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

"Síntesis y caracterización electrónica, magnética y estructural de compuestos de coordinación a partir de ligante dendrítico, ligante puente con iones metálicos de la primera serie de transición"

TESIS

Para obtener el grado de Maestra en Ciencias Químicas

PRESENTA:

Lic. en Química Ana Karen Girón Moreno (CVU:734141)

DIRECTOR DE TESIS:

Dra. Yasmi Reyes Ortega (CVU: 21933)

CO-DIRECTOR:

Dr. Samuel Hernández Anzaldo (CVU: 257237)

NOVIEMBRE DEL 2018

Comité tutorial

Dra. María de la Paz Elizalde González (CQ-ICUAP)

Dr. Rafael Zamorano Ulloa (ESFM-IPN)

Dr. Hugo Vásquez Lima (CQ-ICUAP)

Dr. Iván García Orozco (FQ-UAEM)

BUAP

A QUIEN CORRESPONDA:

Por este conducto la Comisión Revisora formada por la Dra. María de la Paz Elizalde González, Dr. Rafael Zamorano Ulloa, Dr. Hugo Vázquez Lima y el Dr. Iván García Orozco, informan haber leído y aprobado para su impresión, la tesis denominada **"Síntesis y caracterización electrónica magnética y estructural de compuestos de coordinación a partir del ligante dendrítico, ligante puente con iones metálicos de la primera serie de transición"**, que presenta la alumna **Ana Karen Girón Moreno** para obtener el grado de Maestría en Ciencias Químicas.

Se extiende la presente a los treinta días del mes de agosto del año dos mil dieciocho.

ATENTAMENTE

Dra. María de la Paz Elizalde González

Dr. Rafael Zamorano Ulloa

Dr. Hugo Vázquez Lima

Dr. Iván García Orozco

Dedicatorias

"Camina hacia el futuro, abriendo nuevas puertas y probando cosas nuevas, se curioso porque nuestra curiosidad siempre nos conduce por nuevos caminos"

Walt Disney.

Le dedico la tesis a mi hermano Eduardo Girón por su gran enseñanza de vida y fortaleza para salir adelante.

También a mi Omar Santiago por ser mi compañero, mi amigo y mi amor. Sin tu ayuda y paciencia no hubiera podido terminar la maestría.

Agradezco a mi madre Martina Moreno y a mi hermana Frida Girón por su apoyo incondicional y amor.

Gracias a toda mi familia por todos sus consejos y regaños. Ya que son parte importante de mi vida.

Agradecimientos

- Agradezco a la Dra. Yasmi Reyes Ortega y el Dr. Samuel Hernández Anzaldo por sus consejos, sus conocimientos y su apoyo que han sido esenciales en este trabajo de tesis.
- Agradezco a mi comité tutoral, por apoyarme en la revisión de mi tesis.
- A mi compañera y amiga Gabriela Moreno Martínez por haberme ayudado a estudiar en la maestría y a pesar de las dificultades siempre hemos estado juntas.
- A mis compañeras de laboratorio Nailea Sánchez Morales y Nancy Lara Sánchez por su apoyo incondicional y por todos los momentos tristes y felices que hemos pasado juntas.
- Agradezco al Dr. Sylvain Bernes Flouriot por las mediciones de DR-X.
- Agradezco al Dr. Daniel Ramírez Rosales y a la M. C. F. M. Stephany Natasha Arellano Ahumado del IPN por las mediciones de RPE.
- Agradezco a la Dra. Sandra Pineda por las mediciones de RMN-^{1}H.

Índice

Índice de Figuras, Esquemas y Tablas **8**

Abreviaturas **11**

Resumen **12**

Resumen gráfico **13**

Capítulo 1 ..... **14**

1.1 Introducción 14
1.2 Antecedentes 15
1.2.1 Dendrímeros 16
1.2.2 Ligantes tipo salen 17
1.2.3 Compuestos de coordinación con dendrímeros 18
1.2.4 Ligantes puente 21
1.3 Justificación 24
1.4 Hipótesis 25
1.5 Objetivo general 25
1.6 Objetivos específicos 25

Capítulo 2 ..... **26**

2.1 Metodología 26
2.1.1 Instrumentación 26
2.1.2 Materiales 28
2.2 Síntesis de compuestos **1** y **2** 28

Capítulo 3 ..... **30**

2.3 Marco teórico: Fundamentos de las espectroscopías 30
2.3.1 Espectroscopía de Ultravioleta Visible (UV-Vis) 30
2.3.2 Espectroscopía de Infrarrojo (IR) 34

2.3.3 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de protón (RMN-^{1}H) 36
2.3.4 Espectroscopía de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE)..... 41
2.3.5 Magnetización..... 43
2.3.6 Espectrometría de masas 48
2.3.7 Difracción de rayos X 49

Capítulo 4 51

4.1 Discusión de resultados..... 51
4.2 Caracterización estructural..... 51
4.2.1 Difracción de rayos X de **1** y **2** 51
4.2.2 Espectrometría de masas de **1** y **2**..... 61
4.3 Caracterización electrónica..... 64
4.3.1 UV-Vis de **1** y **2** 64
4.3.2 IR de **1** y **2**..... 69
4.4 Caracterización magnética 74
4.4.1 RMN-^{1}H de **1** y **2**..... 74
4.4.2 RPE de **1** y **2** 79
4.4.3 Mediciones de *M* vs *T; H* de **1** y **2**..... 85

5. Conclusiones 93

***Referencias* 95**

***Anexo Alfa* 99**

***Anexo Beta* 104**

Índice de Figuras, Esquemas y Tablas

Figura 1.	*Las tres partes principales de un dendrímero*	*16*
Figura 2	*Síntesis divergente y convergente.*	*17*
Figura 3	*Estructura general y átomos donadores de los ligantes tipo salen.*	*17*
Figura 4	*Clasificación de los metalodendrímeros.*	*18*
Figura 5	*Estructura de los complejos de Ni de G1.*	*19*
Figura 6	*Funcionalización del dendrímero DAB-Am4 G1 con salicilaldehido y su posterior coordinación con iones metálicos 3d.*	*19*
Figura 7	*Ligante PPI de G1.*	*20*
Figura 8	*Arreglo cristalino de compuestos de coordinación de Mn(III), vistas a lo largo del eje c, muestra los enlaces N-H···O y OH···O entre el compuesto de coordinación y los aniones NO^-_3 y moléculas del disolvente.*	*21*
Figura 9	*Modos de puenteo de dca.*	*22*
Figura 10	*Estructura obtenida por Wen-Bo y colaboradores.*	*22*
Figura 11	*Cadena polimérica en zigzag de Cu(II), con dca terminales [Hopa et al, 2016].*	*23*
Figura 12	*Estructura molecular de $[Cu_2(thb)]$ y la celda unidad.*	*23*
Figura 13	*Desdoblamientos de los estados $m_I = \pm 1/2$ en un campo magnético.*	*37*
Figura 14	*Ruptura de los niveles ms, por la presencia de un campo magnético H. $\Delta E = h\nu$ es la energía de la región de las microondas que absorbe el electrón para cambiar de orientación su giro y mostrar una banda en el espectro de absorción de RPE.*	*41*
Figura 15	*A) Dependencia de los comportamientos diamagnético, paramagnético, antiferromagnético y ferromagnético respecto a la temperatura; B) Comportamiento del inverso de la susceptibilidad de materiales paramagnéticos, antiferromagnéticos, y ferromagnéticos respecto a T.*	*46*
Figura 16	*Representación de la orientación de los momentos magnéticos en diferentes tipos de estructuras magnéticas.*	*47*
Figura 17	*Celda unidad de* **1** *(el color morado corresponde al ion Mn(III), el gris a carbono, el rojo a oxígeno y el azul a nitrógeno).*	*52*
Figura 18	*a) Moléculas de 1 a largo de los ejes a-c, mostrando interacciones intermoleculares, b) distancias inter e intramolecular Mn1···Mn1. Los átomos oxígenos son de color rojo, los átomos de nitrógeno de azul y de color morado el manganeso.*	*55*
Figura 19	*Cadenas en zig-zag dca-Mn(III)-dca a lo largo del eje b.*	*56*
Figura 20	*Celda unidad de* **2** *(el color naranja corresponde al ion Cu(II), el gris a carbono, el rojo a oxígeno, el azul a nitrógeno y el color verde corresponde a cloro).*	*57*
Figura 21	*Ángulo de enlace apical y ecuatorial de la unidad asimétrica de* **2**.	*58*
Figura 22	*Distancias inter e intramoleculares Cu1···Cu1.*	*60*
Figura 23	*Vista del empaquetamiento de la estructura de* **2** *a lo largo del eje b.*	*61*

Figura 24	*Espectro de masas de* **1**, *con el fragmento más estable.*	*62*
Figura 25	*Espectro de masas de* **2**, *con el pico ión molecular*	*63*
Figura 26	*Patrón de fragmentación propuesto de* **2**.	*63*
Figura 27	*Espectros de UV-Vis del ligante D4 y de los compuestos de coordinación* **1** *y* **2** *en el intervalo de longitud de onda de 250-550 nm. Todos los espectros se llevaron a cabo en* $CHCl_3$.	*64*
Figura 28	*Espectro de UV-Vis en la región de 500-1200 nm, donde se observan las transiciones d-d de* **1** *y* **2**.	*66*
Figura 29	*Diagramas de OM de D4 y de los compuestos de coordinación* **1** *y* **2**.	*67*
Figura 30	*Esfera de coordinación de* **1** *con los ángulos de enlace.*	*68*
Figura 31	*Esfera de coordinación de* **2** *con los ángulos* α *y* β.	*69*
Figura 32	*Espectros de IR del D4 y los compuestos de coordinación.*	*70*
Figura 33	*Intervalo de 600 a 400* cm^{-1} *de los espectros* **1** *y* **2**.	*73*
Figura 34	*Esfera de coordinación de* **2** *y* **1** *con distancias de enlace en Å.*	*74*
Figura 35.	*Espectros de* ^{1}*H-RMN de D4 [Martinovic et al, 2008] con desplazamientos químicos en ppm con respecto al TMS y de los compuestos de coordinación en* $CDCl_3$ *(marcado con un *) con intervalo de -2 a 16 ppm.*	*75*
Figura 36	*Espectro de* ^{1}*H-RMN de D4 y de* **1** *y* **2** *en* $CDCl_3$ *(marcado con un *) con desplazamientos químicos en ppm con respecto al TMS; a) zona donde se encuentran asignados los* H^+ *de los grupos terbutilo en el intervalo de 0 a 3.5 ppm, b) zona donde se encuentran asignados los* H^+ *aromáticos en el intervalo de 6.8-7.8 ppm.*	*77*
Figura 37	*Estructura de rayos X de* **2** *marcando dentro de los círculos morados las distancias menores a 5Å de la esfera de coordinación.*	*78*
Figura 38	*Espectros de RPE en polvo policristalino de* **1** *a 300 y 80 K.*	*80*
Figura 39	*Desdoblamiento de los niveles* m_s*: a) en un sistema con s = 3/2, b) en un sistema s = 2. Por desdoblamiento de campo cero.*	*81*
Figura 40	*Espectros de RPE en polvo policristalino de* **2** *a 300 y 80 K.*	*83*
Figura 41.	*Ampliación del espectro de RPE de* **2** *en un intervalo de 2000 – 4000 G, en polvo policristalino a 80 K.*	*84*
Figura 42	*Gráficas de* χ_{mol} *vs T (verde) y* $\chi_{mol}T$ *vs T (verde limón) de* **1**, *en el intervalo de 300 a 3 K.*	*86*
Figura 43	*Gráfica de* $1/\chi$ *vs T de* **1** *ajustada para una línea recta.*	*87*
Figura 44	*Gráficas de* χ_{mol} *vs T (verde olivo) y* $\chi_{mol}T$ *vs T (verde bandera) de* **2**, *en el intervalo de 2-300K.*	*88*
Figura 45	*Gráfica de* $1/\chi$ *vs T de* **2** *ajustada con la ecuación inversa de Bleaney Bowers modificada en un intervalo de 300 – 3K.*	*90*
Figura 46	*Ordenamiento cristalino de* **2**, *visto desde el eje a, (naranja: Cobre, azul: Nitrógeno, gris: Carbono, rojo: Oxigeno, verde: Cloro).*	*91*

Figura 47	*Medición de H vs M de* **2** *a 3 K, a) con un campo de 4000 a - 4000 (Oe); b) con un campo de 200 a -200 (Oe).*	*91*

Tablas

Tabla 1	*Concentraciones molares de* **1** *y* **2** *en las mediciones de UV-Vis.*	*26*
Tabla 2	*Principales datos cristalográficos de* **1** *y* **2.**	*27*
Tabla 3	*Distancia (Å) y ángulos (°) de enlace y de torsión importantes para* **1** *MeOH*	*53*
Tabla 4	*Distancia (Å) y ángulos (°) de enlace y de torsión importantes para* **2** $CHCl_3$.	*59*
Tabla 5	*Valores de* λ_{max}, ε_{mol}, ΔE, $fx10^{-3}$ *y geometrías propuestas para* **1** *y* **2.**	*65*
Tabla 6	*Constantes de fuerza k (dina* cm^{-1}*) X* 10^5.	*71*

Esquema

Esquema 1	*Condiciones de reacción óptimas y reproducibles para* **1** *y* **2**.	*28*
Esquema 2	*Orbitales moleculares y transiciones electrónicas del estado basal al estado excitado utilizando energía UV-Vis.*	*32*

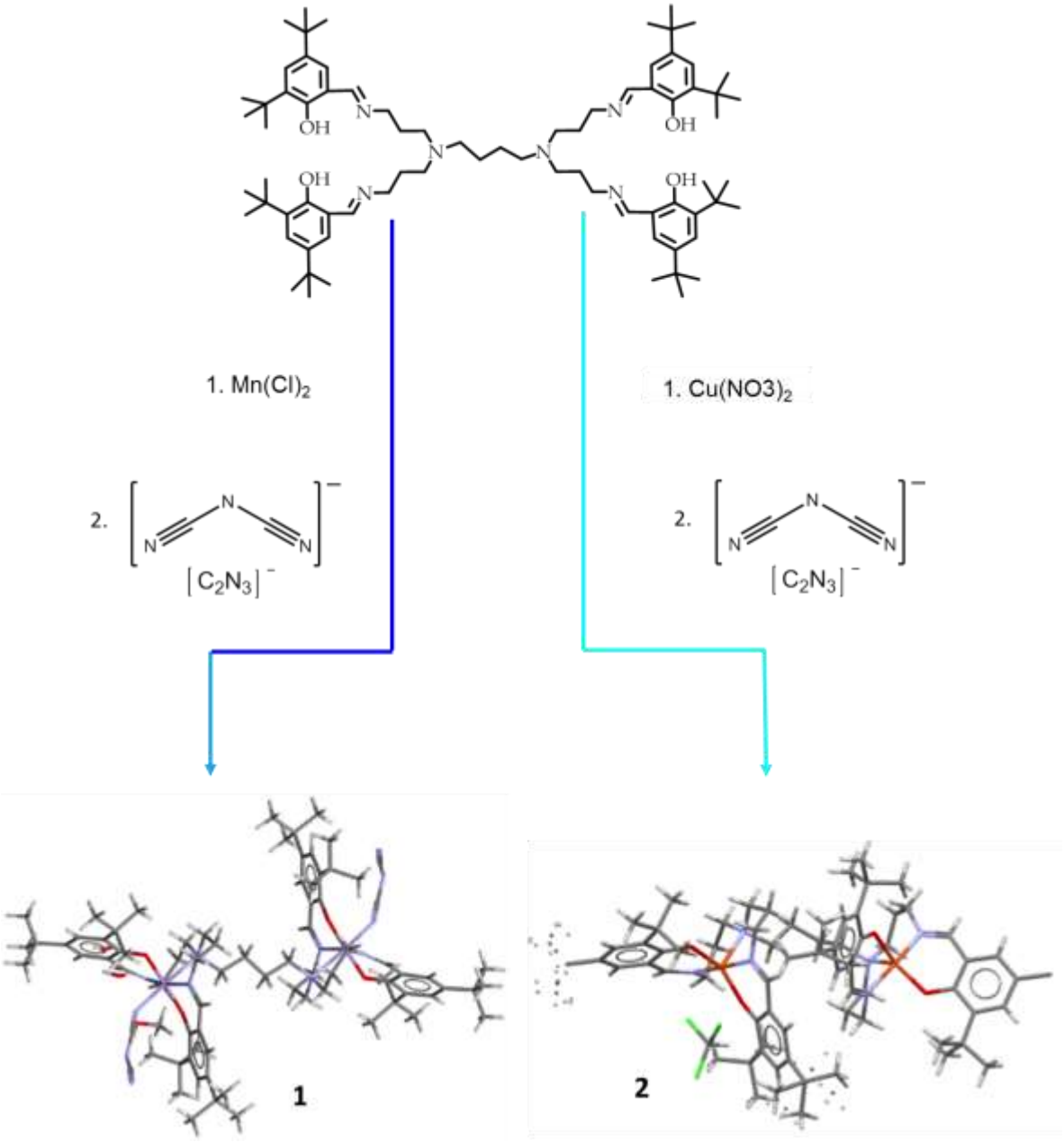
Abreviaturas

D4	*N,N,N´,N´*-tetrakis-{3-[(3,5-diterbutil-2-hidroxibeciliden)-amino]propil}-1,4-butanodiamina
Dca	Dicianamido
MeOH	Metanol
UV-Vis	Ultravioleta visible
IR	Infrarrojo
RMN-^{1}H	Resonancia magnética nuclear
EM	Espectrometría de masas
RPE	Resonancia paramagnética electrónica
OA´s	Orbitales atómicos
OM	Orbital molecular
TCML	Transferencia de carga metal–ligante
TCLM	Transferencia de carga ligante-metal
Pbc	Pirámide de base cuadrada
Bpt	Bipirámide trigonal
ν	Vibración de estiramiento
δ	IR: Vibración de flexión; en RMN: desplazamiento químico
m/z	Relación masa carga
χ	Susceptibilidad
MB	Magnetón de Bohr
G1	Primera generación
MEV	Método de enlace valencia
DRX	Difracción de Rayos X
λ_{max}	Longitud de onda máxima
FAB	Bombardeo con átomos rápidos
DAB-Am4 G1	Dietilenbutilamina-tetraamida, primera generación

Resumen

En este trabajo de tesis se reporta la metodología y la caracterización electrónica, magnética y estructural de nuevos compuestos de coordinación a partir del ligante *N,N,N´,N´*-tetrakis-{3-[(3,5-diterbutil-2-hidroxibeciliden)-amino]propil}-1,4-butanodiamina (D4), ligante puente dicianamido (*dca*) e iones de la primera serie de transición. Se obtuvieron dos nuevos compuestos de coordinación a partir de síntesis tradicional: [Mn^{III}(D4)(*dca*)] **1** y [Cu^{II}(D4)] **2** con rendimientos del 40 y 71%, respectivamente. Los espectros de UV-Vis mostraron las bandas de las transiciones π–π^* con λ_{max} 239-249 nm y n-π^* con λ_{max} 262–263 nm, correspondientes al ligante libre D4, las bandas *d-d* típicas de compuestos con iones de metales de transición con $\lambda_{max}/\varepsilon$ = 643-958 nm/3131-85 M^{-1}/cm y aparecen las transiciones de transferencia de carga metal-ligante o ligante-metal. En IR se observa que para los espectros de **1** y **2** desaparece la vibración del ν O-H (2802 cm^{-1}) presente en el D4. En el intervalo de 509 - 449 cm^{-1} se observan las vibraciones correspondientes a los enlaces M-O y M-N. En RMN-^{1}H para los compuestos de coordinación no se pudieron cuantificar los protones por los anchos de línea de sus espectros, típicos de compuestos paramagnéticos. Los espectros de RPE de **1** son axiales y presentan señales típicas de Mn(II), Mn(III) y Mn(IV); con una relación de A_{80}/ A_{300} = 1.7874. Los espectros de RPE de **2** en polvo a 300 K muestra un singulete ancho con una g_{300K} = 2.0817, y a 80 K se observa un espectro con incipiente rombicidad con valores de g_1= 2.287, g_2= 2.081 y g_3= 1.836 que corresponde a un s = 1/2, con una relación de A_{80}/ A_{300} = 1.06. Las mediciones de μ_{eff} vs *T*, *M* vs *H* de **1** muestran comportamiento antiferromagnético y **2** se observa que tienen un comportamiento ferromagnético. Se obtienen monocristales de los dos compuestos de coordinación las estructuras cristalizan en un grupo espacial C2/c.

Resumen gráfico



Capítulo 1

1.1 Introducción

Los dendrímeros son macromoléculas con patrones fractales que poseen propiedades únicas incluyendo su alto peso molecular, su distribución globular, forman estructuras bien definidas y su fácil funcionalización en la periferia. Estas macromoléculas se caracterizan por tener un centro, capas de unidades ramificadas, y grupos terminales. Estos tienen varias aplicaciones; por ejemplo: se utilizan como catalizadores, biosensores, adhesivos en la administración de fármacos, agentes de contraste en resonancia magnética de imagen, antimicrobianos y en química de coordinación [Malgas-Enus *et al*, 2008; Helms *et al,* 2006; Villaraza *et al*, 2010; Abbasi *et al,* 2014; Baca *et al,* 2016].

Los grupos terminales de los dendrímeros se pueden funcionalizar con grupos que contengan átomos donadores de densidad electrónica para sintetizar ligantes, que se pueden coordinar a iones metálicos como los de la primera serie de transición, permitiendo el acceso a materiales altamente ordenados con propiedades magnéticas, electrónicas y foto ópticas [Calabretta *et al*, 2007; Domracheva *et al*, 2006]. Estos metalodendrímeros también se pueden utilizar como modelos de sistemas biológicos, debido a que los dendrímeros con iones metálicos exhiben algunas funciones biológicas, tales como la transferencia de electrones y la capacidad de unir moléculas de oxígeno [Domracheva *et al*, 2006].

La mayoría de los metalodendrímeros son moléculas flexibles, tienen muchas conformaciones y los que tienen estructuras abiertas, afectan el crecimiento de monocristales [Ottaviani *et al*, 2002]. Varias técnicas computacionales y experimentales han sido empleadas para obtener información estructural de los metalodendrímeros en disolución y en estado sólido, pero solo la difracción de rayos X permite la adquisición de datos sobre las conformaciones interna de éstos

[Sánchez-Méndez *et al*, 2007]. La conformación adoptada por las ramificaciones de los metalodendrímeros en disolución es importante porque determina el ambiente y la accesibilidad de los centros metálicos [Sánchez-Méndez *et al*, 2007]. La falta de orden a larga la distancia y hace difícil la caracterización de los metalodendrímeros por difracción de rayos X, sin embargo, se puede conocer la estructura indirectamente por otras técnicas espectroscópicas como UV-Vis, IR, etc, [Benito *et al*, 2006].

En esta tesis se presenta la síntesis de nuevos compuestos de coordinación con el ligante *N,N,N´,N´*-tetrakis-{3-[(3,5-diterbutil-2-hidroxibenziliden)-amine]propyl}-1,4- butanodiamine (D4) [Martinovic *et al*, 2008], el ligante puente *dca* y con los iones de la primera serie de transición Mn(II) y Cu(II) utilizando la metodología de síntesis tradicional, así como sus estudios electrónicos, magnéticos y estructurales.

1.2 Antecedentes

La química es el estudio de las propiedades y cambios que experimenta la materia [McMurry, 2001] y está presente en muchas actividades cotidianas, desde encender un fósforo hasta puntos más transcendentales como el desarrollo de medicamentos [Brown *et al*, 2004].

Los compuestos de coordinación han constituido un reto en las rutas de síntesis o en su purificación. En la actualidad constituyen un amplio campo en la medicina [Huheey, 1997], industria, electrónica, etc. [Askeland, 2004]. En los compuestos de coordinación las bases de Lewis, denominados ligantes, son moléculas o aniones que poseen átomos con pares electrónicos libres. Los ácidos de Lewis son átomos o iones aceptores de densidad electrónica. Por lo tanto, un compuesto de coordinación se forma cuando una base de Lewis se enlaza a un centro metálico (átomo o ion) que es un ácido de Lewis [Cotton, 1999].

