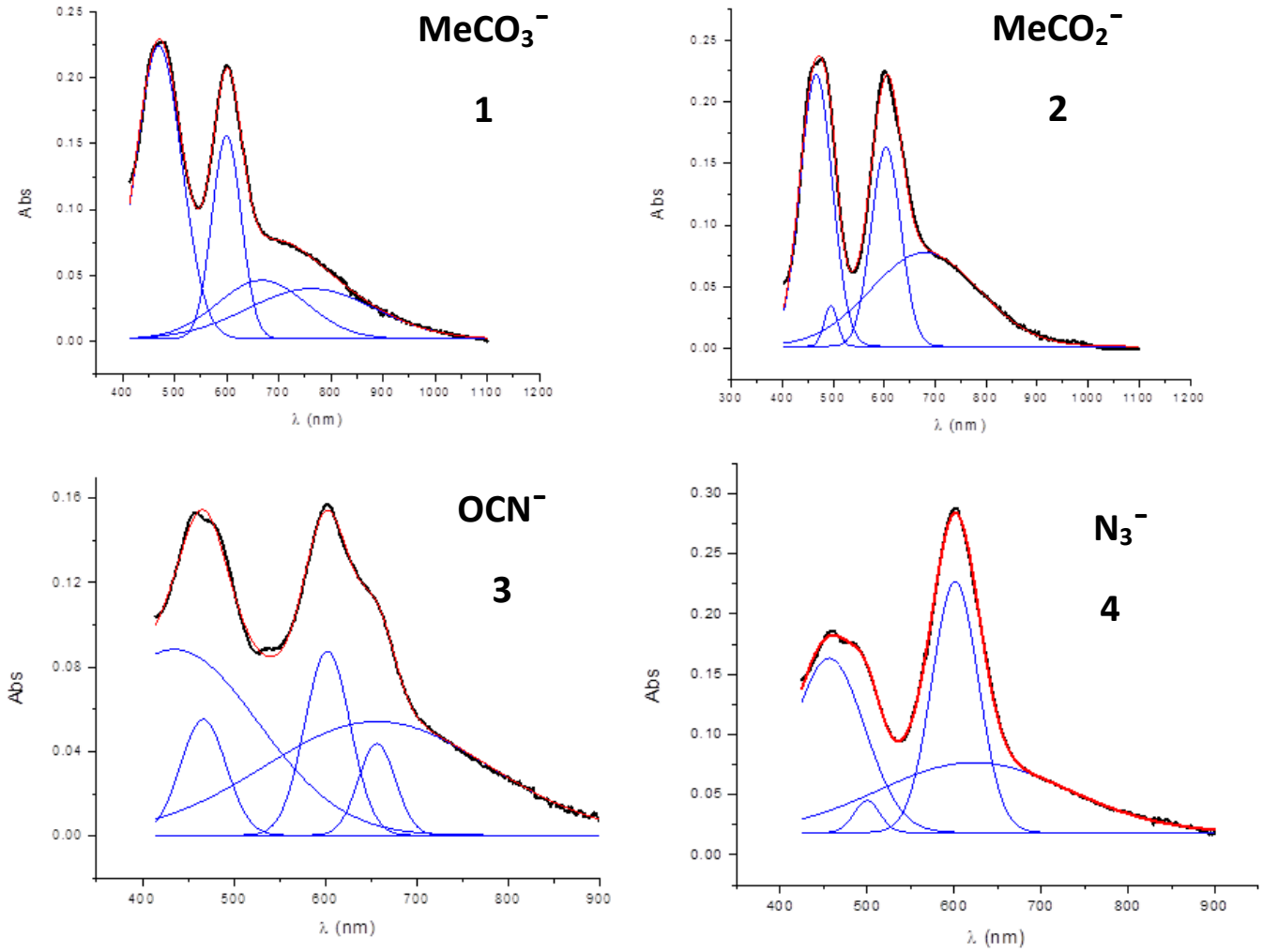
Angulos (°)