1.2.1 Dendrímeros

Los dendrímeros son una nueva de clase de moléculas con arquitecturas y dimensiones particulares, en contraste con los polímeros que son lineales [Malgas-Enus *et al*, 2008], estas macromoléculas son de tamaño nano, radialmente simétricas, con estructuras bien definidas homogéneas y monodispersadas. Consisten en ramas similares a los árboles [Abbasi *et al*, 2014]. El término dendrímero fue establecido por Tomalia y colaboradores, el cual se deriva de las palabras griegas *dendri* que significa ramificado como árbol y *meros* que significa parte de [Fréchet *et al*, 2001]. Los dendrímeros tienen estructuras con características particulares, poseen tres partes estructurales: 1) el núcleo, da información acerca del tamaño, forma y direccionalidad está unido a las capas interiores a través de enlaces covalentes; 2) las capas internas, están constituidas de unidades repetitivas de forma ramificada estas definen el tipo y cantidad de espacios vacíos que pueden llegar a tener; 3) los grupos terminales pueden ser reactivos o pasivos. Los grupos funcionales terminales, se pueden funcionalizar y coordinarse con iones metálicos (Figura 1) [Fréchet *et al*, 2001].

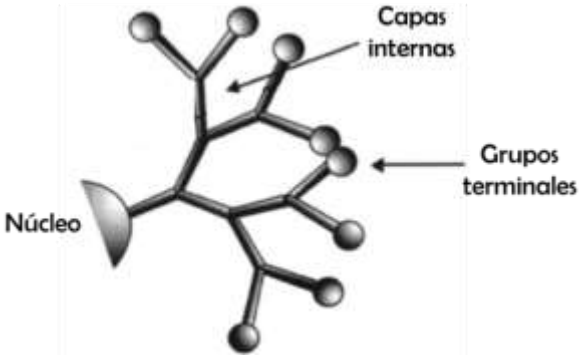


Figura 1. Las tres partes principales de un dendrímero.

Los dendrímeros se sintetizan usualmente por dos métodos (Figura 2): *i*) la síntesis divergente, se construyen paso a paso, se crece el dendrímero del núcleo hacia afuera y *ii*) la síntesis convergente, en la que se crecen primero las ramas y posteriormente se unen al núcleo [Fréchet *et al,* 2001].

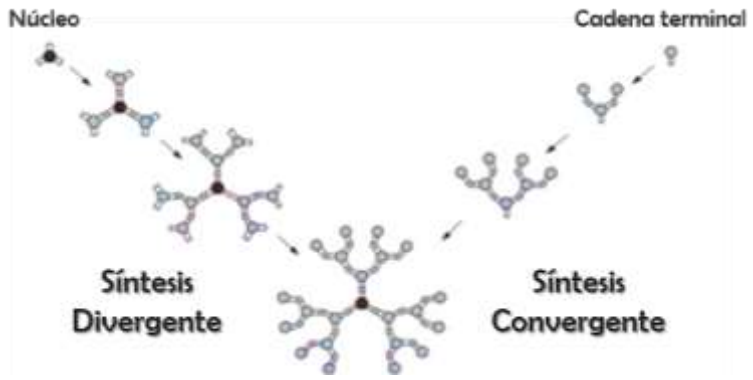


Figura 2. Síntesis divergente y convergente.

Los dendrímeros se pueden utilizar como ligantes que posteriormente se coordinen a iones metálicos 3*d*. Dos propiedades importantes de los dendrímeros son su arquitectura y sus dimensiones debido a que pueden ser modificados para presentar diversos grupos funcionales e incrementar sus aplicaciones para la obtención de compuestos de coordinación con diferentes geometrías y números de coordinación [Malgas-Enus *et al*, 2008].

1.2.2 Ligantes tipo salen

En este caso las bases de Schiff se obtienen de la condensación de derivados de salicilaldehidos con diaminas (Figura 3). Los átomos donadores son dos nitrógenos de las iminas y dos oxígenos de los fenolatos.

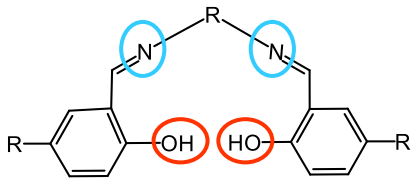


Figura 3. Estructura general y átomos donadores de los ligantes tipo salen.

Estas bases de Schiff se han utilizado como ligantes en la síntesis de compuestos de coordinación con metales de la primera serie de transición. Por la estructura que tienen y las propiedades de las bases de Schiff tienen diversas aplicaciones: 1) pueden formar compuestos de coordinación con diversas geometrías, 2) también puede formar compuestos con propiedades catalíticas

[Hirotsu *et al*, 2009] y antimicrobianos [Casanova *et al*, 2018], 3) cuando las bases de Schiff se coordinan con metales de la primera serie de transición pueden formar compuestos con transición de espín, ya que pueden experimentar bajo espín (LS) y alto espín (HS) [Wang *et al*, 2017].

1.2.3 Compuestos de coordinación con dendrímeros

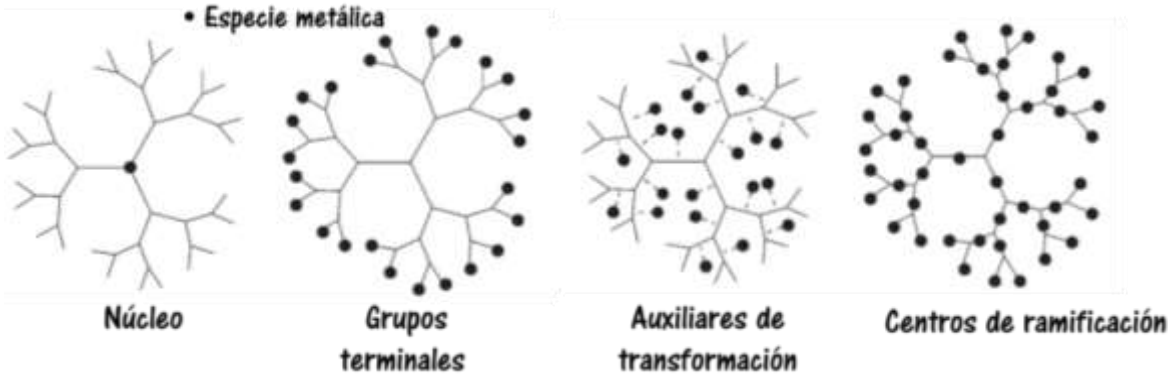


Figura 4. Clasificación de los metalodendrímeros.

El término metalodendrímeros se utiliza para nombrar a los dendrímeros que contienen átomos metálicos. El metal se puede situar en el núcleo, en la unidad repetitiva o en los grupos terminales del dendrímero (Figura 4) [De Jesús *et al*, 2008]. Se han desarrollado nuevos compuestos de coordinación utilizando dendrímeros con aplicaciones potenciales en diversas áreas como fotoquímica, magnetismo, electroquímica y catálisis [Smith *et al*, 2003]. La estructura, la forma, el tamaño y la actividad catalítica de los metalodendrímeros dependen del tipo de metal coordinado [Martinovi *et al*, 2008]. La característica más relevante de los metalodendrímeros para utilizarlos como catalizadores es su solubilidad y las dimensiones de su estructura [De Jesús *et al*, 2008].

En años recientes se han reportado compuestos de coordinación de Ni(II) sintetizados a partir del dendrímero DAB-Am4 G1 funcionalizado con salicilaldehido (Figura 5). Estos compuestos se usan como precursores de catalizadores en la polimerización del norborneno. La ventaja de estos precursores

es su estructura macromolecular, porque combinan las propiedades de los catalizadores homogéneos y heterogéneos en un solo sistema. [Malgas-Enus *et al*, 2008].

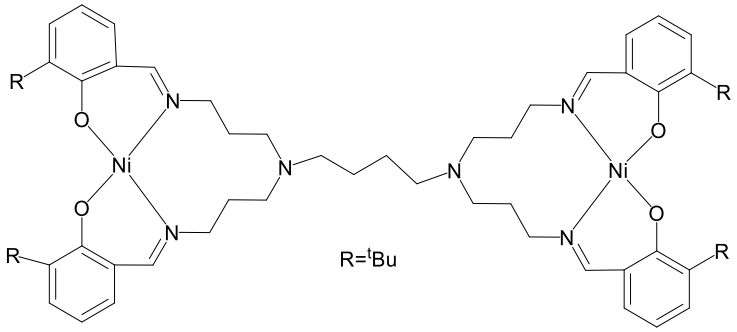


Figura 5. Estructura de los complejos de Ni de G1.

Los dendrímeros con un centro activo se pueden utilizar como mediadores de transferencia electrónica o convertidores de energía [Krishnan *et al*, 2009]. Martinovi y colaboradores también han sintetizado compuestos de coordinación con el dendrímero DAB-Am4 G1 funcionalizado con salicilaldehido y los iones Co(II), Cu(II) y Ni(II) (Figura 6). Los estudios electroquímicos muestran que estos compuestos son electroactivos porque se pueden usar como transportadores de electrones en dispositivos electrónicos [Martinovi *et al*, 2008].

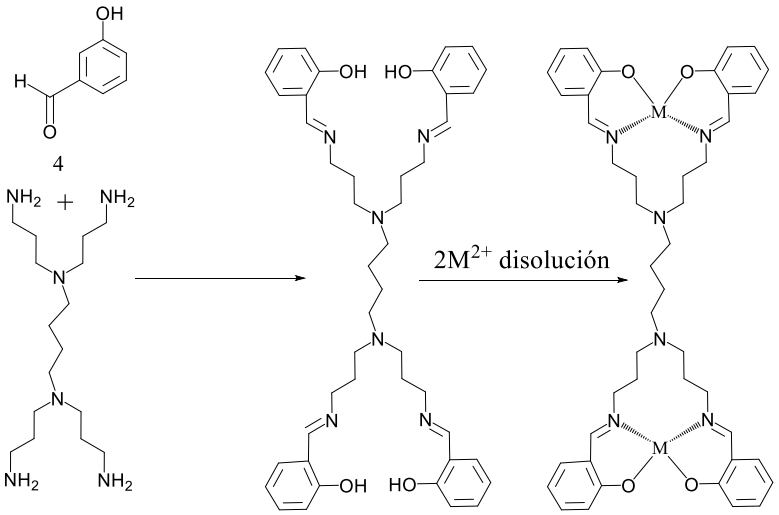


Figura 6. Funcionalización del dendrímero DAB-Am4 G1 con salicilaldehido y su posterior coordinación con iones metálicos 3d.

Además, los dendrímeros con iones metálicos pueden servir como nanoreactores, ya que los dendrímeros son capaces de formar complejos con una gran variedad de iones metálicos que pueden actuar como plantillas para la fabricación de nanopartículas. Estas plantillas ofrecen un mejor control sobre el tamaño, forma y polidispersidad que los polímeros lineales [Ottaviani *et al*, 1994]. Los dendrímeros pueden formar compuestos de coordinación con diferentes iones metálicos, tal es el caso de los dendrímeros poli-propileno imina (PPI) (Figura 7), pueden usarse para producir nanopartículas de metal tras la reducción del dendrímero-metal [Domracheva *et al*, 2006].

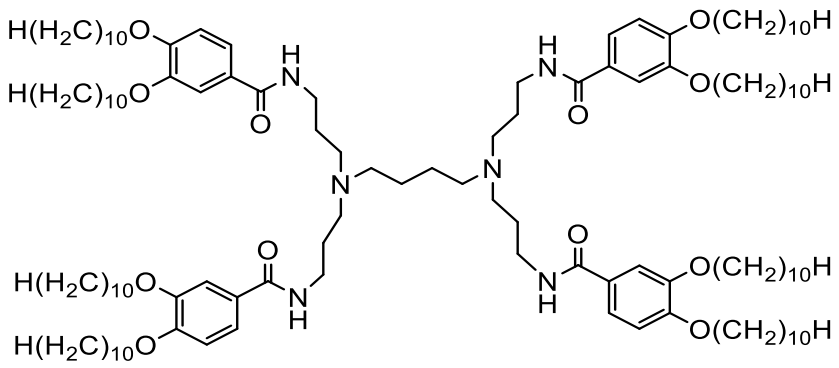


Figura 7. Ligante PPI de G1.

En los últimos años los compuestos de coordinación sintetizados a partir de los dendrímeros funcionalizados con bases de Schiff y metales de la primera serie de transición, han llamado el interés debido a que pueden presentar el fenómeno de transición de espín. La transición de espín o espín cruzado es un fenómeno que algunos compuestos con metales de la primera serie de transición que contengan la configuración electrónica de d^4-d^7 pueden experimentar una transformación mutua entre estados de alto y bajo espín [Wang *et al*, 2017]. Este fenómeno ocurre por condiciones externas como el calor [Hathwar *et al*, 2016], la presión [Tsujimoto *et al*, 2016] y campo magnético [Fujigaya *et al*, 2005]. Sin embargo, el enfoque basado en la estructura molecular sugiere que los efectos de espín cruzado se originan por cambios en la forma molecular; que son causados por las interacciones

intermoleculares como la naturaleza del contraión en la red cristalina, el disolvente de cristalización [Hathwar *et al*, 2016] o la rigidez de los ligantes [Wang *et al*, 2017].

Wang y colaboradores han sintetizado compuestos de coordinación con bases de Schiff y Mn(III) octaédricos con AsF_6^-, SbF_6^-, NO_3^-, $C_2H_5O^-$ y Cl^- como aniones. Estos compuestos se han investigado para determinar el impacto de los efectos del anión, las distorsiones del ligante y las estructuras intermoleculares en el comportamiento de espín cruzado. Los estudios estructurales y magnéticos indican que existe una correlación entre las fuerzas de empaquetamiento y sus propiedades magnéticas (Figura 8) [Wang *et al,* 2017].

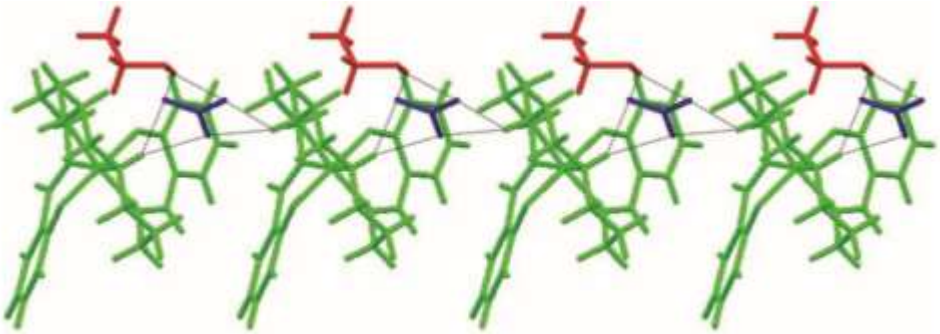


Figura 8. Arreglo cristalino de compuestos de coordinación de Mn(III), muestra los enlaces N-H···O y OH···O entre el compuesto de coordinación y los aniones NO^-_3 y moléculas del disolvente.

1.2.4 Ligantes puente

Por otra parte, los ligantes puentes desempeñan un papel muy importante en el magnetismo molecular, debido a sus diversos modos de puenteo porque se obtienen compuestos de coordinación polinucleares. El *dca* tiene tres sitios potenciales donadores de densidad electrónica a través del N (Figura 9), se pueden coordinar a iones metálicos.

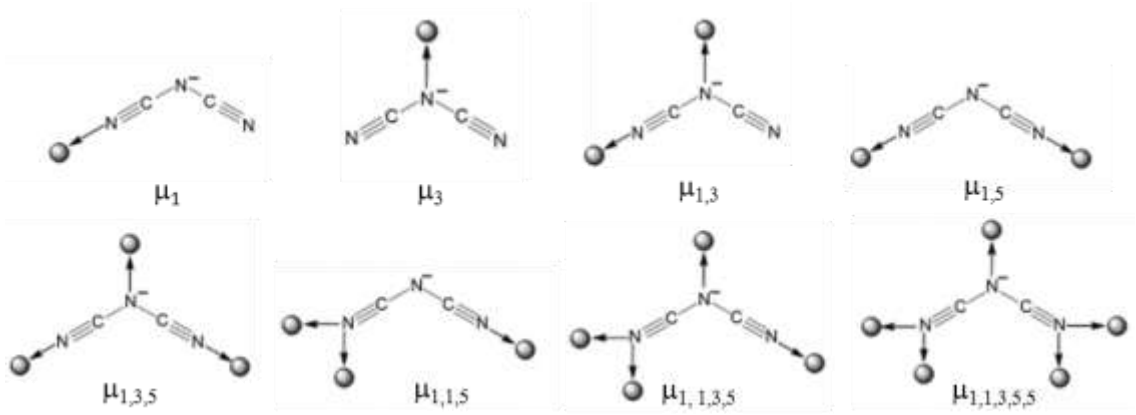


Figura 9. Modos de puenteo de dca.

Wen-Bo y colaboradores [When-Bo *et at,* 2014] han sintetizado compuestos de coordinación de Cu(II) con derivados de pirazoles y ligante puente *dca*. Los dos modos de puenteo diferente del *dca* muestra un fuerte acoplamiento antiferromagnético (Figura 10).

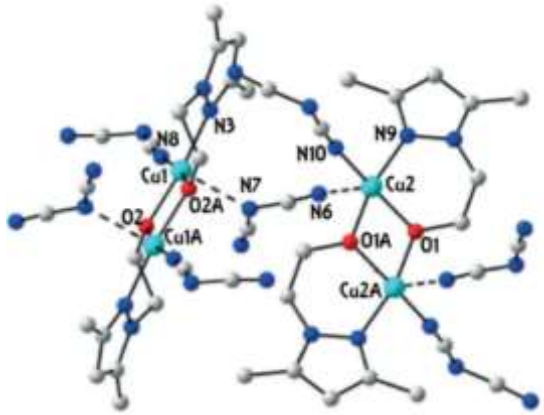


Figura 10. Estructura obtenida por Wen-Bo y colaboradores.

La síntesis de compuestos de coordinación polinucleares ha atraído el interés en la búsqueda de materiales funcionales con sitios poliméricos activos en sistemas biológicos y nuevos materiales. Por lo que Hopa y colaboradores [Hopa *et al*, 2016] han sintetizado nuevos polímeros de coordinación de Cu(II) con derivados de salicilaldimina, puenteados por *dca*. Estos compuestos son caracterizados por análisis elemental de CHN, IR, análisis térmico y DRX. Los estudios estructurales muestran que la unidad asimétrica dimérica de Cu(II), adopta una geometría

piramidal cuadrada distorsionada. Las unidades diméricas adyacentes a través *dca*, produce cadenas poliméricas unidimensionales (Figura 11).

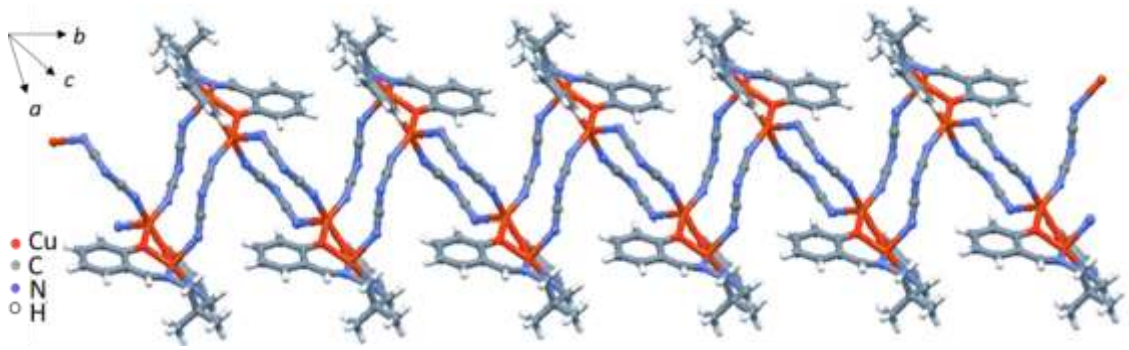


Figura 11. Cadena polimérica en zigzag de Cu(II), con dca terminales [Hopa et al, 2016].

En nuestro grupo de investigación se ha sintetizado por el método de síntesis directa un compuesto de coordinación a partir del dendrímero DAB-Am4 G1 funcionalizado con salicilaldehido (*N,N,N´,N´*-tetrakis-{3-[(2-hidroxibenciliden)-amina]propil}-1,4- butanodiamina)], *thb*) y Cu° [Cu_2(*thb*)]. La estructura cristalina de uno de ellos es una de las pocas obtenidas para moléculas ramificadas (Figura 12). [Cu_2(*thb*)] es dinuclear, donde los iones Cu(II) se separan por una cadena hidrocarbonada. Los estudios espectroscópicos y magnéticos mostraron que este compuesto actúa como un eficaz antioxidante en comparación con los medicamentos comerciales [Baca-Solis *et al*, 2016].

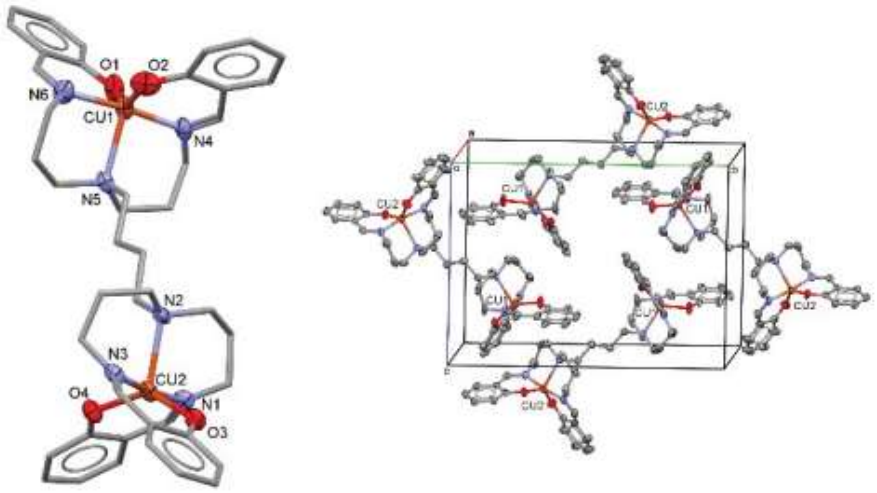


Figura 12. Estructura molecular de [Cu_2(thb)] y la celda unidad.

1.3 Justificación

La funcionalización de los dendrímeros son rutas para diseñar nuevos ligantes que pueden llegar a tener un alto número de sitios reactivos y coordinarse con iones metálicos [Fréchet *et al*, 2001]. Los compuestos de coordinación con ligantes dendrímeros e iones metálicos de la primera serie transición han sido ampliamente estudiados [Martinovi *et al,* 2008], porque presentan espectros de absorción característicos que permiten la identificación de la geometría alrededor del ion metálico y por su paramagnetismo que tienen importantes aplicaciones [Shriver *et al,* 1999]. También el ligante puente *dca* es usado para contribuir en la comunicación entre centros metálicos, porque puede modular la respuesta magnética debido a que tienen seis modos de puenteo diferentes, además de que contribuyen a la estructura debido a que forma estructuras rígidas lo que ayuda a la formación de monocristales [Wen-Bo *et al,* 2014].

Por lo anterior, en este trabajo de investigación se propone utilizar el dendrímero D4 para la obtención por síntesis tradicional de compuestos de coordinación con los iones Mn(II) y Cu(II); y usando *dca* como ligante puente, que se caracterizarán por espectroscopías electrónicas UV-Vis e IR, magnéticas RMN-^{1}H, EPR, χ vs T, M *vs* H y, estructuralmente por EM y Rayos-X.

1.4 Hipótesis

Es posible encontrar las condiciones de reacción entre los iones metálicos Mn(II) y Cu(II), el dendrímero D4, y el ligante puente dicianamido para obtener compuestos de coordinación que tengan propiedades electrónicas, magnéticas y estructurales que aporten conocimiento a la química de coordinación.

1.5 Objetivo general

Establecer las condiciones reproducibles de reacción para obtener nuevos compuestos de coordinación a partir del dendrímero D4, el ligante puente dicianamido y los iones Mn(II) y Cu(II) por síntesis tradicional, caracterizándolos por espectroscopías de UV-Vis, IR, RMN-^{1}H, RPE, *M vs T*, *M vs H*, EM y DRX de monocristal, que aporten conocimiento a la ciencia.

1.6 Objetivos específicos

- Establecer las condiciones reproducibles de reacción por síntesis tradicional para la obtención de nuevos compuestos de coordinación a partir del dendrímero D4, ligante puente dicianamido y los iones Mn(II) y Cu(II).
- Realizar pruebas de solubilidad de los productos de reacción puros y medir sus temperaturas de fusión (T_{fus})
- Llevar a cabo la caracterización electrónica mediante las espectroscopías de UV-Vis e IR.
- Realizar la caracterización magnética mediante espectrometrías de RMN-^{1}H, RPE y por estudios de χ variando la T, M variando el H.
- Hacer la caracterización estructural por EM y por DRX de monocristal y/o de polvos.

Capítulo 2

2.1 Metodología

2.1.1 Instrumentación

Las mediciones de T_{fus} se realizaron por triplicado en un fusiómetro marca Stuart, modelo SMP10. Las muestras se pesaron en una balanza analítica Plus Ohaus Mod. AP250E. Todas las mediciones de T_{fus} y los estudios espectroscópicos de IR, UV-Vis, RMN y RPE se repitieron para comprobar su reproducibilidad. Los espectros de UV-Vis se midieron en disolución de $CHCl_3$ a temperatura ambiente en un espectrofotómetro Shimadzu UV-3100S (λ = 200–1200 nm), usando celdas de cuarzo con 1 cm de longitud. En la Tabla 1 se resumen las concentraciones usadas para obtener la concentración de los espectros, midiéndose en dos concentraciones diferentes. Se hizo la deconvolución de los espectros utilizando el programa Origin 8.5 de OriginLab Corporation, para estimar el número de transiciones que se encuentran debajo de la envolvente y conocer sus λ_{max}.

Tabla 1. Concentraciones molares aproximadas de **1** *y* **2** *en las mediciones de UV-Vis.*

Compuestos	Bandas *d-d*	Espectro completo
[Mn(D4)(*dca*)], **1**	5.72×10^{-4}	2.8×10^{-6}
[Cu(D4)], **2**	1.63×10^{-4}	5.47×10^{-6}

Las mediciones de IR se efectuaron en un espectrofotómetro Nicolet Magna-IR 750, ($\bar{\nu}$ = 400 - 4000 cm^{-1}) utilizando pastillas de KBr como matriz. Los espectros de RMN-^{1}H se midieron en un espectrómetro Bruker Avance III de 500 MHz, en un intervalo de +100 a -100 ppm, utilizando $CDCl_3$ como disolvente y TMS como referencia. Los parámetros que se utilizaron fueron: 2048 scan, tamaño de FID 262144 Los espectros de RPE en banda X se obtuvieron con muestras de polvo policristalino a 77 y 300 K en un espectrómetro Bruker Elexsys-500-II del

laboratorio de mediciones magnéticas y biofísicas de la ESFM del IPN. Los espectros de masas se efectuaron en un espectrómetro de masas JEOL MStation JMS-700 empleando la técnica de bombardeo rápido de átomos (FAB^+), usando como matriz 2-nitrobenzaldehido (NBA). La colección de datos de rayos X de **1** y **2** se hizo en un difractometro STADIVARI de STOE, equipado con una micro-fuente de rayos X de AXO con un ánodo de plata y una óptica de rayos X de tipo Astix-f. El detector de rayos X es un detector "PILATUS-100K R" de DECTRIS, con un sensor de silicio y una red de 195 x 487 pixeles, estas mediciones se realizan en el IF-UAP. Las estructuras se resuelven utilizando el programa SHELXS-XL, y se refinan utilizando OLEX2. En la Tabla 2 se muestran algunos datos cristalográficos de **1** y **2**. Los estudios de magnetización y susceptibilidad se realizaron en un Magnetómetro SQUID Quantum Desing Physical Property Measurement System (PPMS®) en la Cornell University.

*Tabla 2. Principales datos cristalográficos de **1** y **2**.*

	1	**2**
Fórmula	[Mn(D4)(*dca*)]	[Cu(D4)]
P.M.	1510.83	1480.65
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c	C2/c
a (Å)	31.479(4)	25.4418(13)
b (Å)	13.0545(12)	17.3484(7)
c (Å)	29.655(4)	22.1480(12)
α(°)	90	90
β(°)	132.336(8)	119.198(4)
γ(°)	90	90
Volumen($Å^3$)	9008(2)	8533.5(8)
R – Factor(%)	5.64	6.55

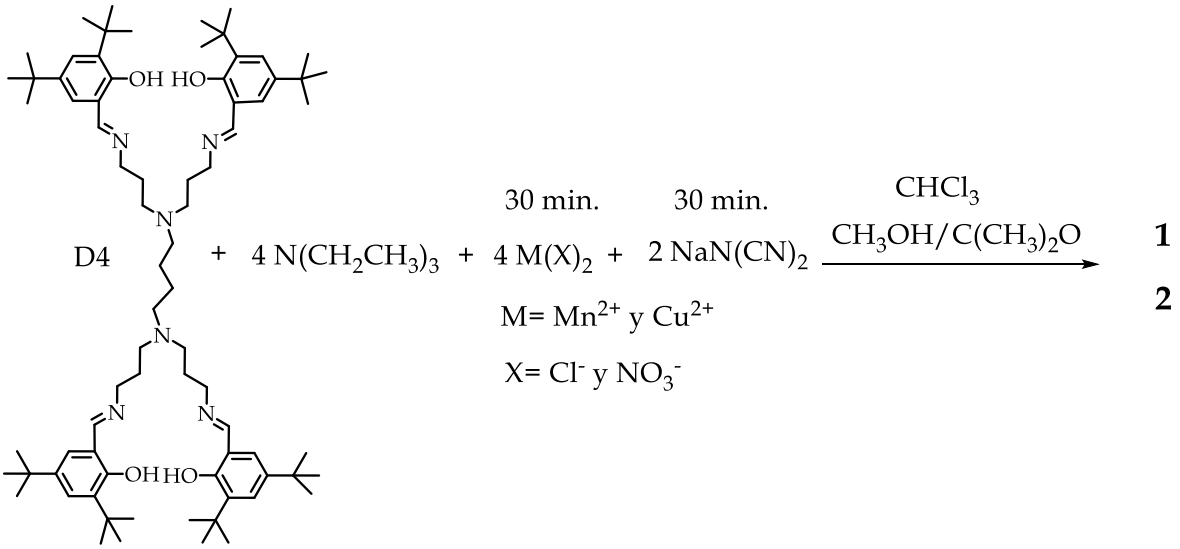
2.1.2 Materiales

Todos los compuestos químicos y disolventes fueron adquiridos con diferentes proveedores con certificación de calidad. El ligante D4 [Martinovic *et al*, 2008], fue sintetizado en el laboratorio de química organometálica y catálisis homogénea de la UAEM.

2.2 Síntesis de compuestos **1** y **2**

La síntesis de los compuestos de coordinación se llevó a cabo utilizando la metodología de Baca-Solis [Baca-Solis *et al*, 2016], mostrada en el Esquema 1.

0.05 mmoles del ligante D4 se disolvieron en $CHCl_3$, posteriormente se agregaron 0.2 mmol de $N(CH_3CH_2)_3$ para desprotonar a los grupos hidroxilo de D4 y se dejó reaccionar por 30 min a T_{amb}. Después se agregó gota a gota la sal metálica disuelta en una mezcla MeOH 50% / $(CH_3)_2CO$ 50%, se dejó reaccionar por otros 30 min a T_{amb}. Por último, se agregó el ligante puente *dca* disuelto en una cantidad mínima de H_2O, se dejó reaccionando por 5 minutos a $T_{amb.}$, después se detuvo la reacción y se filtró. El líquido filtrado se dejó en refrigeración.



*Esquema 1. Condiciones de reacción óptimas y reproducibles para **1** y **2**.*

[Mn(D4)(*dca*)], **1**: La estequiometria establecida fue: D4 0.05 mmol (5.8 mg), $N(CH_3CH_2)_3$ 0.2 mmol (2.20 mg), $MnCl_2$ 0.2 mmol (3.9 mg) y $NaN(CN)_2$ 0.1 mmol (0.82 mg). También se utiliza CH_3CN como disolvente de reacción. Rendimiento 40%. T_{fus} (C°) > 300. UV-Vis λ_{max} /nm (ε_{max} / $M^{-1}cm^{-1}$): 238 (31467.92), 242 (57479.96), 262 (57544.85), 306 (63367.66), 399 (20172.46), 643 (3131.89), 843 (522.54). IR (cm^{-1}): 2868 ν(C-H) , 1616 ν(C=N), 2270, 2214, 2152 ν(*dca*). RPE (g_{300K}/ g_{80K}) =3.776/4.160, 1.996/1.997, 1.897/1.992. Magnetización: $\chi_{mol}T^{300K}$ = 4.507 $cm^3mol^{-1}K$. Cristaliza en un sistema monoclínico, grupo espacial C2/*c*. Fórmula molecular: $[Mn_2(D4)(C_2N_3)2]$ · $2(CH_3OH)$ · $1.5(H_2O)$.

[Cu(D4)], **2**: Se usaron las siguientes cantidades de D4 0.05 mmol (5.8 mg), $N(CH_3CH_2)_3$ 0.2 mmol (2.1 mg), $Cu(NO_3)_2$ 0.4 mmol (5.7 mg), y $NaN(CN)_2$ 0.1 mmol (0.82 mg). Rendimiento 71%. UV-Vis λ_{max} /nm (ε_{max} / $M^{-1}cm^{-1}$): 239 (62588.02), 249 (55425.37), 263 (61702.60), 322 (16097.8), 379 (29991.63), 417 (6000.19), 767 (505.14), 958 (85.87). IR (cm^{-1}): 2953 ν(CH), 1629 ν(C=N). RPE: g_{300} = 2.081, ${g_1}^{80}$ = 2.287, ${g_2}^{80}$ = 2.081, ${g_3}^{80}$ = 1.836. Magnetización: $\chi_{mol}T^{300K}$ = 2.810 $cm^3mol^{-1}K$, θ = -0.71887 K, J = 213.39631 cm^{-1}. Cristaliza en un sistema monoclínico, grupo espacial C2/c. Fórmula molecular: $[Cu_2(D4)]$ · $1.475(CHCl_3)$.

En todas las reacciones se parte de los iones en estado de oxidación (II), pero en el compuesto **1** el estado de oxidación del ion metálico cambia a (III). Esta oxidación transcurre por el medio básico en el que se realiza y la presencia de oxígeno [Shriver *et al,* 1999] ya que las reacciones se llevaron a cabo sin atmósfera inerte.

Capítulo 3

2.3 Marco teórico: Fundamentos de las espectroscopías

2.3.1 Espectroscopía de Ultravioleta Visible (UV-Vis)

Es una espectroscopía de absorción electrónica que utiliza la radiación electromagnética en las regiones de ultravioleta cercano, lejano, visible e infrarrojo cercano y medio, del espectro electromagnético. Esta espectroscopía proporciona información sobre la distribución de los orbitales moleculares ya que la radiación electromagnética que absorbe la molécula tiene exactamente la energía correspondiente a la diferencia entre el estado excitado y el estado basal [Pavía *et al*, 2001; Drago, 1992].

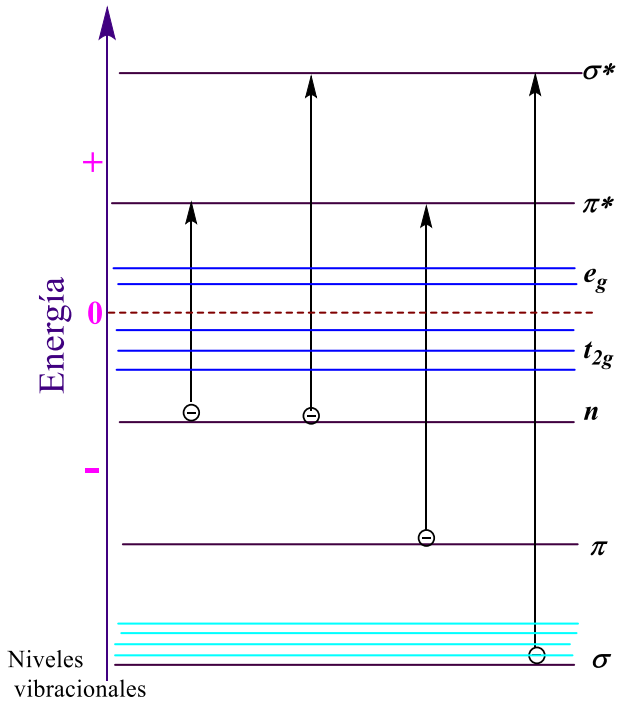
Cuando la molécula se irradia con energía electromagnética con longitudes de onda entre 190 nm a 1200 nm, entonces los electrones son promovidos a orbitales moleculares de mayor energía provocando así las transiciones electrónicas [Drago, 1992]. En las moléculas los orbitales moleculares de más baja energía potencial ocupados son los orbitales σ, mientras que los orbitales π se encuentran en niveles de energía potencial menos negativos que los σ, y los orbitales de no enlace (n) tienen pares de electrones no compartidos y se encuentran en niveles de energía de los orbitales atómicos, cero (Esquema 2) [Huheey *et al*, 1997; Drago, 1992].

Las transiciones *d-d* son características de compuestos de coordinación que se observan en región visible. Existen teorías que describen los enlaces en los compuestos de coordinación para poder entender sus propiedades. La teoría del campo cristalino supone que la única interacción entre el ion metálico y los ligantes es de tipo electrostático o iónico y los ligantes se consideran como cargas puntuales negativas [Huheey *et al*, 1997]. En el caso de un compuesto de coordinación octaédrico, por conveniencia se puede considerar que los ligantes ocupan

posiciones simétricas sobre los ejes de un sistema de coordenadas cartesianas con el ion metálico en el origen, sin embargo, no todos los orbitales resultan afectados en el mismo grado. Los orbitales que se encuentran sobre los ejes (dz^2 y dx^2-y^2) experimentan una repulsión más fuerte que los orbitales con lóbulos dirigidos entre los ejes (*dxy, dxz* y *dyz*), por lo tanto, los orbitales *d* se dividen en dos conjuntos; uno con degeneración doble (e_g) y otro con degeneración triple (t_{2g}) en un medio octaédrico con un grupo puntual O_h [Huheey *et al*, 1997; Shriver *et al*, 1999]. También se puede explicar la estructura electrónica de otras geometrías con la teoría de campo cristalino.

La separación de los orbitales *d* se ve afectada por la naturaleza del ión metálico, así como su estado de oxidación y la naturaleza de los ligantes que rodean al ion metálico. De acuerdo con la configuración del compuesto de coordinación dependerá la magnitud de la brecha energética (Δ). Cuando la Δ es menor que la energía de apariamiento de electrones en un mismo orbital tendrán estado de campo débil (espín alto), pero si la energía de apareamiento es mayor que la Δ, serán compuestos de campo fuerte (espín bajo) [Huheey *et al*, 1997; Ribas, 2000]. La energía de apareamiento es la energía requerida para colocar un electrón en un orbital que ya esté ocupado por otro electrón. Cuando un electrón se encuentra en un conjunto de orbitales degenerados, el electrón ocupará la máxima multiplicidad de espín [Shriver *et al*, 1999].

Los compuestos de coordinación también pueden llevar a cabo transiciones electrónicas de transferencia de carga, resultado de movimientos de electrones entre OM del metal y del ligante. Si un electrón es transferido de un OM hacia el OA del metal de similar energía que la del ligante, ocurre una transferencia de carga ligante-metal (*TCLM*), o en caso contrario, ocurre la transferencia de carga metal-ligante (*TCML*). Las *TCML* se observan comúnmente en compuestos de coordinación con ligantes que tienen orbitales π^* de baja energía y deficiente en electrones, especialmente si son ligantes aromáticos [Shriver *et al*, 1999].



Esquema 2. Orbitales moleculares y transiciones electrónicas del estado basal al estado excitado utilizando energía UV-Vis.

Sin embargo, no todas las transiciones pueden ser observadas, ya que hay reglas de selección derivadas modelos cuánticos que permiten las transiciones. Las reglas de selección son: 1) Regla de Laporté: en una molécula o ion centro-simétrico, las únicas transiciones permitidas son aquellas en las que hay cambio de simetría del estado final con respecto al estado inicial. 2) Regla de multiplicidad de espín: el campo eléctrico de la radiación incidente no puede modificar las orientaciones de los espines de los electrones de una molécula, por ejemplo un estado singulete ($S = 0$) no puede cambiar a un estado triplete ($S = 1$) durante la transición. Es decir, las transiciones entre estados en las que esté involucrado un cambio de multiplicidad están prohibidas ($S = 2s + 1$) [Shriver *et al*, 1999]. 3) Para moléculas sin centro de simetría las transiciones dependen de las simetrías del estado inicial y final. Si el producto directo de las representaciones irreducibles del estado inicial y final por la del operador del momento magnético $\hat{M}$ es igual a una especie de simetría A_1 la transición es permitida [Drago, 1992].

Por otro lado, el parámetro *f* proporciona información acerca de la intensidad de la transición en un espectro experimental. Este parámetro se define como la fuerza del oscilador de la intensidad integrada (Ecuación 1) y da la información de la probabilidad de la transición.

$$f = 4.315x10^{-9} \int \varepsilon d\bar{v} \qquad \textit{Ecuación 1}$$

donde, ε es la absortividad molar y $\bar{v}$ el número de onda. Para una señal simétrica (una sola transición electrónica) *f* se aproxima a la Ecuación 2.

$$f \approx (4.6x10^{-9})\varepsilon_{max\,\Delta v_{\frac{1}{2}}} \qquad \textit{Ecuación 2}$$

donde ε_{max} la absortividad molar del pico máximo y $\Delta v_{\frac{1}{2}}$ es el ancho de la banda a la mitad de la altura. La intensidad integrada, *f* de una banda de absorción se relaciona con la integral del momento de la transición (Ecuación 3).

$$f \propto \left|\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{el} \widehat{M} \psi_{el}^{ex} dv\right|^2 = D \qquad \textit{Ecuación 3}$$

donde *D*, es la fuerza del dipolo eléctrico, ψ_{el} y ψ_{el}^{ex} son las funciones de onda del estado basal y el excitado, $\widehat{M}$ es el operador de momento dipolar eléctrico y el cuadrado de la integral se conoce como la integral de momento de la transición. El valor de *D* representa el desplazamiento de la carga durante la transición, si *D* = 0 la transición es prohibida. Cuando la integral es igual a cero la intensidad es nula, por lo tanto, la transición es prohibida. Se utiliza la simetría de las funciones de onda de los OM, ya que las funciones de onda que describan al sistema total de las moléculas carecen de precisión; por lo tanto, la simetría de la estructura electrónica es la que informa si la transición es permitida o no.

De acuerdo con las reglas de selección mencionadas anteriormente las transiciones entre orbitales *d* estarían prohibidas por la regla de Laporté. En los compuestos de coordinación la centrosimetría perfecta se pierde debido a la distorsión por la presencia de los ligantes coordinados al centro metálico. Cuando los orbitales rompen su degeneración da lugar al movimiento de electrones entre

los nuevos grupos de orbitales *d*, es decir la transición se vuelve permitida [Shriver *et al*, 1999; Pavia *et al*, 2001].

2.3.2 Espectroscopía de Infrarrojo (IR)

Esta espectroscopía de absorción se basa en el modelo del oscilador simple, es necesario considerar dos masas conectadas a un resorte. Al separar estas dos masas hay una fuerza que actúa para regresar al sistema a su posición de equilibrio. Esta fuerza es proporcional al desplazamiento definido por Δr (Ecuación 4), donde k es la constante de fuerza para un sistema molecular que se mantiene unido por un enlace químico [Drago, 1992].

$$f = -k\Delta r \qquad \textit{Ecuación 4}$$

El movimiento resultante que se desarrolla cuando las dos masas se sueltan y oscilan describe el movimiento armónico simple. Sin embargo, para enlaces químicos esto no se cumple porque en un sistema molecular el movimiento resultante no puede ocupar estados de energía continuos, ocupa estados cuantizados y discretos [Drago, 1992].

Las moléculas absorberán radiación infrarroja, como energía de excitación vibracional, siempre y cuando existan cambios en el momento dipolar de la molécula [Drago, 1992]. Cualquier cambio en la magnitud y dirección del dipolo durante una vibración dan lugar a un dipolo oscilante que puede interactuar con la componente del campo eléctrico de la radiación del infrarrojo. Esta es la condición para que la molécula lleve a cabo las transiciones vibracionales. La única regla de selección se deriva del oscilador cuántico anarmónico y establece que solo ocurre transiciones para $\Delta\nu = +1$ [Drago, 1992].

La diferencia en energía entre dos niveles vibracionales diferentes se define por ΔE (Ecuación 5), en otras palabras, es la energía necesaria para que se lleve a cabo la transición.

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

donde h, es la constante de Planck con valor de 66.6262x10^{-27} erg s, μ, la masa reducida es igual a $\mu = m_1 m_2 / m_1 + m_2$. La relación entre la energía y la frecuencia se da por $\Delta E = h\nu = hc/\lambda = hc\bar{\nu}$. La frecuencia $\bar{\nu}$ es única y se utiliza para caracterizar un enlace en particular, por lo tanto, proporciona información de los grupos funcionales presentes en una molécula [Drago, 1992].

En una molécula los átomos que forman el enlace no están fijos, sino que vibran y esto hace que la molécula vibre como un todo [Pavia *et al*, 2001]. Cada estado de energía vibracional se caracteriza por generar movimientos vibracionales de enlace a los que se les denominan modos normales de vibración y se definen como movimientos independientes y autorepetitivos que tiene una molécula [Drago, 1992]. El número de modos normales de vibración define el espectro vibracional de cada molécula. Si consideramos una molécula formada por N átomos, las coordenadas x, y, z describiendo una posición de cada átomo en el espacio esta molécula tendrá 3N grados de libertad en un plano 3D [Pavia *et al*, 2001]. Los grados de libertad de la molécula se describen por 3N coordenadas. Ciertas combinaciones de estos grados de libertad corresponden a los movimientos traslacionales y rotacionales de las moléculas. Por lo tanto, para conocer el número total de modos normales de vibración de una molécula se utiliza la regla 3N-5 (para moléculas lineales) y 3N-6 (para moléculas no lineales) [Drago, 1992].

El símbolo ν_n se utiliza para etiquetar frecuencias de vibraciones fundamentales, este símbolo se designa para niveles de vibración de un modo en una molécula. La frecuencia total más alta de vibración simétrica se denomina por convención ν_1, la segunda frecuencia sería la ν_2, y así sucesivamente. Cuando las vibraciones simétricas han sido asignadas, por consiguiente, se asignan las vibraciones asimétricas por orden decreciente de la frecuencia [Drago, 1992]. Se observan bandas de combinación cuando se excitan simultáneamente más de dos

vibraciones fundamentales (ν_1 y ν_2), esto sucede si una vibración fundamental no ocurre debido a la simetría. La combinación implica la suma ($\overline{\nu_1} + \overline{\nu_2}$) de dos frecuencias, también es posible observar una banda diferente donde las frecuencias se restan ($\overline{\nu_1} - \overline{\nu_2}$) [Pavia *et al*, 2001].

2.3.3 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de protón (RMN-^{1}H)

Los núcleos atómicos están formados por neutrones, protones y otras partículas subatómicas que tienen momentos magnéticos angular orbital y angular de espín, la resultante de la suma vectorial de todos los momentos orbitales de espín, dando como resultado el momento angular de espín nuclear con su número cuántico *I*. Dependiendo de cómo estas partículas se aparean en el núcleo, el espín resultante tendrá valores de espín nuclear I=1 o ≠0 [Drago, 1992].

El espín nuclear desapareado produce un momento magnético el cual se orienta en un campo magnético, H_0, m_I. El número cuántico de momento angular de espín nuclear, m_I, toma valores de I, I-1, . . ., (-I+1), -I. Para un núcleo con I=1/2, como el hidrógeno que m_I = ±1/2 corresponden a las derivaciones del vector de momento magnético a favor o en contra del campo magnético aplicado H ≠0 [Drago, 1992]. Para este núcleo el estado de menor energía es m_I = +1/2 ó α y el de mayor energía m_I =-1/2 ó β, y se encuentran degenerados energéticamente (Figura 13). La ruptura de degeneración energética entre estos dos estados corresponde a la energía de la región de radiofrecuencia. Esta diferencia de m_I por H_0 se llama efecto Zeeman nuclear y el Hamiltoniano que describe este sistema se indica en la Ecuación 6 [Pavia *et al*, 2001].

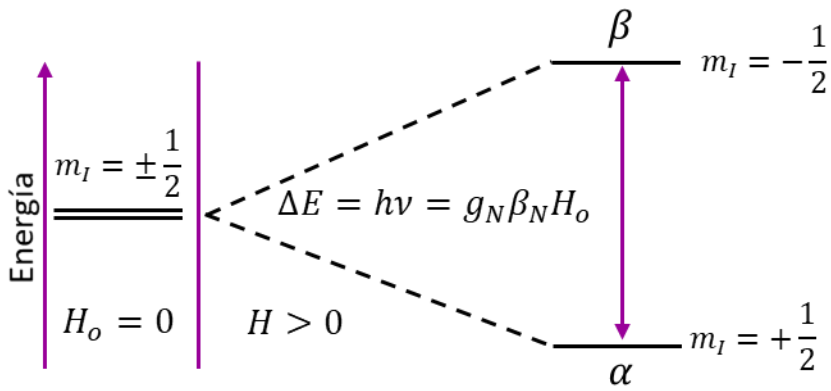


Figura 13. Desdoblamientos de los estados $m_I = \pm 1/2$ en un campo magnético.

$$\widehat{H} = -g_N \beta_N H_O \widehat{I_Z} \qquad \textit{Ecuación 6}$$

donde g_N es el factor g nuclear, β_N magnetón nuclear, H_0 campo magnético, y $\hat{I}_Z$ es el operador de espín nuclear, en la dirección z del campo aplicado.