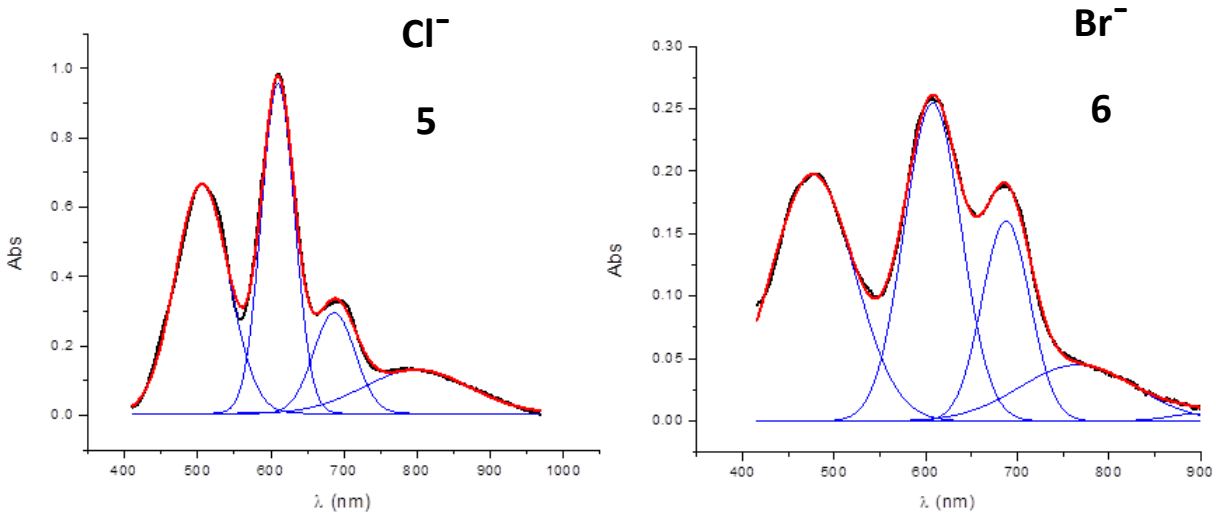
	2	**3**	**4**	**5**	**6**
O(1)-Co(1)-N(1)	177.75(17)	177.05(17)			
O(1)-Co(1)-N(2)	99.09(16)	101.18(17)			
O(1)-Co(1)-N(3)		99.95(18)			
O(1)-Co(1)-N(4)	95.9(2)	96.07(17)			
N(4)-Co(1)-N(1)	82.0(2)	81.21(17)	79.8(3)	80.65(17)	82.32(17)

N(3)-Co(1)-N(1)	81.4(2)	80.58(17)	81.1(3)	80.86(15)	81.70(18)
N(2)-Co(1)-N(1)	81.5(2)	81.19(16)	80.5(3)	80.69(19)	81.7(2)
N(3)-Co(1)-N(2)	108.60(18)	113.53(18)	112.3(3)	116.21(15)	118.10(18)
N(2)-Co(1)-N(4)	128.1(2)	118.7(2)	125.8(3)	117.48(16)	116.56(18)
N(3)-Co(1)-N(4)	117.0(2)	120.6(2)	113.7(3)	118.69(16)	119.48(19)
N(5)-Co(1)-N(3)			102.2(3)		
N(5)-Co(1)-N(4)			97.7(3)		
N(5)-Co(1)-N(2)			99.2(3)		
N(5)-Co(1)-N(1)			176.5(3)		
O(2)-Co(2)-N(5)	177.37(18)				
O(2)-Co(2)-N(6)	98.54(17)				
O(2)-Co(2)-N(7)	101.1(2)				
O(2)-Co(2)-N(8)	100.2(3)				
N(6)-Co(2)-N(5)	81.83(18)	80.95(17)			
N(7)-Co(2)-N(5)	81.2(2)	80.60(17)			
N(6)-Co(2)-N(8)	138.4(3)	118.3(2)			
N(9)-Co(2)-N(8)		96.13(18)			
N(9)-Co(2)-N(7)		101.05(18)			
N(8)-Co(2)-N(7)		120.2(2)			
N(9)-Co(2)-N(6)		99.91(17)			
N(8)-Co(2)-N(6)		118.3(2)			
N(7)-Co(2)-N(6)		114.3(2)			
N(9)-Co(2)-N(5)		177.55(18)			
N(8)-Co(2)-N(5)		81.45(18)			
N(4)-Co(1)-Cl(1)/Br(1)				99.04(12)	98.66(12)

N(3)-Co(1)-Cl(1)/Br(1)	100.01(12)	97.62(12)
N(2)-Co(1)-Cl(1)/Br(1)	98.74(12)	98.04(13)
N(1)-Co(1)-Cl(1)/Br(1)	179.11(14)	179.01(11)
Co(1)-Cl(1)-Co(1´)	179.66(12)	
Co(1)-Br(1)-Co(1´)		179.06(5)

Anexo A5. Ajustes de espectros de UV-Vis de **-6** con funciones Gaussianas**.**





Anexo A6. Gráfica de *2J vs* Φ/R1 para **1-6.**