El experimento de RMN es muy importante porque la energía de resonancia nuclear depende del ambiente electrónico y magnético alrededor del núcleo. Los electrones protegen al núcleo si están cerca de él, o lo desprotegen sin son atraídos por el núcleo vecino. Esto hace que le campo magnético H_N sea diferente al campo aplicado H_O (Ecuación 7).

$$H_N = H_O(1 - \sigma) \qquad \textit{Ecuación 7}$$

donde σ es la constante de protección, es una cantidad sin dimensiones, representa que tanto el núcleo está protegido por los electrones. Por esto los protones del mismo tipo de átomos en una molécula tienen diferentes desplazamientos químicos respecto a la referencia (TMS) [Drago, 1992]. La ecuación 8 describe la probabilidad de la transición en RMN.

$$P = 2\pi\gamma_N^2 H_1^2 |< \varphi^{ex}|\widehat{I_x}|\varphi >|^2 g(\omega) \qquad \textit{Ecuación 8}$$

donde γ_N es la constante giromagnética, H_1 es el campo magnético, φ y φ^{ex} son las funciones de onda del estado inicial y del estado excitado, $\widehat{I_x}$ es el operador

de espín nuclear en la dirección x y $g(\omega)$ es la función de la forma de línea general, la cual es una función empírica que describe la variación de la absorción cerca dela resonancia [Drago, 1992].

Al evaluar los elementos del determinante secular en ausencia del campo magnético $H = 0$, solamente con la componente z. Entonces los elementos de la forma $\langle|\widehat{I_x}|\rangle$ y $\langle|\widehat{I_y}|\rangle$ y los elementos fuera de la diagonal $\langle\alpha|\widehat{I_z}|\beta\rangle$ y $\langle\beta|\widehat{I_z}|\alpha\rangle$ son cero. Solo los elementos de la diagonal $\langle\alpha|\widehat{I_z}|\alpha\rangle$ y $\langle\beta|\widehat{I_z}|\beta\rangle$ son diferentes a cero. Sin elementos fuera de la diagonal el conjunto base no se combinan, por lo tanto, funciones de onda son α y β. Cuando estas dos funciones son sustituidas en la ecuación 8 para φ y φ^{ex}, los elementos de matriz son cero tomando solo I_z y la transición es prohibida.

Cuando se considera el campo H_1 a lo largo del eje x, entonces se toma cuenta I_X. En la matriz se tiene que los elementos de la diagonal $\langle\alpha|\widehat{I_x}|\alpha\rangle$ y $\langle\beta|\widehat{I_x}|\beta\rangle$ son cero, pero los elementos fuera de la diagonal $\langle\alpha|\widehat{I_x}|\beta\rangle$ y $\langle\beta|\widehat{I_x}|\alpha\rangle$ son diferentes de cero. Estos elementos fuera de la diagonal son importantes porque promueven un mecanismo para inducir la transición de α a β debido a que las nuevas funciones de onda no son puras. Cuando las nuevas funciones de onda φ se sustituyen en la ecuación 8 y la probabilidad de la transición es diferente de cero, la transición es permitida [Drago, 1992].

Considerando el caso donde $\boldsymbol{I}$ = 1, los elementos fuera de la diagonal desaparecen y las transiciones permitidas son entre niveles adyacentes $\Delta m_I = \pm 1$, ésta es la regla de selección de las transiciones nucleares [Drago, 1992].

En compuestos paramagnéticos o radicales libres, los electrones desapareados se encuentran deslocalizados en toda la molécula y la presencia de este electrón o electrones desapareados en un OM polariza a los electrones apareados de las capas externas de los átomos vecinos. El OM que contenga a los electrones apareados se modificará por la presencia del electrón o electrones desapareados en otro OM de

tal manera, el electrón que contenga el momento magnético de espín alineado con el momento magnético del electrón desapareado, tendrá una ligera preferencia de ocupar la región del espacio de su OM cercana al electrón desapareado. Por el contrario, el otro electrón desapareado tendrá una ligera preferencia por ocupar la región de su OM más alejado del electrón desapareado [Bertini *et al*, 2001].

Tomando en cuenta lo anterior existe la probabilidad de que el electrón desapareado se encuentre sobre el núcleo que se está estudiando. Los OA´s *s* tienen la densidad electrónica máxima en el núcleo. Si un electrón desapareado ocupa un orbital *s* o un OM que contenga un orbital *s* hay probabilidad de que el electrón desapareado éste en el núcleo [Drago, 1992].

La contribución del desplazamiento químico llamado desplazamiento isotrópico es el promedio de momento magnético de espín electrónico que se encuentra en el núcleo estudiado. En la práctica el desplazamiento isotrópico se define como la diferencia del desplazamiento químico en una molécula paramagnética y el desplazamiento químico diamagnético (Ecuación 9). Podemos encontrar que el desplazamiento químico en una molécula paramagnética tiene dos contribuciones (Ecuación 10) [Drago, 1992; Bertini *et al*, 2001].

$$\hat{H}_{Isotrópico} = \hat{H}_{paramagnético} + \hat{H}_{diamagnético} \qquad \textit{Ecuación 9}$$

$$\hat{H}_{Paramagnético} = \hat{H}_{dipolar} + \hat{H}_{Fermi} \qquad \textit{Ecuación 10}$$

La contribución dipolar es la interacción del momento magnético nuclear a través del espacio con la nube de densidad electrónica en la molécula descrita por el Hamiltoniano de la Ecuación 11. Esta interacción se divide por la aproximación dipolar centrada en el metal y por la contribución centrada en el ligante. Es difícil evaluar esta interacción debido a que no se conoce la densidad de espín sobre todo el espacio [Drago, 1992].

$$\hat{H}_{dipolar} = -g\beta g_N \beta_N ((\hat{S} \cdot \hat{I})/r\text{^}3 - (3(\hat{S} - \hat{r})(\hat{I} \cdot \hat{r})/r\text{^}5) \qquad \textit{Ecuación 11.}$$

donde β es el magnetón de Bohr que tiene un valor de 9.274096x10^{-21}, g es el valor para un electrón libre que tiene un valor de 2.0023193; $\hat{r}$ es el vector entre los momentos magnéticos de espín nuclear y electrónico; $\hat{S}$ es el operador de espín electrónico [Drago, 1992].

La contribución por contacto de Fermi surge por la presencia de la densidad de espín electrónico sobre el núcleo, cuando se aplica un campo magnético externo que genera un campo magnético adicional. Si el sistema tiene electrones desapareados que se orientan a favor del campo, s = -1/2, habrá una contribución al campo magnético aplicado permanentemente que hará que los núcleos sientan más intensamente el campo magnético y el Zeeman nuclear tenga un ΔE de mayor energía. Por lo tanto, los desplazamientos isotrópicos aparecerán en el espectro en frecuencias más altas. La densidad de espín es proporcional a la constante de acoplamiento de contacto denominado por a. El Hamiltoniano que describe esta interacción se muestra en la Ecuación 12 [Drago, 1992].

$$\hat{H}_{Fermi} = a\hat{I} \cdot \hat{S} \qquad \textit{Ecuación 12}$$

El principal factor que determina la observación de los núcleos en RMN en un sistema paramagnético es el tiempo de relajación electrónica del espín nuclear. Los núcleos resonantes poseen frecuencias de resonancia mucho menores que las electrónicas, si el electrón se relaja rápidamente, el protón ve un promedio del relajamiento del electrón entre valores de m_s positivos y negativos que disminuyen, así que se tienen tiempos de relajación no tan pequeños y se observarían señales en RMN. La relajación electrónica depende del estado de oxidación del ion metálico, de la geometría y de los ligantes, un ejemplo de esto es el Co^{3+} octaédrico [Drago, 1992; Clore *et al*, 2009].

La espectroscopía de RMN-^{1}H para compuestos paramagnéticos es una técnica interesante para evaluar o confirmar la geometría del campo ligante y la estructura electrónica de estos compuestos; sin embargo, por lo regular se

observan espectros anchos debido a los tiempos cortos de relajación, lo cual hace difícil la integración de las señales y asignación de los protones presentes en los compuestos de coordinación [Kohler *et al,* 2015]

2.3.4 Espectroscopía de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE)

El RPE es una espectroscopía en donde la radiación electromagnética de la frecuencia de las microondas es absorbida por los átomos, iones o moléculas que tienen electrones desapareados.

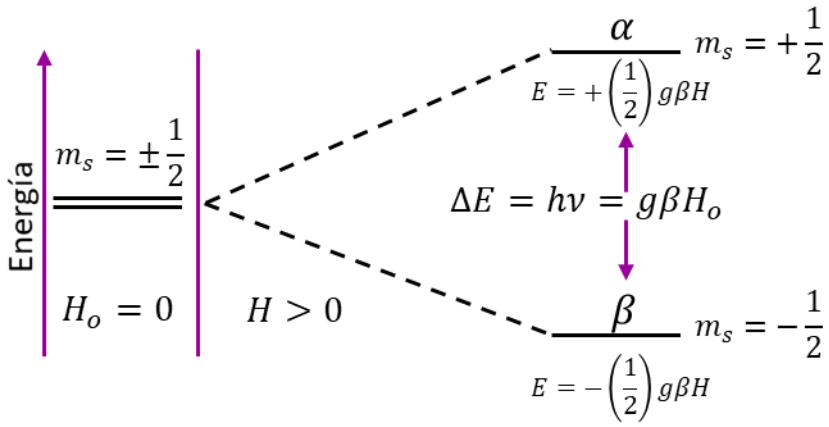


Figura 14. Ruptura de los niveles m_s, por la presencia de un campo magnético H. ΔE=hv es la energía de la región de las microondas que absorbe el electrón para cambiar de orientación su giro y mostrar una banda en el espectro de absorción de RPE.

El RPE nos permite observar transiciones de los momentos magnéticos ya que los diferentes estados de energía surgen de la interacción del momento de espín de los electrones desapareados están dados por m_s=$\pm 1/2$ con el campo magnético llamado el efecto Zeeman. El Hamiltoniano para esta interacción es el siguiente, donde $\widehat{H}$ es el campo magnético aplicado:

$$\widehat{H} = -g\beta H S_z \qquad \textit{Ecuación 13}$$

El Hamiltoniano anterior opera sobre las funciones de espín electrónico α y β que corresponden a m_s= -1/2 y +1/2, respectivamente (Ecuación 14). El estado de

menor energía en RPE corresponde a m_s = -1/2, como se observa en la Figura 14 [Drago, 1992].

El valor de g para compuestos de coordinación con iones metálicos de la primera serie de transición puede variar considerablemente del valor para un electrón libre que es de 2.0023193, el cual contiene información de los momentos magnéticos: angular (***L***), de espín (***S***) y del total (***J***), pertenecientes al de un electrón desapareado de un ion metálico [Ribas, 2000; Drago, 1992]. Las diferencias y las multiplicidades en los valores de g surgen por el campo cristalino y el acoplamiento espín orbita que es mucho mayor en compuestos de coordinación de iones metálicos de transición que en radicales libres orgánicos. El parámetro $g = h\nu/\beta H$ estará afectado por diferentes efectos como el acoplamiento espín órbita, grandes distorsiones, desdoblamiento de campo cero, acoplamiento hiperfino, superhiperfino, polarización dipolar que están asociados con el ambiente electrónico y magnético del sistema, resultando en espectros con características particulares [Drago, 1992]. Sus Hamiltonianos respectivos se describen en la parte de discusión de resultados.

Existen diferentes tipos de espectros de RPE. Este valor va a depender g que tenga la molécula éstos son: isotrópico con $g_{xx} = g_{yy} = g_{zz}$ en el cual se observa una sola banda; axiales con $g_{xx} = g_{yy} \neq g_{zz}$ se observan dos bandas; rómbicos con $g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz}$ se observan tres bandas. Las reglas de selección de la RPE establecen que: las transiciones observables serán aquellas para las que $\Delta m_I = 0$ y $\Delta m_s = \pm 1/2$ [Drago, 1992].

El RPE es de gran utilidad para la química de coordinación porque puede ser usado para mapear la distribución de un electrón desapareado en una molécula ya que puede ayudar a predecir la medida en la que los electrones están deslocalizados sobre los ligantes [Shriver *et al*, 1999]. En un espectro de RPE de compuestos de coordinación contienen mucha información acerca de su estructura

electrónica y magnética. Estos espectros son característicos de iones metálicos de transición debido a que algunos de estos compuestos contienen más de un electrón desapareado. Estas propiedades dan lugar a la contribución orbital y al desdoblamiento de campo cero [Drago, 1992]. Como ya se mencionó anteriormente los valores de g para algunos compuestos de coordinación son anisotrópicos.

El acoplamiento espín órbita también da origen al desdoblamiento de campo cero por estados mezclados basales y excitados. La regla de Kramers resume la interacción de sistemas multielectrónicos. Esta regla establece que si se tiene un número impar de electrones todos los niveles m_s que van desde $\pm\frac{1}{2}$ a $\pm s$ deben estar doblemente degenerados en ausencia del campo magnético; es decir, en un compuesto que contenga un número impar de electrones siempre el nivel de más baja energía debe de ser un doblete que se denomina doblete de Kramers. Esta degeneración puede ser removida por un campo magnético y se observará un espectro de RPE. Por otro lado, para sistemas que tengan un número par de electrones con valores de m_s que van desde 0, ± 1 a $\pm s$ y la degeneración puede ser completamente removida por una baja simetría del campo cristalino. Por lo tanto, este tipo de sistemas tienen un singulete en su estado menor de energía, al aplicar el campo magnético la separación de los niveles puede ser mayor a la energía de las microondas y no se observaría el espectro de RPE [Drago, 1992]. Para sistemas con espines enteros, el hecho de que se observe el espectro de RPE va a depender de la magnitud del desdoblamiento a campo cero, es decir si es mayor o menor a la energía de las microondas [Boca, 2004].

2.3.5 Magnetización

La respuesta magnética surge principalmente de los electrones en una molécula debido a que el momento magnético de un electrón es 10^3 veces mayor que el del protón [Drago, 1992].

Cuando hay electrones desapareados en un sistema se puede observar comportamiento magnético que está relacionado con el número y arreglo de los electrones desapareados. Se puede determinar el comportamiento magnético a través de diferentes tipos de mediciones, como la inducción magnética B, que describe el comportamiento magnético de las sustancias de acuerdo con la siguiente ecuación [Drago, 1992]:

$$\vec{B} = \overrightarrow{H_0} + 4\pi\vec{M} \qquad \textit{Ecuación 14}$$

donde $\overrightarrow{H_0}$ es la fuerza del campo aplicado y $\vec{M}$ representa la magnetización. Cuando se divide esta ecuación por $\overrightarrow{H_0}$, se obtiene la susceptibilidad magnética por unidad de volumen, χ_v, que está relacionada con la magnetización (Ecuación 15) [Drago, 1992]. La susceptibilidad magnética es la magnetización por unidad de campo. Esto indica qué tanto un material es atraído por el campo magnético [Rivas, 2000].

$$\chi_v = \frac{M'}{H_0} \qquad \textit{Ecuación 15}$$

Cuando se divide χ_v por la densidad de una sustancia lo que produce es la susceptibilidad gramo χ_g y si se multiplica por el peso molecular de la muestra se obtiene la susceptibilidad molar (cm^3mol^{-1}). Cuando el valor de χ_v, es negativo la sustancia sería diamagnética y si es positivo es para sustancia para, ferro, ferri y antiferromagnética [Kahn, 1942; Drago, 1992].

Todos los compuestos tienen una contribución diamagnética en la susceptibilidad magnética total. El diamagnetismo es independiente de la temperatura, se asocia con el movimiento de los electrones apareados y el arreglo espacial en una molécula. Este movimiento genera un campo opuesto al campo magnético aplicado. A través de una extensa recopilación de datos empíricos Pascal propuso que la susceptibilidad diamagnética puede ser representada por la Ecuación 16 [O´Connor, 1982].

$$\chi_{dia} = \lambda + n_i\chi_i \qquad \textit{Ecuación 16}$$

donde el término λ es una corrección que depende del tipo de enlaces que están presentes en una molécula, n_i es el número de datos de cada tipo, χ_i es la contribución de la susceptibilidad de cada uno de los átomos que constituyen la molécula, que se conocen como constantes de Pascal. Aunque se conocen las constantes de Pascal, sus valores no son constantes ya que también hay que considerar el tipo de enlaces que forman. Una vez que se tenga calculada la susceptibilidad diamagnética corregida de parte de los ligantes, también se tiene que considerar la corrección del enlace coordinado metal-ligante en los compuestos de coordinación [O´Connor, 1982].

El paramagnetismo es otro comportamiento magnético que es generado por la tendencia del momento angular magnético para orientarse a favor del campo magnético. En este comportamiento no hay interacción de los momentos magnéticos con los momentos magnéticos vecinos. A temperatura ambiente, el paramagnetismo es usualmente de 1 a 3 órdenes de magnitud más grande que el diamagnetismo y resulta en una contribución positiva a la susceptibilidad magnética. Pierre Curie propuso la Ecuación 17 empírica a través de experimentos de susceptibilidad magnética obteniendo que la susceptibilidad para compuestos paramagnéticos en inversamente proporcional a la temperatura [O´Connor, 1982].

$$\chi = \frac{C}{T} \qquad \textit{Ecuación 17}$$

Cálculos teóricos demostraron que la constante de Curie (C), depende del número de electrones desapareados y del valor de g del compuesto, esto sucede para un ion metálico cuya contribución orbital es nula. La mayoría de los compuestos presentan interacciones con los momentos magnéticos vecinos, si la interacción es débil, y se puede tratar en la Ecuación 17 remplazando la temperatura por T-θ da lugar a la ley de Curie-Weiss (Ecuación 18) [O´Connor, 1982; Drago, 1992].

$$\chi = \frac{C}{T-\theta} \qquad \textit{Ecuación 18}$$

donde la constante de Weiss (θ) tiene unidades de Kelvin. El valor de θ es cero cuando el compuesto es totalmente paramagnético. Si $\theta > 0$ se tiene un comportamiento ferromagnético, sin embargo, si $\theta < 0$ el comportamiento es antiferromagnético. Gráficamente se puede saber el tipo de comportamiento si se grafica la susceptibilidad contra la temperatura o el inverso de la susceptibilidad contra la temperatura (Figura 15) [O´Connor, 1982; Drago, 1992]. Si la interacción entre los momentos magnéticos vecinos es grande y otras contribuciones están presentes como desdoblamiento a campo cero, acoplamiento espín-orbita, $\boldsymbol{S} \cdot \boldsymbol{L}$, etc., se pueden tener diferentes estructuras magnéticas como se presentan en la Figura 16 [O´Connor].

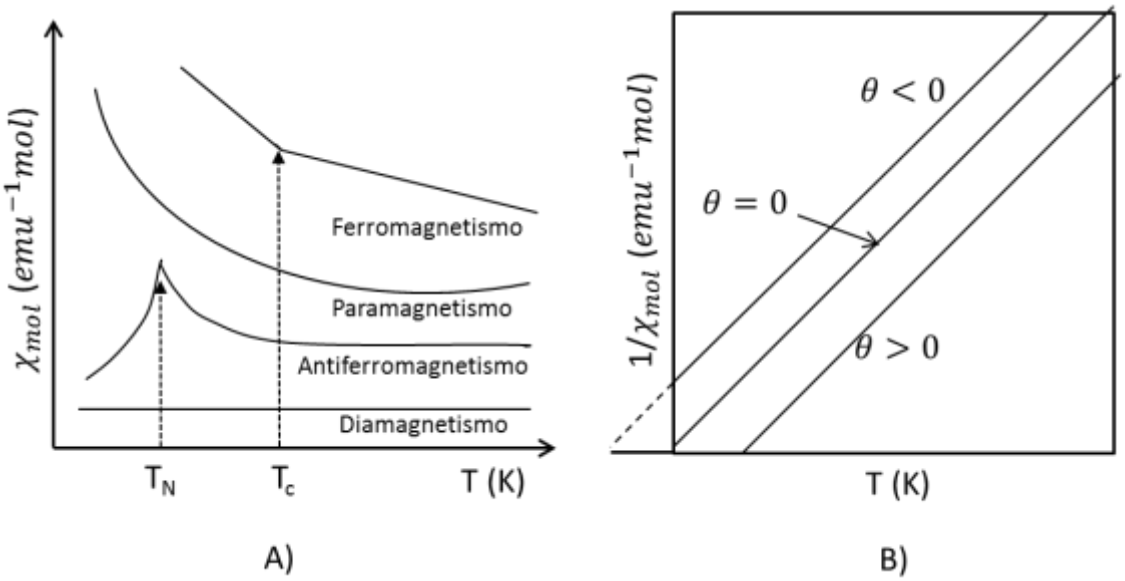


Figura 15. A) Dependencia de los comportamientos diamagnético, paramagnético, antiferromagnético y ferromagnético respecto a la temperatura; B) Comportamiento del inverso de la susceptibilidad de materiales paramagnéticos, antiferromagnéticos, y ferromagnéticos respecto a T.

En un comportamiento antiferromagnético los espines se ordenan antiparalelamente cuando se aplica un campo magnético externo. Por lo tanto, el momento magnético total es igual a cero por debajo de la temperatura de Néel

(T_N). Este comportamiento depende de la temperatura, ya que temperaturas mayores a la de Néel el comportamiento es paramagnético [Drago, 1992].

El antiferromagnetismo canteado resulta de la acción del intercambio antisimétrico en materiales anisotrópicos en el que los iones magnéticos no están relacionados por un centro de inversión. Dos tipos de canteado pueden ocurrir: 1) el canteado abierto tiene un momento magnético neto perpendicular al eje de alineación de espín cuando el material esta en la fase ordenada; 2) el canteado oculto, también exhibe un comportamiento ferromagnético débil a medida que la temperatura se acerca al punto de transición [O´Connor, 1982].

Figura 16. Representación de la orientación de los momentos magnéticos en diferentes tipos de estructuras magnéticas.

El comportamiento ferromagnético se origina por la interacción de los momentos magnéticos de átomos vecinos llamada interacción de intercambio. Esta interacción tiende alinear a los momentos magnéticos paralelamente con o sin la presencia de un campo magnético externo. Para una muestra ferromagnética existe una magnetización espontánea; es decir, en ausencia de un campo magnético hay un momento magnético, por encima de una temperatura crítica denominada temperatura de Curie (T_C), la cual corresponde a la temperatura a la que desaparece la magnetización espontánea y por lo tanto el comportamiento del material es paramagnético (Figura 15) [Morrish, 1965].

Los materiales ferromagnéticos están constituidos por regiones microscópicas denominadas dominios magnéticos. Estos se definen como el conjunto de dipolos magnéticos. Dentro de un dominio los dipolos magnéticos están alineados hacia

una dirección, sin embargo, la dirección varía de dominio a dominio, por lo tanto, la suma de estos momentos dipolares es cero. Las paredes del dominio son los límites que separan a los dominios magnéticos [Drago, 1992; Bertotti, 1998].

Cuando se aplica un campo magnético externo, la magnetización puede variar de cero al valor de saturación. Para explicar este comportamiento se debe entender que las paredes del dominio se desplazan y la orientación de los dipolos magnéticos se orientan al campo magnético externo [Bertotti, 1998]. Aunque cada dominio es espontáneamente magnetizado, la dirección de la magnetización puede variar de un dominio a otro, ya que la muestra consta de muchos dominios. El momento magnético de la muestra es la suma vectorial de los momentos magnéticos de cada dominio, así que la magnetización o el momento magnético promedio, puede tomar cualquier valor entre cero y el punto de saturación [Morrish, 1965]. Cuando se retira el campo magnético externo, las paredes del dominio no recobran su posición inicial y material conserva una magnetización en dirección del campo magnético aplicado. A este comportamiento se le denomina histéresis magnética [Bertotti, 1998].

2.3.6 Espectrometría de masas

La espectrometría de masas (EM) es una técnica para determinar la masa molecular y también permite obtener información acerca de las moléculas por las masas de los fragmentos producidos cuando se rompen las moléculas. La EM transcurre en tres etapas: 1) las moléculas son sometidas al bombardeo de un haz de electrones de muy alta energía y se convierten en iones; 2) Los iones son separados mediante la relación masa/carga (m/z); 3) Los iones con la misma relación m/z son detectados y graficados [Drago, 1992; Pavia *et al*, 2001].

La técnica de FAB permite conocer el peso molecular y también estudiar la fragmentación de la molécula en estudio en fracciones generalmente más pequeñas cargadas eléctricamente en forma positiva o negativa. Un espectro de masas será,

en consecuencia, una información bidimensional que representa un parámetro relacionado con la abundancia de los diferentes tipos de iones en función de la relación masa/carga de cada uno de ellos. Los procesos que tienen lugar en un espectrómetro de masas son en consecuencia de naturaleza química. La presencia y abundancia en el espectro de determinados tipos de iones, identificables a partir de su masa, será función de la estructura química de cada compuesto. En EM la detección de la abundancia isotópica de los átomos de la molécula es importante para confirmar el análisis [McLafferty *et al*, 1993]. En los compuestos que se obtendrán en este trabajo se buscara la señal correspondiente a la relación m/z correspondiente al peso molecular esperado para cada uno de ellos. Además, existe un patrón de fragmentación consistente con sus contribuciones isotópicas.

2.3.7 Difracción de rayos X

El fenómeno de la difracción es la interferencia entre las ondas que se generan cuando hay un objeto en su trayecto. Cuando dos o más ondas pasan por la misma región del espacio, se observa el fenómeno de la interferencia como un aumento o una disminución de la amplitud total de la onda. La interferencia constructiva ocurre cuando la amplitud total de la onda aumenta y los picos de una onda coinciden con lo de otra. La interferencia destructiva sucede cuando hay una disminución total de las ondas, entonces los máximos de una onda coinciden con los valles de otra onda, ocurre una disminución de intensidad [Atkins *et al*, 2006].

La difracción de rayos X se utiliza para poder determinar la disposición espacial de átomos y medir longitudes de enlace. Con el fin de entender el concepto de la difracción de rayos X de monocristal es necesario considerar que los haces difractados son reflejados desde los planos en la red cristalina, análogo a la reflexión de un objeto por un espejo. La Ecuación 19 se utiliza para describir la interacción de los rayos X con la red cristalina que producen patrones de difracción dada por la ley de Bragg.

$$n\lambda = 2dsen\theta \qquad \textit{Ecuación 19}$$

donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de la radiación, d es la distancia perpendicular entre planos adyacentes y θ es el ángulo entre el haz incidente y el plano difractado. Para que la difracción ocurra es necesario que las ondas generadas estén en fase; es decir, que tengan una interferencia constructiva [Drago, 1992].

Existen siete sistemas cristalinos: cúbico, hexagonal, tetragonal, rómbico, ortorrómbico, monoclínico y triclínico. Como existen sistemas simples, centrado en las caras y en el centrado en el cuerpo, estos siete sistemas dan lugar a catorce redes de Bravais [Drago, 1992].

Esta técnica es la más precisa para determinar la estructura espacial de los monocristales que se obtuvieron en este trabajo y se basa en la interacción de rayos-X con los electrones de los átomos que conforman la estructura cristalina, los cuales son difractados por los planos en la red cristalina.

Capítulo 4

4.1 Discusión de resultados

4.2 Caracterización estructural

4.2.1 Difracción de rayos X de **1** y **2**

Los compuestos de coordinación obtenidos cristalizan en una celda monoclínica, con diferentes grupos espaciales. Las celdas monoclínicas son aquellas en las que $a \neq b \neq c$ y $\alpha = \gamma = 90°$ y $\beta \neq 90°$.

La celda primitiva (P) se obtiene si la celda monoclínica centrada en B con vectores unitarios *a, b, c*, tiene $a' = a, b' = b, c' = \frac{a+c}{2}$ como c' se encuentra en el plano (a, c) la nueva celda sigue siendo monoclínica [Giacovazzo *et al*, 2002]. La celda monoclínica centrada en A tiene $a' = a, b' = b, c' = a + c$, sin embargo, como los ejes a y b son intercambiables, en una celda *A* siempre se reduce a una celda *C*. Se puede concluir que en las celdas monoclínicas tienen dos arreglos diferentes que son descritas por las celdas *P* y *C* [Giacovazzo *et al*, 2002].

El compuesto de coordinación **1** tiene una fórmula molecular: $[Mn_2(D4)(C_2N_3)_2] \cdot 2(CH_3OH) \cdot 1.5(H_2O)$, cristaliza en el grupo espacial C2/*c*; es una celda centrada en C da lugar a un eje helicoidal, que es una combinación de una rotación con una traslación a lo largo de la dirección *b* seguido de un plano de deslizamiento que resulta de la combinación de una traslación paralela a un plano especular a través del plano *c*. La traslación de desplazamiento *c* es 1/2 de la longitud axial de la celda unidad.

Para determinar el estado de oxidación del ion de manganeso se realizaron cálculos de MEV (Método de enlace valencia). Este método se aplica para verificar y estimar el estado de oxidación de los iones que constituyen a la estructura cristalina de interés [Yamada *et al,* 2018]. La valencia (v_{ij}) de un enlace entre dos

átomos i y j se define por la suma de enlace-valencia alrededor del ion en cuestión (Ecuaciones 20 y 21) [O´Keeffe *et al*, 1991].

$$\sum_j v_{ij} = V_i \qquad \textit{Ecuación 20}$$

$$v_{ij} = \exp\left[\frac{\exp\,(R_{ij}-d_{ij})}{b}\right] \qquad \textit{Ecuación 21}$$

donde R_{ij} es el parámetro de enlace valencia determinado empíricamente usando datos estructurales a temperatura ambiente, d_{ij} es la distancia de enlace y b es una constante b = 0.31 que se determina de la medición de la blandura de la interacción de dos átomos [O´Keeffe *et al,* 1991; Brown, 2009]. Los valores reportados para los iones Mn(II), Mn(III) y Mn(IV) son 2.07 – 1.990, 3.29 - 3.060 y 4.03 - 4.00 respectivamente [Liu *et al*, 1993]. Se realizaron las mediciones y se obtuvieron los siguientes parámetros: 3.254(31) Mn(II), 3.074(29) Mn(III) y 3.069(29) Mn (IV). Lo anterior nos confirma que la estructura **1** tiene iones de manganeso con estado de oxidación Mn(III). También se compararon las longitudes de enlace con las reportadas por la literatura [Lui *et al*, 2017] y se realizó un balance de cargas.

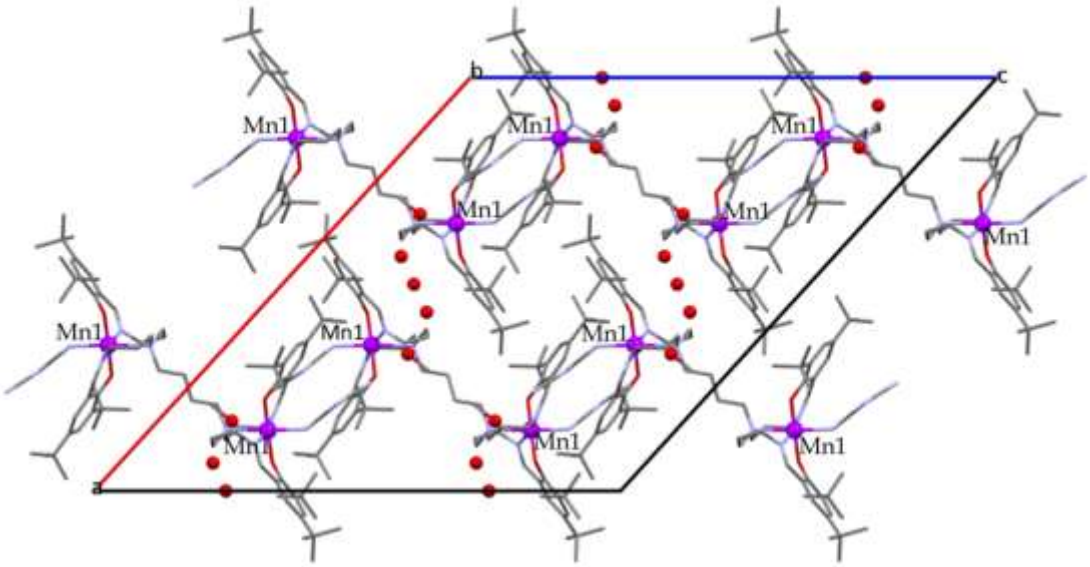


Figura 17. Celda unidad de **1** *(el color morado corresponde al ion Mn(III), el gris a carbono, el rojo a oxígeno y el azul a nitrógeno).*

Los cristales de **1** son de color verde obscuro en forma rectangular y se resuelven por DRX. La celda unidad de **1** contiene seis moléculas, cada una tiene dos iones de Mn(III) coordinados a una molécula del ligante D4 y dos moléculas de ligante *dca*. La estructura está solvatada por dos moléculas de MeOH y 1.5 de H_2O (Figura 17). Los iones de Mn(III) son cristalográficamente equivalentes porque la molécula tiene un centro de inversión. En la Tabla 3 se muestran las distancias y ángulos de enlace y torsión más importantes de **1**.

La geometría local alrededor de los iones de Mn(III) está descrita por octaédrica distorsionada porque los átomos de oxígeno y nitrógeno que forman la esfera de coordinación no tienen ángulos de enlace de un octaedro perfecto. Los átomos de oxígeno O1 y O2 ocupan las posiciones apicales y las posiciones ecuatoriales están ocupadas por los nitrógenos N1, N2, N3 y N4.

Tabla 3. Distancia (Å) y ángulos (°) de enlace y de torsión importantes para **1** *MeOH*

Distancia de enlace			
Mn1-O1	1.884(3)	N2-C5	1.468(5)
Mn1-O2	1.897(3)	N3-C24	1.292(6)
Mn1-N2	2.015(4)	N3-C23	1.482(6)
Mn1-N3	2.017(4)	N4-C39	1.122(6)
Mn1-N4	2.232(5)	N5-C40	1.274(7)
Mn1-N1	2.444(4)	N5-C39	1.312(7)
N1-C3	1.483(6)	N6-C40	1.172(7)
N1-C21	1.483(6)	O1-C8	1.328(5)
N1-C2	1.491(6)	O2-C26	1.356(5)
N2-C6	1.293(5)		
Ángulos de enlace			
O1-Mn1-O2	177.47(15)	C3-N1-C2	111.6(4)
O1-Mn1-N2	88.50(13)	C21-N1-C2	112.2(4)
O2-Mn1-N2	93.41(14)	C3-N1-Mn1	108.2(3)
O1-Mn1-N3	90.88(14)	C21-N1-Mn1	107.8(3)

O2-Mn1-N3	87.62(15)	C2-N1-Mn1	109.4(3)
N2-Mn1-N3	167.18(16)	C6-N2-C5	117.7(4)
O1-Mn1-N4	88.05(14)	C6-N2-Mn1	122.3(3)
O2-Mn1-N4	90.15(15)	C5-N2-Mn1	119.7(3)
N2-Mn1-N4	94.49(16)	C24-N3-C23	118.6(4)
N3-Mn1-N4	98.28(16)	C24-N3-Mn1	123.2(4)
O1-Mn1-N1	90.05(13)	C23-N3-Mn1	117.7(3)
O2-Mn1-N1	91.83(14)	C39-N4-Mn1	144.6(4)
N2-Mn1-N1	83.27(15)	C40-N5-C39	122.9(5)
N3-Mn1-N1	83.93(15)	C8-O1-Mn1	125.5(3)
N4-Mn1-N1	177.10(14)	C26-O2-Mn1	123.5(3)
C3-N1-C21	107.4(4)		
Ángulos de torsión			
N2-Mn1-O1-C8	42.4(3)	Mn1-N1-C3-C4	60.4(5)
N3-Mn1-O1-C8	-150.4(3)	N1-C3-C4-C5	-66.7(6)
N4-Mn1-O1-C8	-52.2(3)	C6-N2-C5-C4	102.5(5)
N1-Mn1-O1-C8	125.6(3)	Mn1-N2-C5-C4	-72.5(5)
N2-Mn1-O2-C26	-148.0(4)	C3-C4-C5-N2	64.2(6)
N3-Mn1-O2-C26	44.8(4)	C5-N2-C6-C7	-169.5(5)
N4-Mn1-O2-C26	-53.5(4)	Mn1-N2-C6-C7	5.5(7)
N1-Mn1-O2-C26	128.7(4)	N2-C6-C7-C8	15.6(8)
C3-N1-C2-C1	-57.2(6)	N2-C6-C7-C12	-167.1(5)
C21-N1-C2-C1	63.4(6)	Mn1-O1-C8-C7	-34.7(5)
Mn1-N1-C2-C1	-177.0(4)	Mn1-O1-C8-C9	145.7(3)
C1#1-C1-C2-N1	-173.9(5)	C12-C7-C8-O1	-178.6(4)
C21-N1-C3-C4	176.5(5)	C6-C7-C8-O1	-1.4(7)
C2-N1-C3-C4	-60.1(6)	C12-C7-C8-C9	1.0(7)

También se observan interacciones intermoleculares de tipo O-H···H en la estructura cristalina de **1** que estabilizan la red cristalina como la del átomo de hidrógeno de D4 (H24) y el átomo de oxígeno (O5) de una molécula agua que pertenece al disolvente, H24···O5 (2.606 Å). La distancia intermolecular de Mn1 ·· ·Mn1 es de 10.380 Å. Como se observa en la Figura 18, los dos iones de Mn(III) son octaédricos distorsionados. En la posición ecuatorial está coordinada una molécula de *dca* de modo terminal, para cada ion Mn(III). Esto se comprueba en la sección de caracterización por espectroscopía IR. La distancia intramolecular más corta entre Mn1···Mn1 es de 8.896 Å.

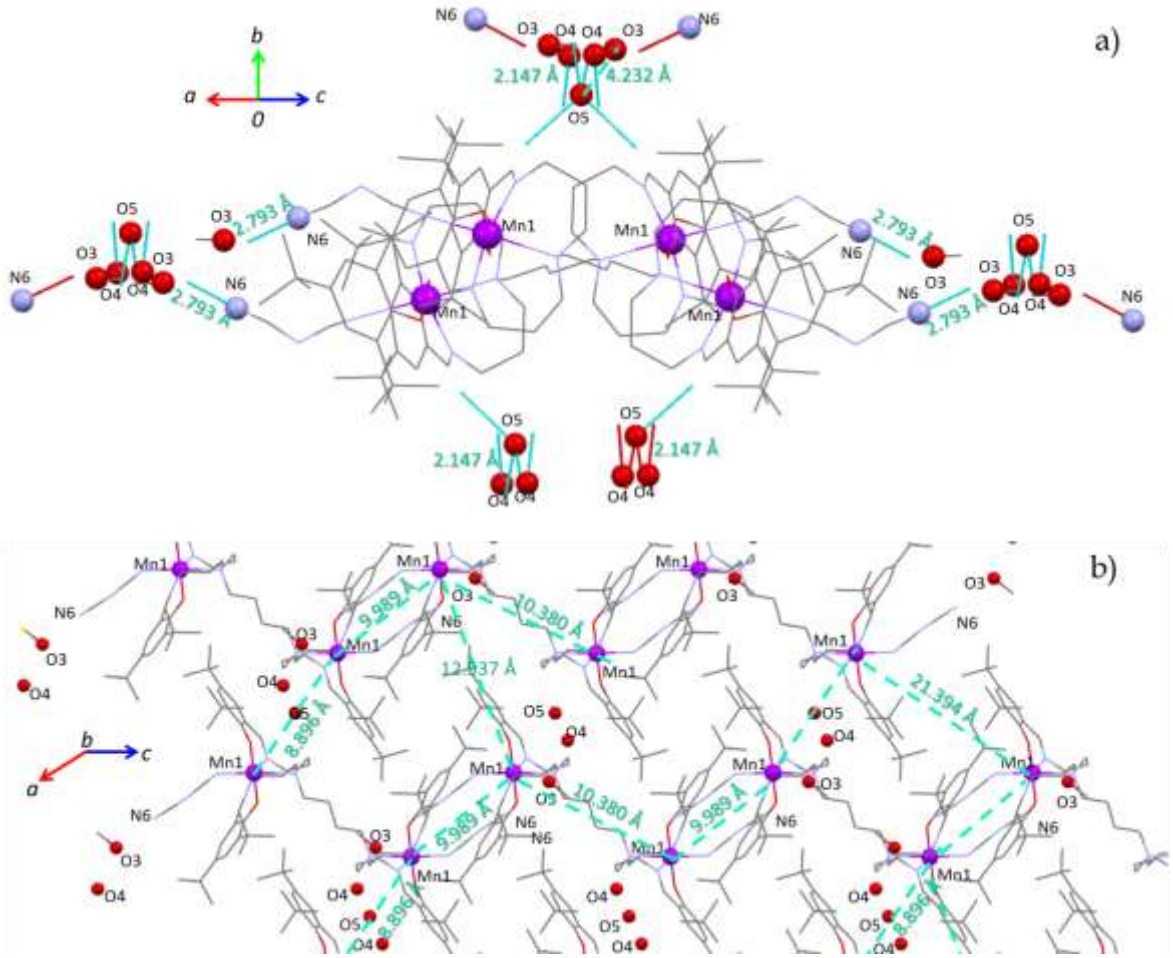


Figura 18. a) Moléculas de **1** *a largo de los ejes a-c, mostrando interacciones intermoleculares, b) distancias inter e intramolecular Mn1···Mn1. Los átomos oxígenos son de color rojo, los átomos de nitrógeno de azul y de color morado el manganeso.*

Los grupos terbutilo del D4 forman cadenas en zigzag con interacciones intermoleculares entre el N6 del *dca* que está coordinado de forma terminal al Mn1, y el hidrógeno (H3) que pertenece al disolvente metanol (Figura 19).

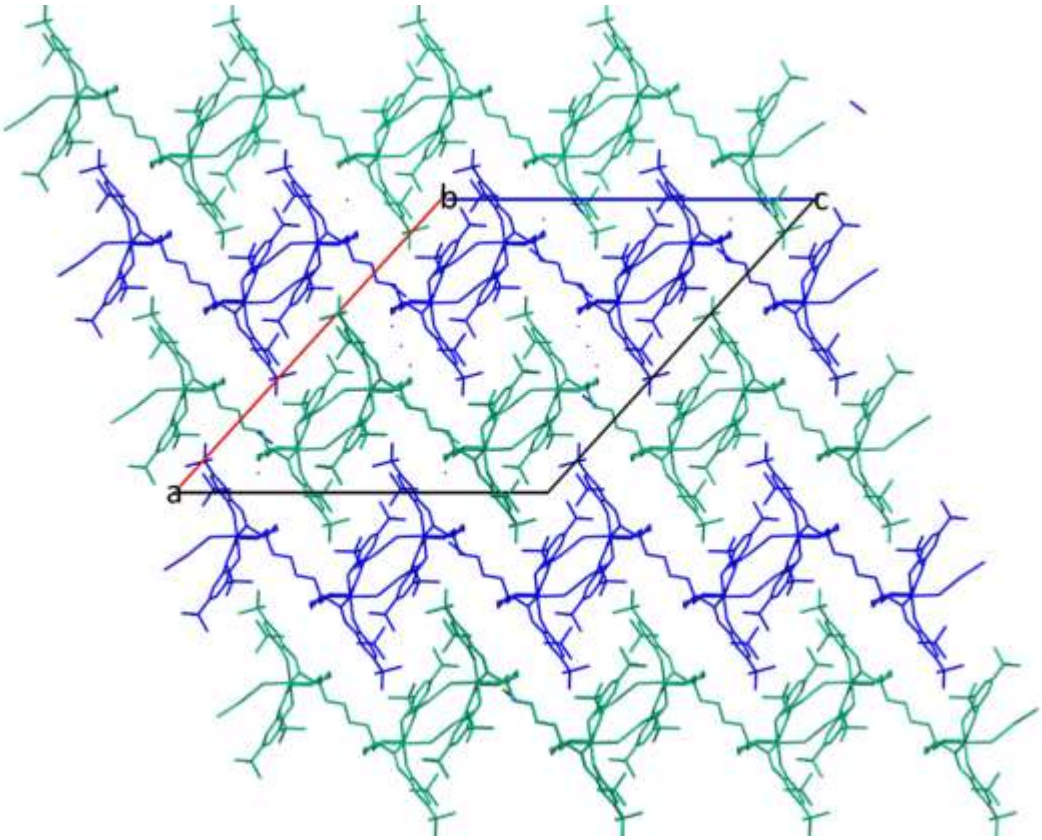


Figura 19. Cadenas en zigzag dca-Mn(III)-dca a lo largo del eje b.

Todas las interacciones construyen una capa infinita a lo largo del plano *a-c*, formando una disposición supramolecular tridimensional (Figuras 18 y 19). La estructura cristalina de **1** consiste en moléculas paralelas; al eje *b*, que están apilados a lo largo del eje *a*.

La fórmula química de **2** es $[Cu_2(D4)] \cdot 1.475(CHCl_3)$, también cristaliza en el grupo espacial C2/*c*. En la Figura 20 muestra la celda unidad que contiene 6 moléculas, cada una contiene dos iones de Cu(II) coordinados a una molécula del ligante D4 y 1.475 moléculas de $CHCl_3$ que solvatan la estructura. Los cristales de **5** tienen forma rectangular de color verde obscuro.

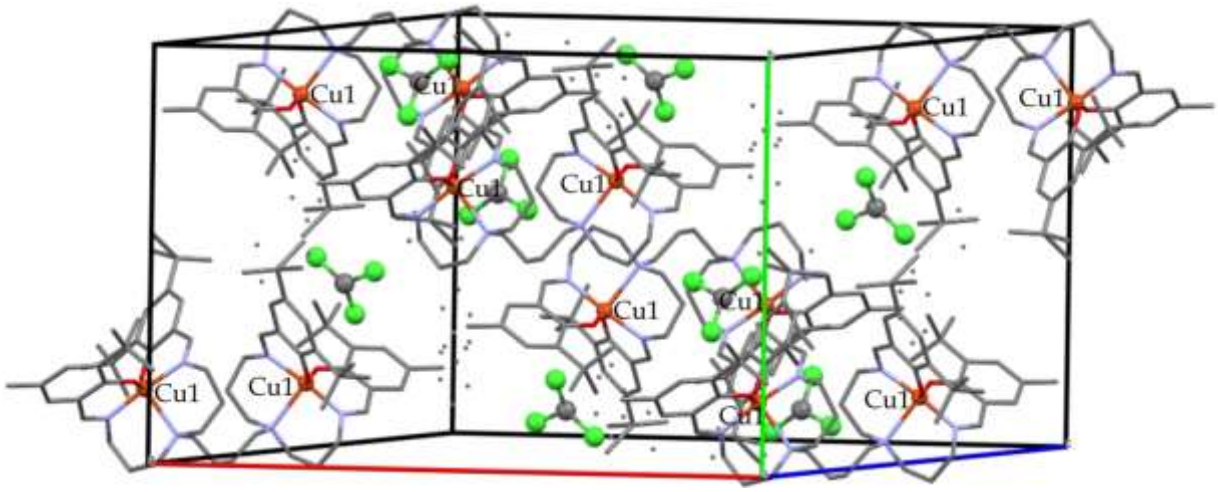


Figura 20. Celda unidad de **2** *(el color naranja corresponde al ion Cu(II), el gris a carbono, el rojo a oxígeno, el azul a nitrógeno y el color verde corresponde a cloro).*

En un sistema pentacoordinado puede haber dos geometrías *bpt* o *pbc*; para la geometría *pbc* con el grupo puntual C_{4V}, el ángulo de mayor orden es de 180°. En el caso de la geometría *bpt* su grupo puntual es D_{3h} y el ángulo más grande es el de 120°.

La distorsión que tienen los iones de Cu(II) se puede explicar por el parámetro estructural (τ) definido por Addison (Ecuación 22) [Addison *et al*, 1984].

$$\tau = \frac{(\beta - \alpha)}{60} \qquad \textit{Ecuación 22}$$

donde, β y α son los dos ángulos más grandes alrededor de los iones Cu1 ($\beta = 175.40°$ y $\alpha = 152.62°$).

El valor del factor τ indica el grado de trigonalidad de la geometría de la esfera de coordinación formada por dos oxígenos del fenol, dos nitrógenos de la imina y un nitrógeno de la amina terciaria. El valor de τ es igual a 0 en el caso de una geometría de pirámide de base cuadrada perfecta; mientras que para una bipirámide trigonal perfecta el valor es de 1 [Addison *et al*, 1984].

El valor de τ para el Cu1 es de 0.37, es decir que la geometría alrededor de los iones Cu(II) es de una pirámide de base cuadrada distorsionada.

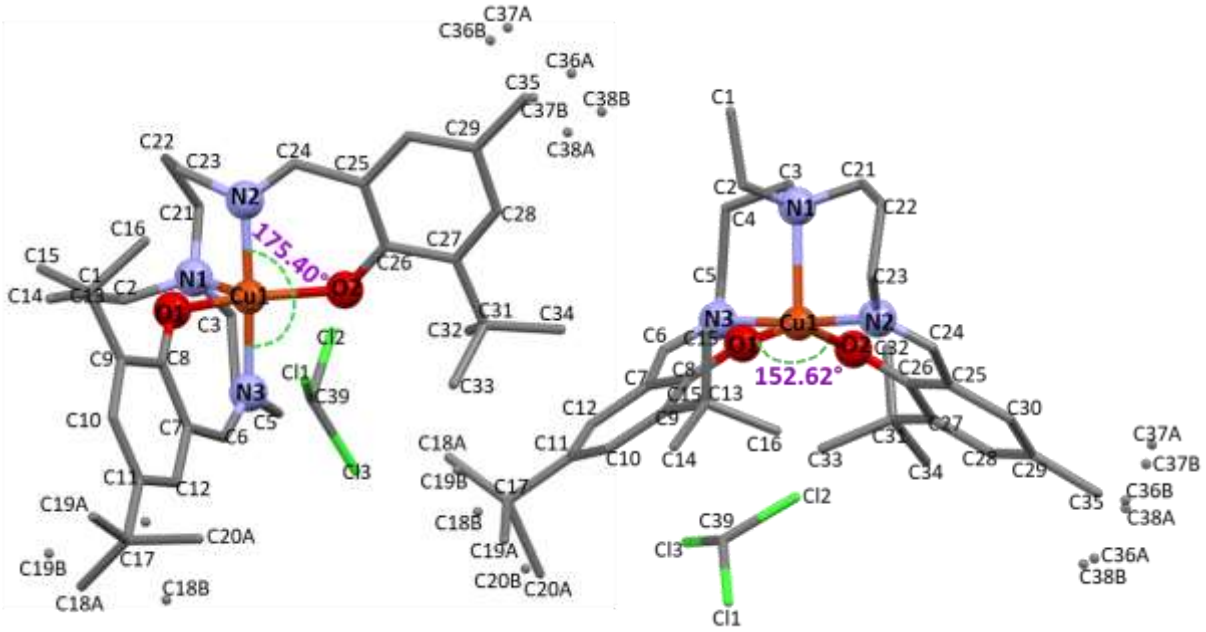


Figura 21. Ángulo de enlace apical y ecuatorial de la unidad asimétrica de **2**.

La unidad asimétrica presenta un Cu(II) que está coordinado en el plano axial por el N2 y N3 que corresponden a los grupos imina.

El plano ecuatorial alrededor del ion Cu(II) se forma por el N1 de la amina del núcleo del D4 y los dos oxígenos (O1, O2) de los fenolatos. La distorsión de la geometría local hace que los átomos que se encuentran N3, N2, O1 y O2 no se encuentren en el plano ecuatorial ya que los ángulos O1-Cu1-O2, N2-Cu1-N3 son de 152.62° y 175.40°, respectivamente. La estructura de **2** al igual que **1** presenta un desorden en uno de los grupos terbutilo, que forma parte de un sustituyente del anillo aromático. Para C17 y C39 que pertenecen a los grupos terbutilo se refinaron en un desorden de tres posiciones. Los parámetros de desplazamiento anisotrópico de cada posición desordenada para estos carbonos son iguales.

Tabla 4. Distancia (Å) y ángulos (°) de enlace y de torsión importantes para **2** *$CHCl_3$.*			
Distancia de enlace			
Cu1-O2	1.954(3)	N1-C3	1.474(5)
Cu1-N2	1.954(3)	N1-C2	1.474(5)
Cu1-N3	1.962(3)	N2-C24	1.272(5)
Cu1-O1	1.969(3)	N2-C23	1.467(5)
Cu1-N1	2.354(4)	N3-C6	1.278(5)
O1-C8	1.301(5)	N3-C5	1.475(5)
O2-C26	1.309(5)	C(1)-C(2)	1.513(6)
N1-C21	1.465(6)		
Ángulos de enlace			
O2-Cu1-N2	89.97(13)	C21-N1-C3	108.1(3)
O2-Cu1-N3	91.96(13)	C21-N1-C2	112.7(3)
N2-Cu1-N3	175.42(15)	C3-N1-C2	113.7(3)
O2-Cu1-O1	152.63(13)	C21-N1-Cu1	107.9(3)
N2-Cu1-O1	90.79(13)	C3-N1-Cu1	106.4(3)
N3-Cu1-O1	89.41(13)	C2-N1-Cu1	107.8(2)
O2-Cu1-N1	106.64(12)	C24-N2-C23	119.5(4)
N2-Cu1-N1	86.95(14)	C24-N2-Cu1	125.0(3)
N3-Cu1-N1	88.52(13)	C23-N2-Cu1	115.5(3)
O1-Cu1-N1	100.72(12)	C6-N3-C5	118.6(3)
C8-O1-Cu1	125.3(3)	C6-N3-Cu1	124.3(3)
C26-O2-Cu1	125.8(2)	C5-N3-Cu1	117.0(3)

En la Tabla 4 se encuentran las distancias y ángulos de enlace **2**. La distancia de enlace intramolecular Cu1-Cu1 es de 7.904 Å, las distancias intermoleculares son de 11.867, 12.546 y la más corta es de 7.577 Å como se observa en la Figura 22. Las distancias intramoleculares muestran que los iones de Cu(II) se mantienen aislados unos de otros.

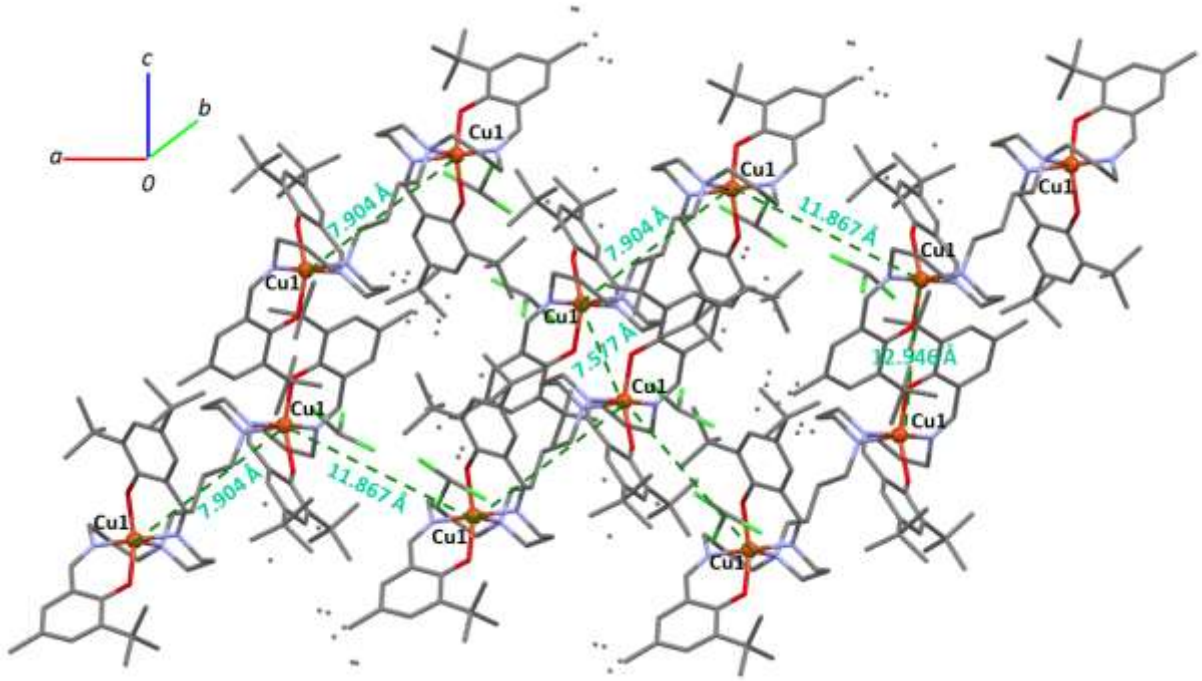


Figura 22. Distancias inter e intramoleculares Cu1···Cu1.

Se observa que las interacciones intermoleculares construyen cadenas infinitas a lo largo del plano *a-c*, formando un arreglo supramolecular en tres dimensiones. También se observa que hay una cavidad que se forma por los fenolatos que están coordinados al Cu1. En esa cavidad se aloja una molécula de cloroformo, la distancia más corta entre el Cu1 y el Cl2 es de 3.503 Å, así que las moléculas de disolvente dan soporte a la estructura de **2**. Cada unidad asimétrica está vinculada a una molécula de cloroformo ya que por cada molécula de **2** se forman dos cavidades como se observa en la Figura 23.

En el caso de la estructura de **1**, se observa que los disolventes de cristalización son el agua y el metanol que estabilizan a la estructura. La cavidad

que se forma en la estructura de **1** es donde se coordina el *dca* y para **2** es donde se aloja el cloroformo, dando estabilidad a la estructura cristalina.

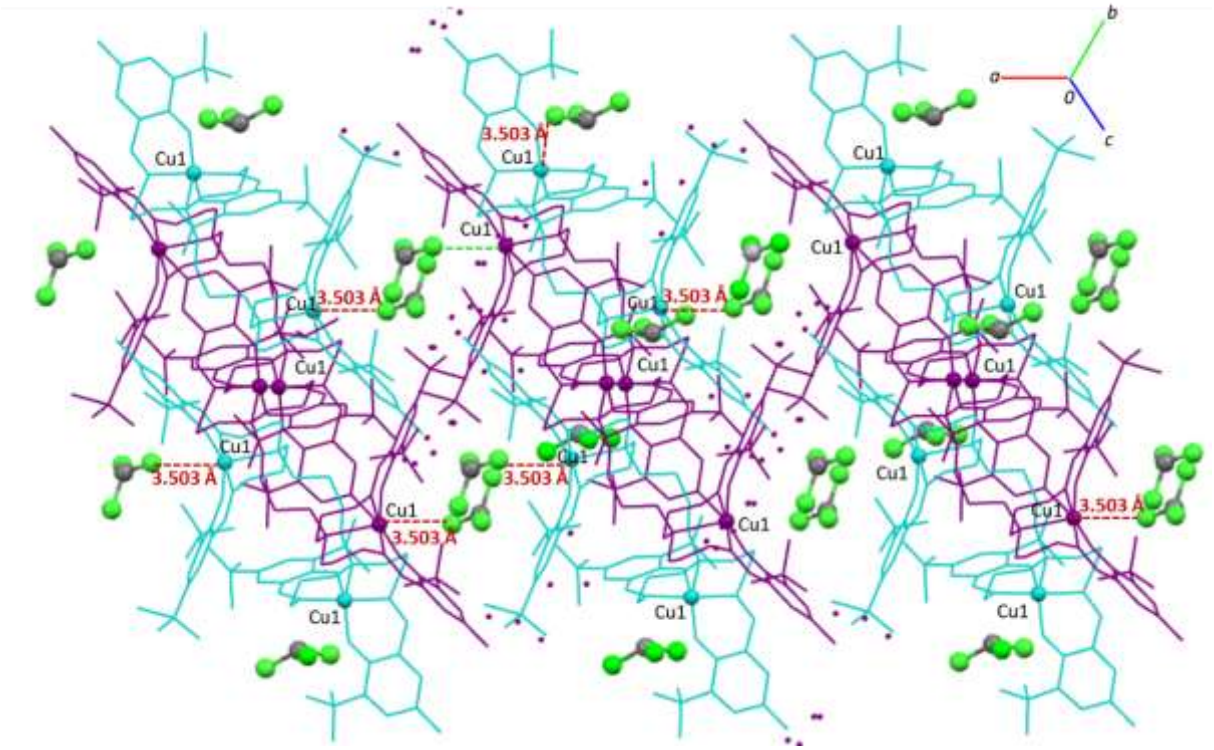


Figura 23. Vista del empaquetamiento de la estructura de **2** *a lo largo del eje b.*

Las estructuras **1** y **2** cristalizan en un sistema monoclínico con un grupo espacial C2/*c*. Estas estructuras tienen centro de inversión y su unidad asimétrica es la mitad de la estructura que está formada por un solo ion metálico.

4.2.2 Espectrometría de masas de **1** y **2**

En el espectro de masas de **1** no se obtuvo el pico ion molecular debido a la inestabilidad del *dca*; sin embargo, se obtuvo el fragmento más estable (Figura 24). Antes de obtener la estructura cristalina, con ayuda UV-Vis, IR, RMN y EM, pudimos proponer las estructuras que se presentan en este trabajo.

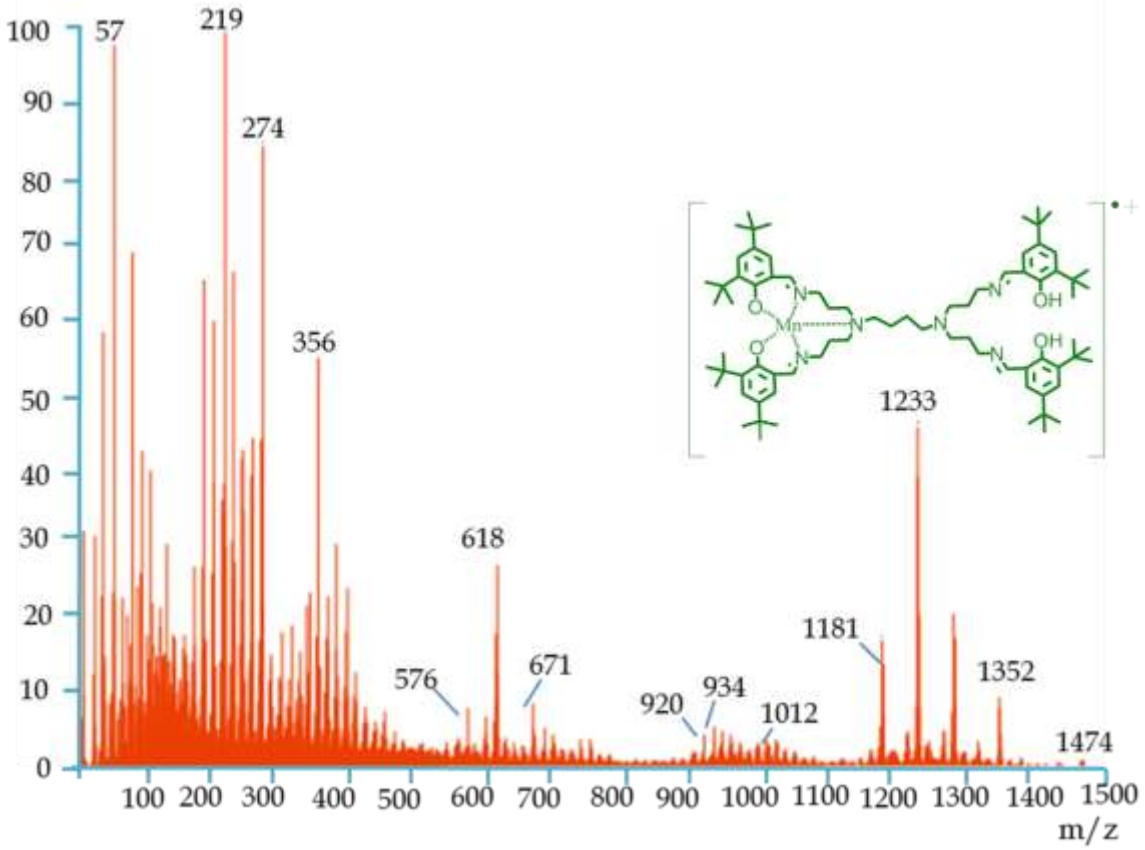


Figura 24. Espectro de masas de **1**, *con el fragmento más estable.*

En la Figura 24 se muestra el fragmento más estable con una relación masa/carga de 1233 corresponde a **1**, cuyo pico ion molecular debería presentarse en una relación m/z = 1423. El fragmento muestra que solo está coordinado un ion Mn; sin embargo, en la espectroscopía de IR se discute que está coordinado el ligante *dca*, lo que coincide con la estructura de Rayos X. Hay un pico con una relación de m /z = 1474, esto indica que puede haber otras especies; es decir, que la muestra no estaba completamente pura.

Debido a la gran estabilidad de **2** se observa el pico ion molecular con una relación/carga de 1304 (Figura 25) sin tomar en cuenta el disolvente de cristalización. El pico ión molecular coincide con el peso molecular de **2**, también se pudo obtener el patrón de fragmentación mostrado en la Figura 26. Otra característica es la distribución isotópica, que representa un arreglo de señales que

corresponden a cada uno de los isotopos presentes en el ion metálico [McLafferty 1993]. Se observan dos señales con la distribución característica del ^{63}Cu y ^{65}Cu, informa que los fragmentos contienen el ion Cu(II).

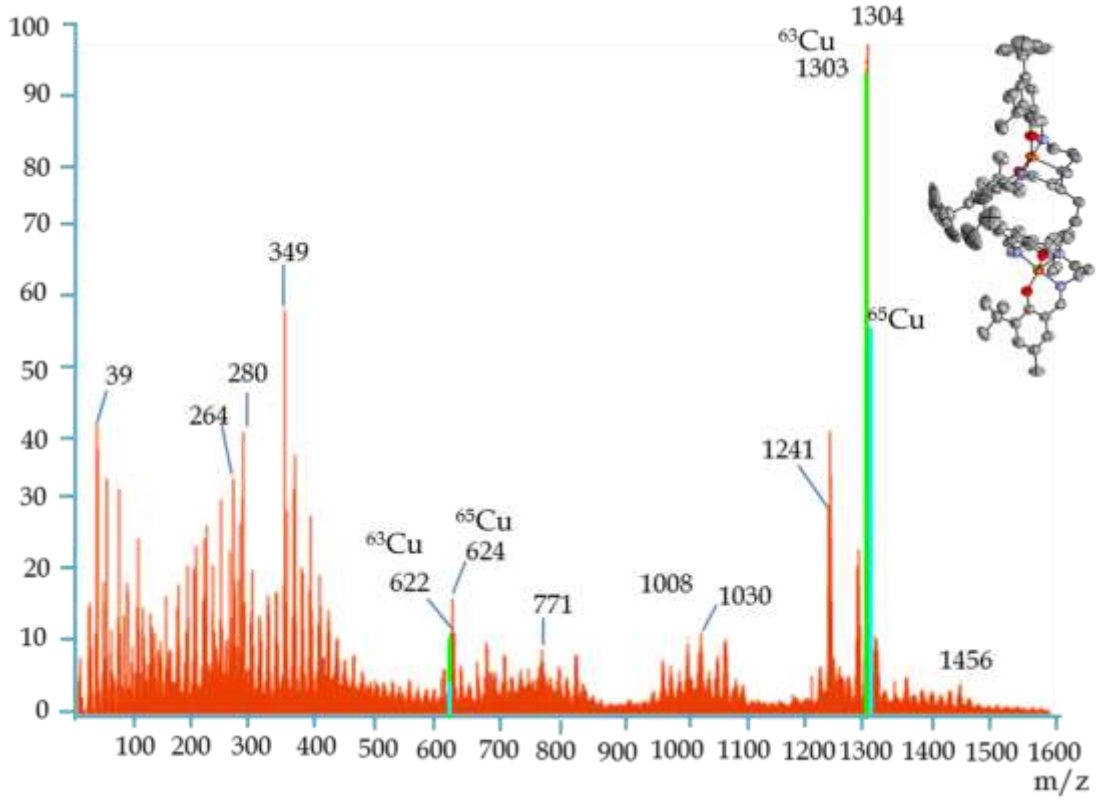


Figura 25. Espectro de masas de **2***, con el pico ion molecular.*

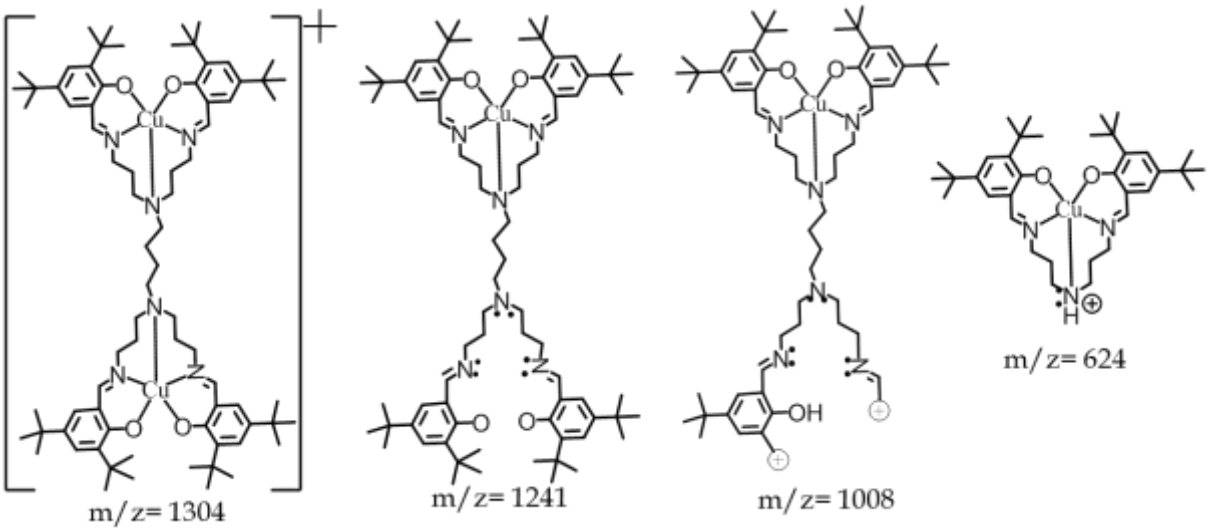


Figura 26. Patrón de fragmentación propuesto de **2***.*

4.3 Caracterización electrónica

4.3.1 UV-Vis de **1** y **2**

La Figura 27 muestra los espectros de UV- Vis en el intervalo de 200-500 nm del ligante D4 y de **1** y **2**. Se simularon esos espectros con Gaussianas para obtener el número de transiciones que están debajo de la envolvente. Con los valores de λ_{max} se calcularon las energías y las absortividades molares ε_{mol} para cada transición. Con los datos obtenidos se construyen los diagramas de Orbitales Moleculares (OM) (Figura 29).

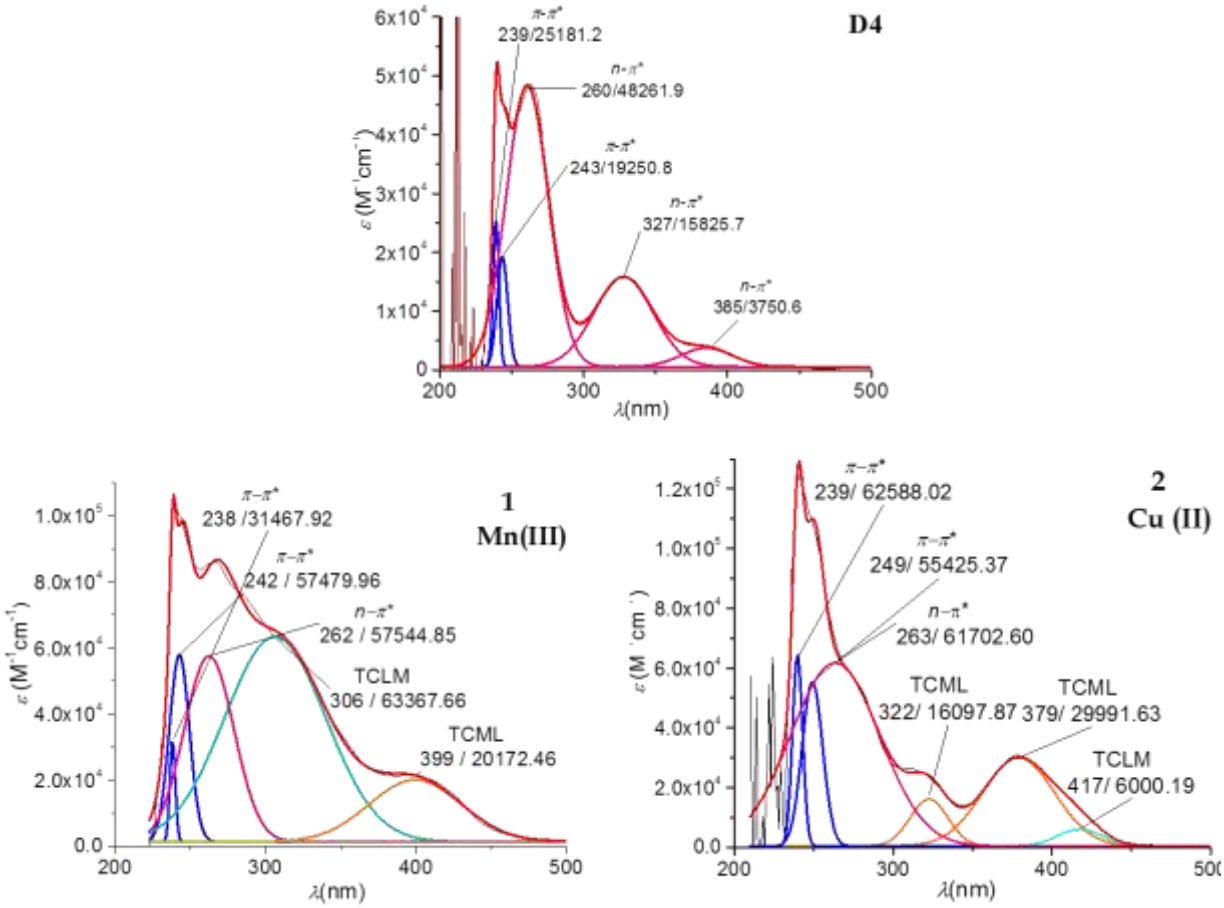


Figura 27. Espectros de UV-Vis del ligante D4 y de los compuestos de coordinación **1** *y* **2** *en el intervalo de longitud de onda de 200-500 nm. Todos los espectros se llevaron a cabo en $CHCl_3$.*

En el espectro de UV-Vis del D4 se observaron las siguientes transiciones: dos π–π^* del sistema aromático fenilo y del doble enlace imina y cuatro n-π^* que corresponden a los pares de electrones solitarios de los heteroátomos de oxígeno y nitrógeno. Para **1** y **2** se observan tres transiciones en la zona de 239-256 nm (Figura 27), características del ligante D4. Estas se asignaron a dos transiciones π–π^* que corresponden a electrones π del sistema aromático y del doble enlace del grupo imina.

Tabla 5. Valores de λ_{max}, ε_{mol}, ΔE, $fx10^{-3}$ y geometrías propuestas para **1** *y* **2**.

Compuesto	Transición	λ_{max} (nm)	ε_{mol} ($M^{-1}cm^{-1}$)	ΔE (cm^{-1})	$fx10^{-3}$	Geometría	Grupo puntual
D4	$\pi\rightarrow\pi^*$	239	25181.2	41839.9	2.31		
	$\pi\rightarrow\pi^*$	243	19250.8	41151.1	1.94		
	$n\rightarrow\pi^*$	260	48261.9	38460.5	4.21		
	$n\rightarrow\pi^*$	327	15825.7	30580.2	1.09		
	$n\rightarrow\pi^*$	385	3750.6	25973.3	0.172		
1	$\pi\rightarrow\pi^*$	238	31467.9	41957.5	2.02	Octaedro distorsionado	$<D_{4h}$
	$\pi\rightarrow\pi^*$	242	57479.9	41178.3	4.89		
	$n\rightarrow\pi^*$	262	57544.8	38084.0	4.76		
	$\pi\rightarrow d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$	306	63367.6	32624.5	5.68		
	$d_{xz},d_{yz}\rightarrow\pi^*$	399	20172.4	25024.3	1.02		
	$^5B_1 \leftarrow {}^5T_{2g}$	643	3131.8	15551.7	0.0072		
	$^5B_{1g} \leftarrow {}^5A_{1g}$	843	522.5	11862.1	0.0048		
2	$\pi\rightarrow\pi^*$	239	62588.0	41839.9	2.87	*Pbc*	$<D_{3h}$
	$\pi\rightarrow\pi^*$	249	55425.3	40159.5	2.29		
	$n\rightarrow\pi^*$	263	61702.6	38021.8	2.69		
	$d\rightarrow\pi^*$	322	16097.8	31055.1	0.29		
	$d\rightarrow\pi^*$	379	29991.6	26384.5	0.82		
	$\pi\rightarrow d$	417	6000.19	23980.2	0.052		
	$d_{xz},d_{yz}\rightarrow d_{x^2-y^2}$	767	505.14	13037.5	0.0010		
	$d_{xy},d_{z^2}\rightarrow d_{x^2-y^2}$	958	85.87	10438.1	0.0007		

En los espectros se observó de forma general que para los dos compuestos de coordinación desaparecieron dos transiciones n-π^* a causa de la coordinación. La transición n-π^* que queda corresponde a los pares libres no compartidos del oxígeno que no se coordinan al ion metálico [Baca-Solis *et al*, 2016]. En la zona de 300 a 400 nm, se observan las transiciones de TC $M \rightarrow L$ y $L \rightarrow M$ en los espectros de **1** y **2**. En los diagramas de OM se asignaron las transiciones de transferencia de

carga Figura 29 y Tabla 5. De acuerdo con los valores de *f*, la fuerza del oscilador de la intensidad integrada es diferente de cero, esto indica que estas transiciones son permitidas. Los valores de la absortividad molar, ε_{mol} de las transiciones *d-d* son menos permitidas. Por otro lado, las transiciones teóricamente definen las geometrías del campo ligante propuestas para los compuestos de coordinación (Tabla 5).

Para el compuesto **1** se asignó una transición de TCML $M \rightarrow L$. Esto quiere decir que hay un cambio de oxidación de Mn(II) a Mn(III) ya que el medio básico de la reacción lo permite [Suzuki *et al*, 2010]. Éstas TC se deben al aumento del número de oxidación del Mn (III) y a la disminución de densidad electrónica en los OA *d* [Purcell *et al*, 1979], por lo que se traslaparon con las transiciones *d-d*. [Lever, 1997].

Comparando los espectros, se puede observar que para **1** se presentan dos transferencias de carga, una TCLM y TCML. Las TC, $\pi \rightarrow d$, $n \rightarrow d$ o $d \rightarrow \pi^*$ se han observado en compuestos con ligantes que contienen grupos aromáticos como el D4 cuyos OM π* son de baja energía. Lo anterior ocurre por la deslocalización de electrones π del ligante; y la disminución de la densidad electrónica del ion metálico en cuestión [Shriver *et al*, 1999].

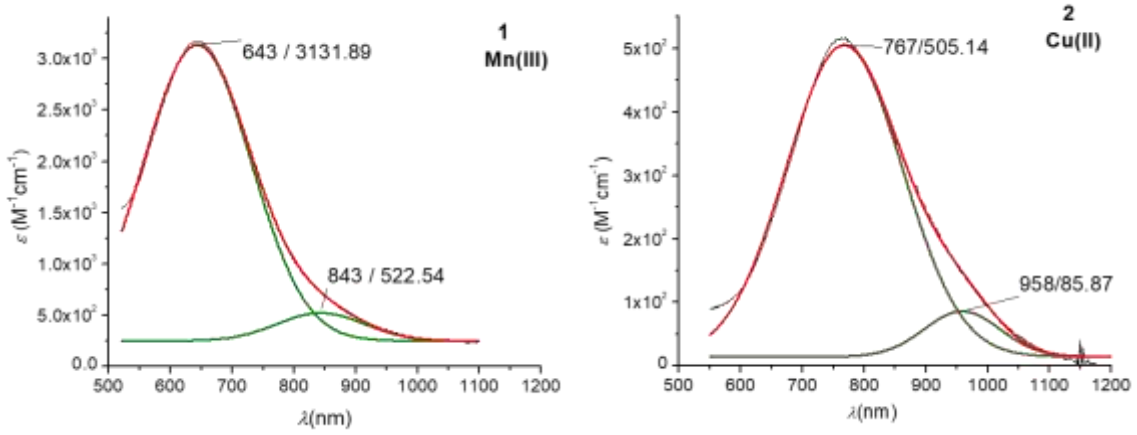


Figura 28. Espectro de UV-Vis en la región de 500-1200 nm, donde se observan las transiciones d-d de **1** *y* **2**.

En la región del visible se encuentran las transiciones *d-d* de los compuestos de coordinación que son prohibidas por regla de Laporté puesto que los OA *d* son *gerade* y las transiciones serían *gerade* → *gerade*, prohibidas. Sin embargo, los orbitales *d* rompen su degeneración por las repulsiones electrostáticas generadas entre los electrones de los ligantes y los electrones *d*. En la Figura 28 se muestran los espectros de **1** y **2** en la zona de 500 a 1200 nm donde aparecen, y a partir de éstas se proponen las respectivas geometrías alrededor del ion metálico en cuestión [Lever, 1997].

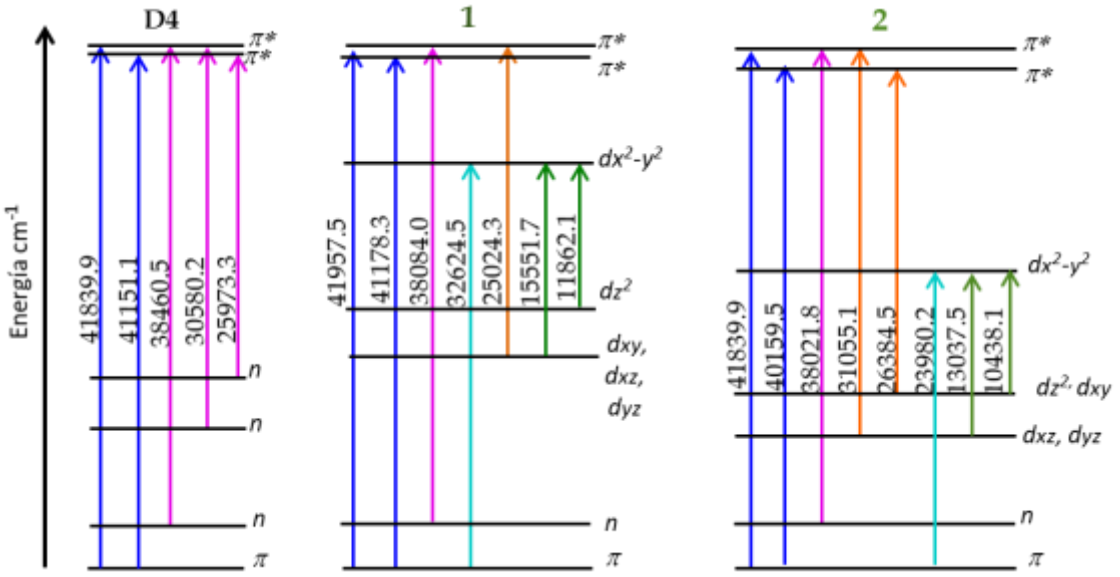


Figura 29. Diagramas de OM de D4 y de los compuestos de coordinación **1** *y* **2**.

El estado basal para el ion Mn(III) (d^4) es ^5D, cuando hay una distorsión axial los orbitales $^5T_{2g}$ y ^5E_g se desdoblan en ^5E_g, $^5B_{2g}$ y $^5B_{1g}$, $^5A_{1g}$, respectivamente y se observarían tres transiciones [Davis *et al*, 1968]. En el caso del compuesto **1** las dos transiciones que se observan se deben al desdoblamiento de los orbitales ^5E_g. De acuerdo con lo anterior, se propuso el diagrama de OM (Figura 29). Para compuestos de Mn(III) octaédricos las transiciones *d-d* pueden traslaparse con las transiciones de TC, así que solo se observan dos transiciones para **1**. En la Tabla 5 se asignaron estas transiciones a $^5B_{1g} \leftarrow {}^5T_{2g}$ (643 nm) y $^5B_{1g} \leftarrow {}^5A_{1g}$ (843 nm). Estas transiciones son características de compuestos de coordinación de Mn(III) d^4 de

alto espín s = 2, y estructuras de octaedros distorsionados [Lever, 1997; Davis *et al*, 1968]. Analizando la estructura de rayos X en la Figura 30, la esfera de coordinación muestra que los ángulos de enlace no son de un octaedro perfecto de compuestos de Mn(III) lo que concuerda con el diagrama de OM propuesto para este compuesto.

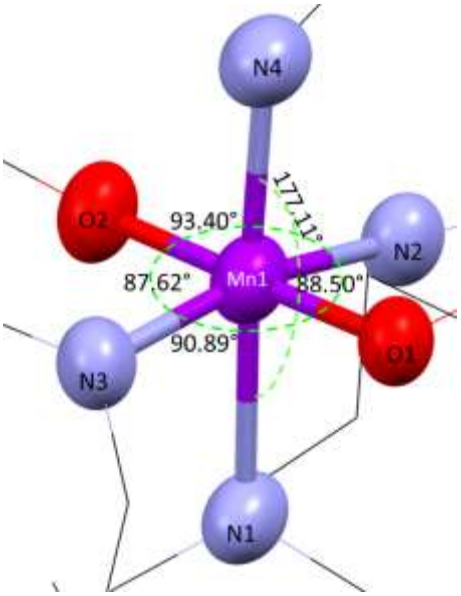


Figura 30. Esfera de coordinación de **1** *con los ángulos de enlace.*

Para el compuesto **2** se observan dos transiciones *d-d* en 767 nm y 958 nm. Para los compuestos pentaccordinados existen dos posibles geometrías *pbc* y *bpt.* Para una *pbc* las transiciones *d-d* se observa una absorción ~15000 cm^{-1} y un hombro ~11000 cm^{-1}, pero para una *bpt* la absorción está en 14000-12000 cm^{-1} con un hombro en 13000-1000 cm^{-1} [Lever, 1984], datos correspondientes a geometrías regulares. De acuerdo con el diagrama de OM, el desdoblamiento de los orbitales *d-d* y las energías de transición corresponden a una geometría de *pbc* distorsionada [Lever, 1997]. Sin embargo, de acuerdo con la esfera de coordinación de **2** que se muestra en la Figura 31, se reporta una τ = 0.379. Esto con cuerda con el diagrama de OM propuesto ya que la estructura está entre una *pbc-bpt* con mayor carácter de *pbc,* en función de los ángulos de enlace.

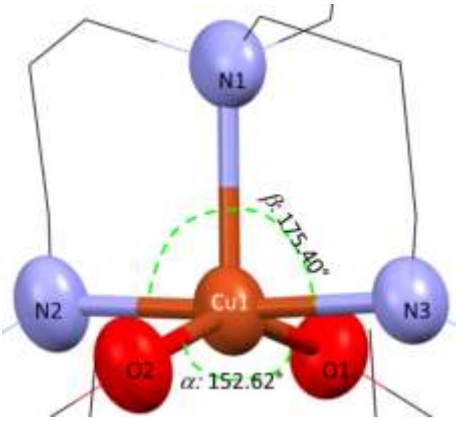


Figura 31. Esfera de coordinación de **2** *con los ángulos α y β.*

De acuerdo con el análisis de UV-Vis y rayos X se proponen las siguientes geometrías para el campo ligante: para **1** es un octaédro distorsionado y para **2** tiene una geometría intermedia entre *pbc-bpt.*

4.3.2 IR de **1** y **2**

En la Figura 32 se muestran los espectros de IR de **1** y **2**, comparándolos con el del D4. Las líneas punteadas en los espectros señalan las bandas características del D4 y el cambio experimentado por la presencia del ion metálico. La coordinación hace que ciertas bandas del ligante se desplacen, se ensanchen o desaparezcan; así como, se observa la aparición de las vibraciones que corresponden al ligante puente en el compuesto **1**.

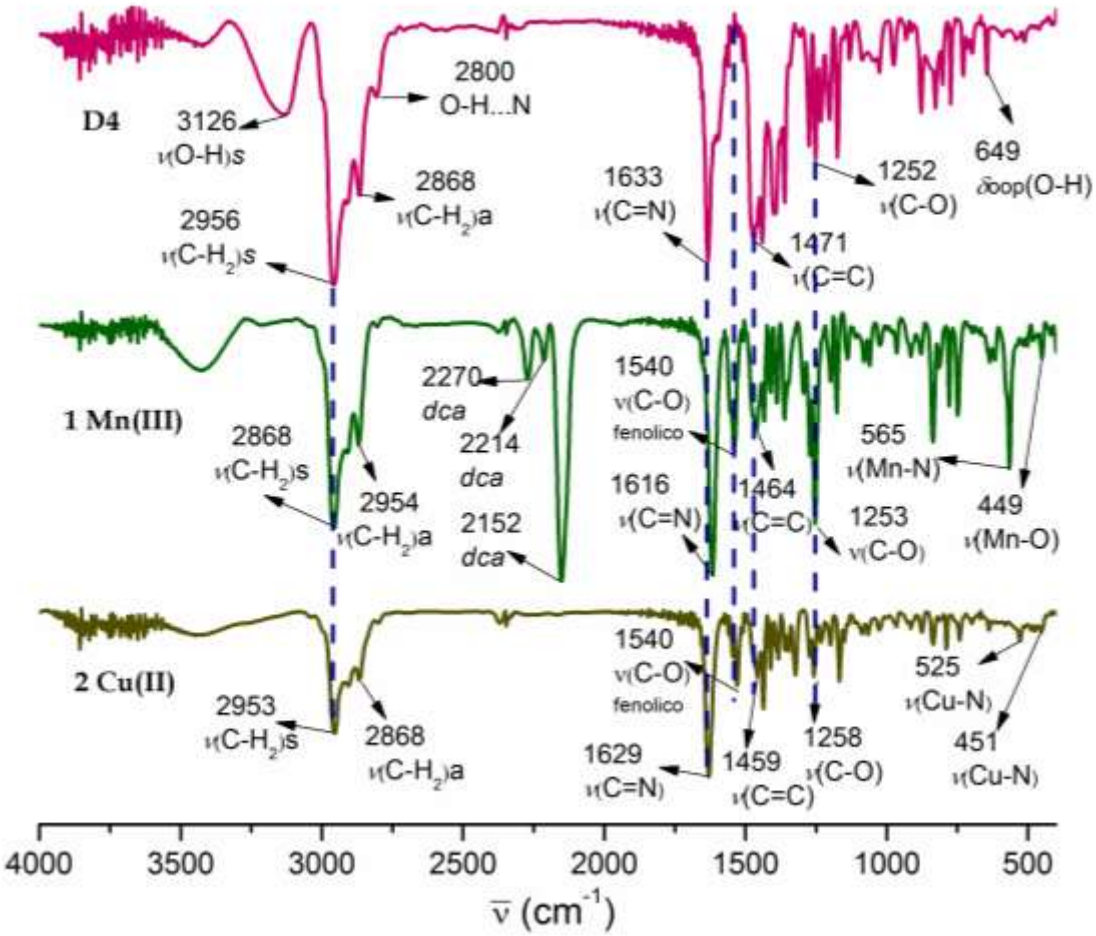


Figura 32. Espectros de IR del D4 y los compuestos de coordinación.

En el ligante libre D4 el enlace C=N se encuentra conjugado con el sistema π del anillo aromático y el OH, existiendo una resonancia de los electrones π del doble enlace, del anillo aromático y los electrones libres de OH. Por esta razón la vibración de este enlace se observa a menores números de onda (1633 cm^{-1}) comparada de la vibración de este doble enlace en sistemas no conjugados (1690 cm^{-1}) [Pavia *et al*, 2001]. La energía de la banda en 2800 cm^{-1} corresponde a la vibración del enlace O-H, es característica de la formación de un puente de hidrógeno intramolecular [Colthup *et al*, 1990].

El parámetro de constante de fuerza del enlace *k* es calculado de acuerdo con el modelo del oscilador armónico cuántico. Se puede cuantificar el efecto de los

iones metálicos en los modos normales de vibración del D4 con los de **1** y **2** en función de los cambios en los valores de las constantes de fuerza (Tabla 6) [Drago, 1992]. Los cambios se deben a que los iones metálicos son altamente electronegativos y atraen la densidad electrónica de los átomos directamente coordinados a éstos, y en consecuencia a los grupos en los que se encuentran.

La Tabla 6 resume los valores calculados de las constantes de fuerza, correspondientes a las bandas más afectadas y nuevas resultantes de la coordinación del ion metálico.

Tabla 6. Constantes de fuerza k (dina cm^{-1}) X 10^{5}.

Enlace	**D4**	***dca***	**Compuestos de coordinación**	
			1	**2**
ν(C-H$_2$)	4.75		4.75	4.74
ν(C=N)	10.15		9.95	10.09
ν(C=C)$_{anillo}$	7.64		7.58	7.52
ν(C-O)	6.33		7.50	7.06
ν_{s+} ν_{as}(C≡N)	-	19.90	19.60	-
	-	19.00	18.70	-
	-	18.10	17.60	-

En los espectros de IR de los compuestos de coordinación se observa que las vibraciones correspondientes al enlace O-H del fenol del D4 y al enlace fenol-imina desaparecen porque es a través del oxígeno que se coordina el D4 a los iones metálicos desprotonando al OH. Esto está de acuerdo con lo observado en los espectros de UV-Vis con la desaparición de bandas *n*-π* y la aparición de las bandas *n*-*d* de **1** y **2**.

La banda de vibración de C-H_2 se mantiene constante en **1** y **2**. El valor de *k* es ligeramente menor para **2,** lo que significa que el enlace requiere menor energía para efectuar una transición vibracional [Drago, 1992]. Por rayos-X, las estructura de **2** muestra una deformación de enlace C-H_2 debido a la pentacoordinación. La banda de vibración del doble enlace C=N se observa en 1617 y 1628 cm^{-1} para **1** y **2** respectivamente. Para el D4 esta banda se observa en 1633 cm^{-1} por lo que existe un desplazamiento (Tabla 8). Los valores de *k* para los compuestos de coordinación disminuyen, indicando un alargamiento de los enlaces y una disminución de su densidad electrónica, indicando que necesitan menor energía para vibrar [Drago, 1992]

En los enlaces C-O al que se asignaron dos modos normales de vibración en los compuestos de coordinación aparece una banda de vibración en 1540 y 1526 cm^{-1} para **1** y **2,** respectivamente [Syiemlieh *et al*, 2018]. Para el ligante libre se observa una banda con intensidad media en 1252 cm^{-1} debido al grupo fenolato ν(C-O), el cual se desplaza ligeramente hacia mayores energías y la forma de línea cambia. Los valores de *k* aumentan en los compuestos de coordinación e informa que debe haber una disminución de la distancia de enlace C-O, debido a que el ion metálico es más electronegativo y jala densidad electrónica del O, y por lo tanto el enlace se acorta. Como se demostró anteriormente en rayos X, la distancia del enlace C-O es menor en **1** y **2** respecto a las distancias de enlace reportadas para ligantes análogos del D4 [Martinovi *et al,* 2008; Baca-Solis *et al*, 2016].

La *k* para la vibración de todo el anillo aromático de **1** y **2** es significativamente menor que en el D4. Esto informa de un aumento de la distancia de enlace C=C de los anillos aromáticos y de una menor energía para que los enlaces tengan una transición vibracional. Por otra parte, los grupos terbutilo que están en posición 1 y 4 del anillo aromático son bajos electrodonadores por lo que el movimiento de densidad electrónica hacia el ion metálico es exclusivamente del anillo aromático, y los enlaces -C-C=C- se alargan. Las bandas de vibración del

ligante libre D4 aparecen en 2286, 2232 y 2173 cm^{-1} y se atribuyen a las vibraciones que corresponden a $\nu_s+\nu_{as}$(C≡N), ν_{as}(C≡N) y ν_s(C≡N) [Hopa *et al*, 2016]. En el espectro de **1** de la Figura 32 se observa tres bandas características del *dca* en 2270, 2214 y 2152 cm^{-1} atribuidas a las vibraciones ν_{as}(C-N) y ν_{as}(C-N) que corresponden en un modo de puenteo μ_1 comparado con las estructuras de rayos X. El *dca* se coordina de modo terminal ya que no puentea a otro ion metálico [When-Bo *et at,* 2014; Luo *et al*, 2002].

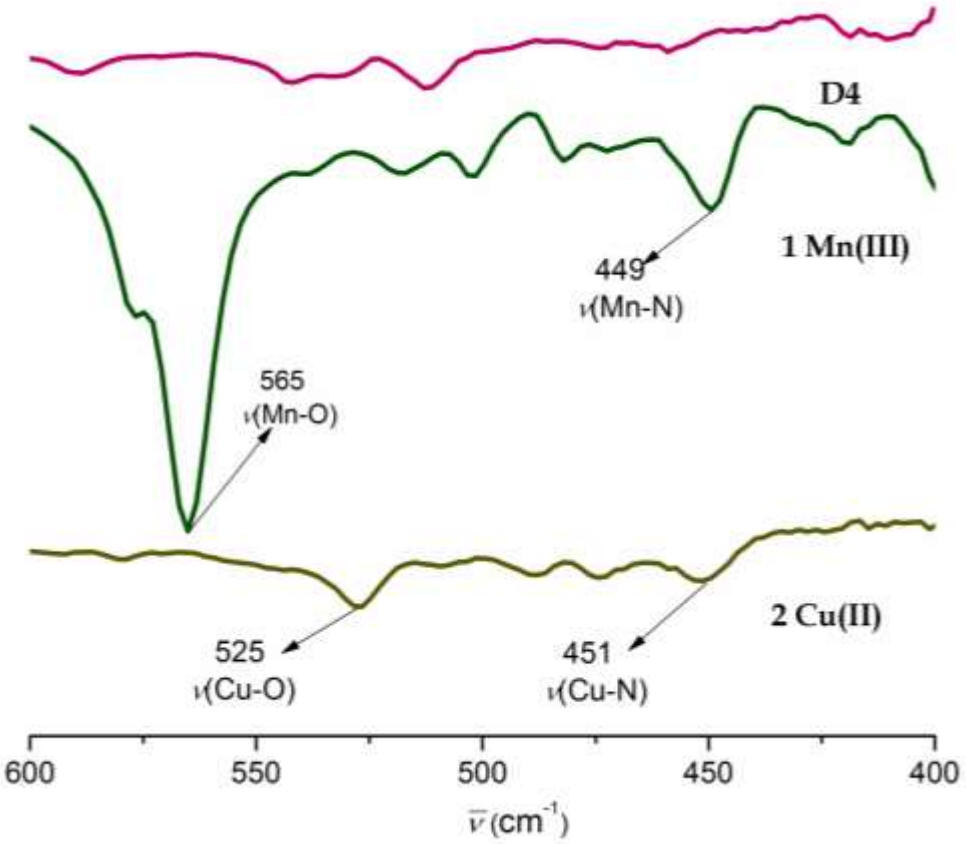


Figura 33. Intervalo de 600 a 400 cm^{-1} de los espectros **1** *y* **2**.

En la región de 600 a 400 cm^{-1} se encuentran las vibraciones correspondientes a los nuevos enlaces metal–ligante, Figura 33. Para **1** contiene iones metálicos con un estado de oxidación de (III). Este ion metálico tiene una gran tendencia a adquirir electrones; por lo tanto, es más electronegativo con respecto al oxígeno y nitrógeno [Shriver *et al*, 1999] por lo que las bandas de

vibración aparecen en 565 y 449 cm^{-1}. De acuerdo con la literatura se asignan para Mn-O y Mn-N respectivamente [Nakamoto, 1986; Masoud *et al*, 2018; Syiemlieh *et al,* 2018].

Para **2** el estado de oxidación del Cu es (II). Las nuevas bandas de vibración se observan en 525 y 451 cm^{-1}, en esta zona de baja energía se encuentran las vibraciones correspondientes a los enlaces metal-ligante, de acuerdo con las asignadas en la literatura [Nakamoto *et al*, 1963; Hopa *et al,* 2016].

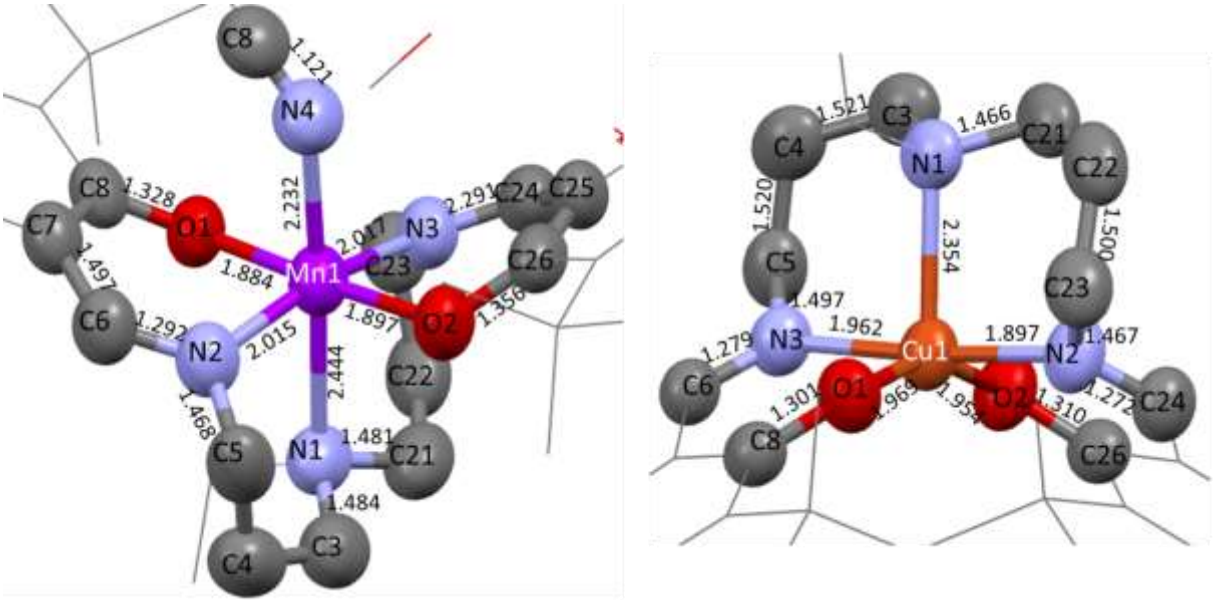


Figura 34. Esfera de coordinación de **2** *y* **1** *con distancias de enlace en Å.*

Las vibraciones se encuentran a bajas energías, de acuerdo con el tipo de enlaces de coordinación que son menos fuertes que el resto de los enlaces y más largos como se observa en la Figura 34 [Huheey *et al*, 1993].

4.4 Caracterización magnética

4.4.1 RMN-^{1}H de **1** y **2**

Se obtuvo el espectro del ligante ya reportado D4. También se muestran los espectros de RMN-^{1}H de **1** y **2** en la Figura 35 para comparar, ya que se muestran los desplazamientos químicos de los compuestos. La molécula del ligante libre

tiene dos ejes C_2 perpendiculares lo que hace que solo se observen los protones correspondientes para un cuarto de la molécula.

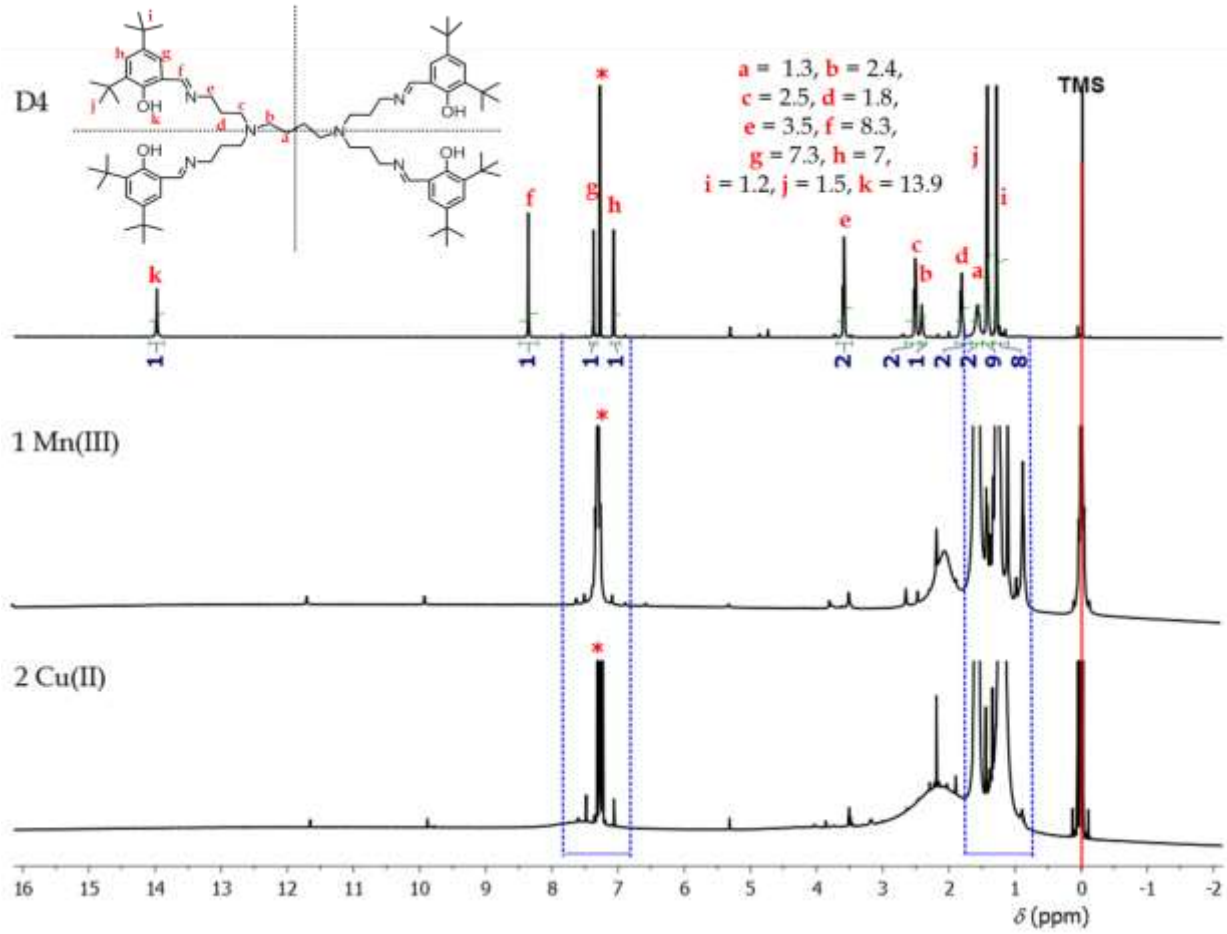


*Figura 35. Espectros de ^{1}H-RMN de D4 [Martinovic et al, 2008] con desplazamientos químicos en ppm con respecto al TMS y de los compuestos de coordinación en $CDCl_3$ (marcado con un *) con intervalo de -2 a 16 ppm.*

Los espectros de RMN-^{1}H de compuestos paramagnéticos son difíciles de obtener debido a que los electrones desapareados causan tiempos de relajación cortos [Bertini *et al*, 2001] por la interacción espín nuclear-espín electrónico. Esto da como resultado señales anchas que no se puedan integrar, por lo que no se pueden asignar las señales de los protones presentes.

Sin embargo, se pudieron asignar las señales que están a una distancia > 5 Å del ion metálico [Bertini *et al*, 2001] pertenecientes a los protones de la posición 5

de los grupos terbutilo en el intervalo de 0.5 - 3 ppm y a los protones aromáticos en el intervalo de 6.8 - 7.8 ppm (Figura 35) para **1** y **2**.

Los espectros completos de los compuestos de coordinación se encuentran en el Anexo Beta. En esa zona central aparecen los protones que están menos afectados por los espines electrónicos de los iones metálicos. Las señales que se encuentran a altas frecuencias son los protones que están más cercanos al centro paramagnético. Estos protones son los más afectados por los mecanismos y tiempos cortos de relajación, estos hacen que el tiempo de vida media del estado de espín influya en el ancho de línea a través del principio de incertidumbre de Heisenberg descrito en la Ecuación 23:

$$\Delta\nu \propto \frac{1}{\Delta t} \qquad \textit{Ecuación 23}$$

Donde $\Delta\nu$ = al ancho de línea y cuando $\Delta t \rightarrow 0$ ensancha las señales [Bertini *et al*, 2001; Drago, 1992].

Usualmente los compuestos binucleares de Mn(III) tienen tiempos de relajación cortos, a veces se presentan espectros con desplazamientos isotrópicos y no muestran señales a altas frecuencias [Blasco *et al,* 2012]; tal es el caso del espectro del compuesto **1**. Los desplazamientos isotrópicos (Ecuación 9) de los protones en sistemas paramagnéticos están formados por desplazamientos dipolares y por desplazamientos de contacto de Fermi (Ecuación 10). Como se observa en la Figura 36, las señales que se asignan como protones de los grupos terbutilo del anillo aromático están desdobladas debido a la pérdida de simetría del ligante y a la inclusión del ligante *dca*, ya que la geometría local es de un octaedro distorsionado.

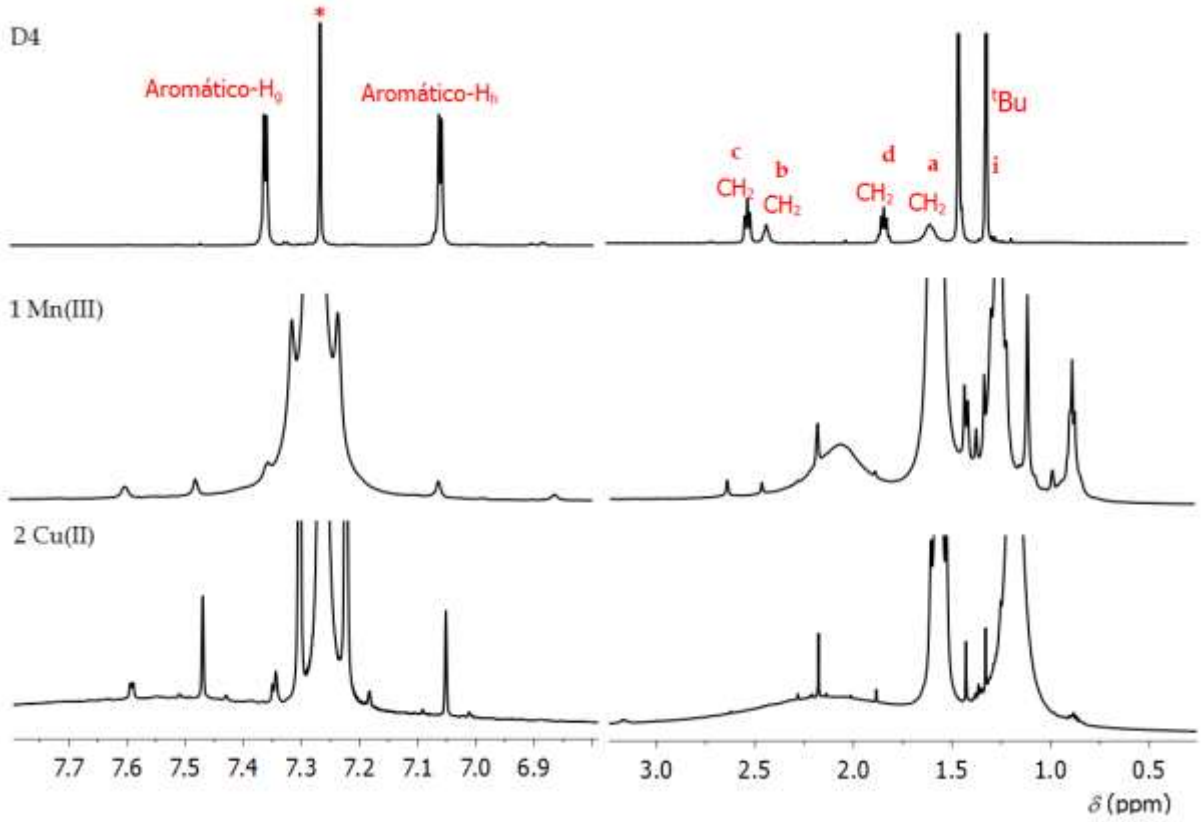


Figura 36. Espectro de ^{1}H-RMN de D4, **1** *y* **2** *en $CDCl_3$ (marcado con un *) con desplazamientos químicos en ppm con respecto al TMS; a) zona donde se encuentran asignados los H^+ de los grupos terbutilo en el intervalo de 0 a 3.5 ppm, b) zona donde se encuentran asignados los H^+ aromáticos en el intervalo de 6.8-7.8 ppm.*

El espectro de RMN-^{1}H de **2** contiene iones Cu(II), que es un ion con estructura electrónica $3d^9$ con un electrón desapareado. Con la estructura de rayos X resuelta y el cálculo del factor τ que indica el grado de trigonalidad, se estableció que **2** tiene una geometría intermedia entre *pbc-bpt* con mayor carácter de *pbc.* Con estos datos se observa que hay señales en la zona central, que corresponden a protones del sistema aromático y a los grupos terbutilo que se encuentran fuera del radio de 5Å (Figura 37) asignadas en la Figura 36. Esto concuerda con lo reportado por Bertini y colaboradores [Bertini *et al*, 2001].

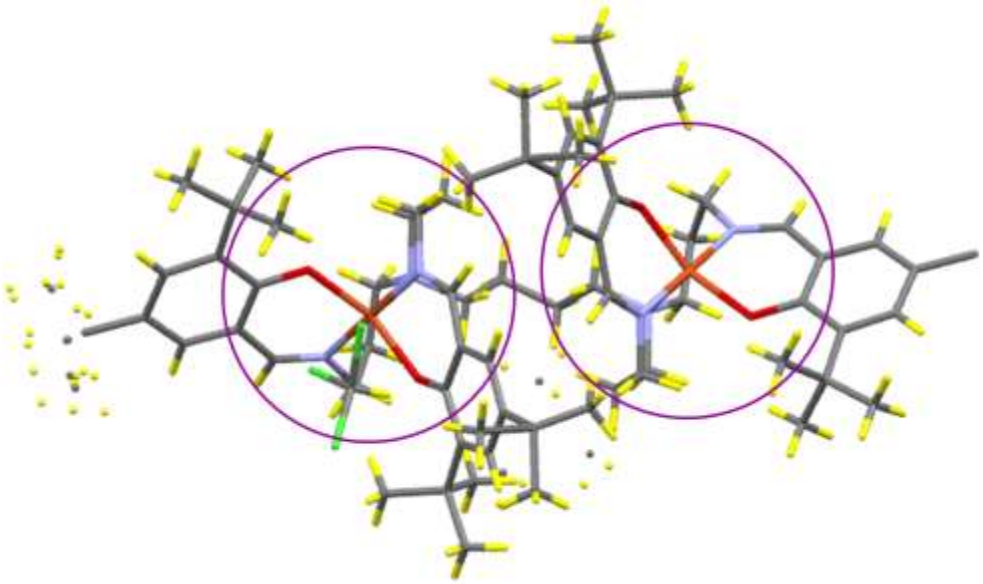


Figura 37. Estructura de rayos X de **2** *marcando dentro de los círculos morados las distancias menores a 5Å de la esfera de coordinación.*

Los protones más cercanos al ion metálico se encuentran afectados por la electronegatividad del Cu(II) que atrae la densidad electrónica de los protones más cercanos a él. Lo anterior da como resultado que estos núcleos perciban un campo magnético efectivo y permanente más alto, por lo que el ΔE del Zeeman nuclear se intensifica; por lo tanto, la radiofrecuencia aplicada perpendicularmente al campo permanente sea la suficiente para producir la transición nuclear. Así, los desplazamientos químicos de los protones aparecen a frecuencias mayores [Drago, 1992].

Ha sido reportado que en el caso de compuestos de Cu(II), los protones que se encuentran a una distancia menor de 5Å del ion paramagnético muestran mecanismos de relajación más efectivos. Uno de estos mecanismos es el de interacción directa entre los dipolos magnéticos de los núcleos $\overrightarrow{\mu_I}$ y de la densidad electrónica que no esté cerca del núcleo ($\widehat{\mu_S}$). Otro mecanismo es indirecto y se llama de contacto de Fermi, que resulta de la interacción del núcleo magnético con la densidad de espín que lo rodea. Por lo tanto, los mecanismos de relajación se vuelven más eficientes y las señales se ensanchan y aparecen en energías mayores

[Drago, 1992; Bertini *et al*, 2001]. Sin embargo, no se observaron desplazamientos químicos a frecuencias más altas (>30 ppm) y solo son observables señales muy anchas en la zona 0 - 12 ppm. No se pueden asignar los desplazamientos químicos en los espectros (Figura 35). Debe mencionarse que el hecho de no observar señales arriba de 30 ppm no significa que no existan desplazamientos químicos. Como los tiempos de relajación de los protones tienden a cero el ancho de la señal tiende a infinito y por lo tanto tampoco veríamos las señales.

Por resonancia magnética nuclear se concluye que **1** y **2** son especies con electrones desapareados que promueven los mecanismos de relajación eficientemente y más cortos los tiempos de relajación. Esto concuerda con el principio de incertidumbre de Heisenberg (Ecuación 21).

4.4.2 RPE de **1** y **2**

La Resonancia paramagnética electrónica se ha usado para caracterizar compuestos de coordinación; en especial los que usan como ligantes a los dendrímeros, e iones paramagnéticos [Baca-Solis *et al,* 2016]. La información obtenida en estos espectros es sobre la estructura magnética, electrónica y espacial. Se presentan los espectros de RPE de **1** y **2** analizados en forma de polvos policristalinos.

En la Figura 38 se muestran los espectros de **1** a temperaturas de 300 y 80 K, los cuales confirman que la separación energética de los niveles magnéticos electrónicos es de la frecuencia de las microondas [Drago, 1992]. Se observa que dichos espectros presentan dos señales típicas de espectros axiales y una señal que corresponde al desdoblamiento a campo cero para ambos espectros.

En la sección de DRX y UV-Vis para los cristales formados de **1** se determinó que el estado de oxidación de los iones es Mn(III). Por otro lado, en espectroscopía

de RPE que es una técnica más sensible, se observan señales que corresponden a otros estados de oxidación, tales como Mn(II), Mn(III) y Mn(IV).

El intervalo de los valores de g de Mn(III) de acuerdo con la literatura están en $1.95 < g < 2.04$ lo que concuerda con los valores de g obtenidos en los espectros de **1** [Gupta *et al*, 2013; Boca, 2004]. También se observan señales adicionales débiles a 300 K, con valores de $g > 4$ y $g < 2$ que son características de especies de Mn(IV) y Mn(II) respectivamente [Syiemlieh *et al*, 2018]. Una señal más que corresponde a una transición de campo cero se intensifica y se desplaza más a campo cero en el espectro a 80 K de **1** [Boca, 2004].

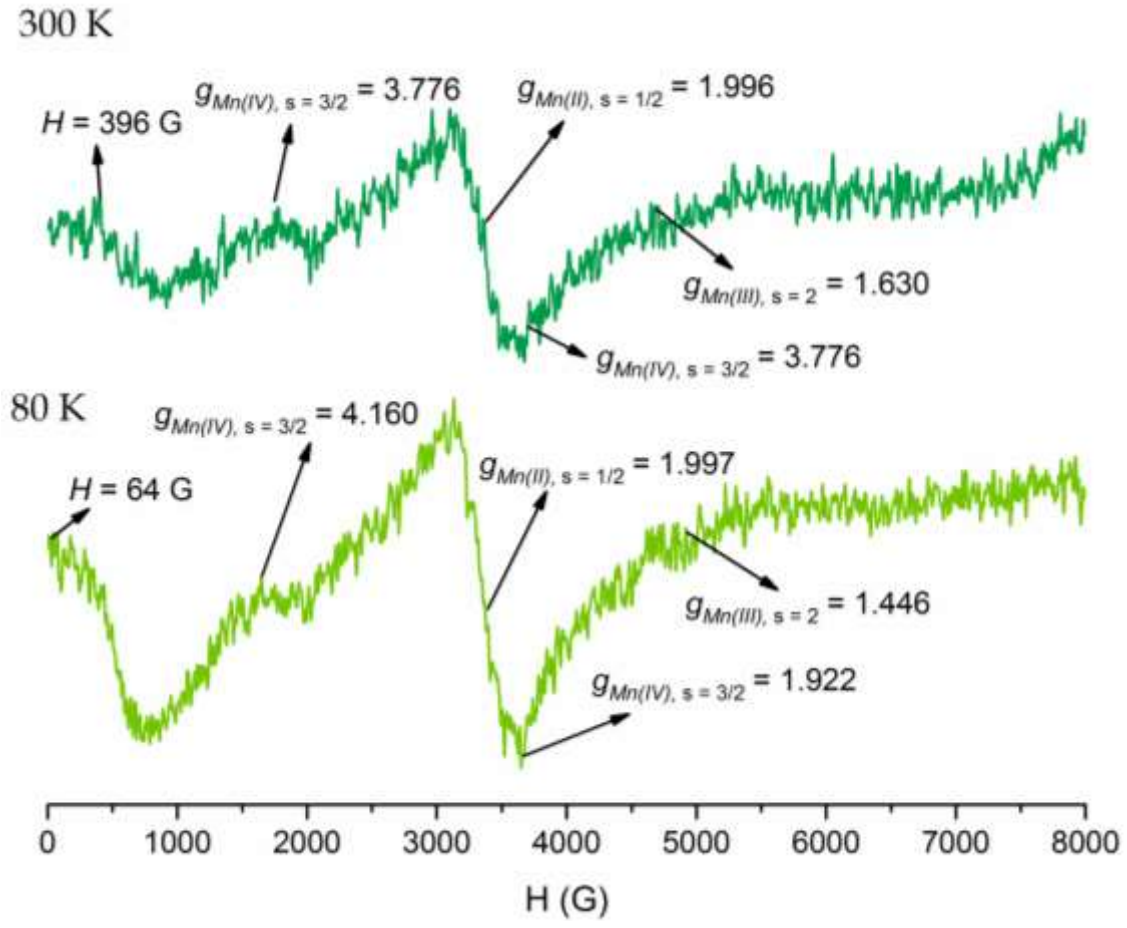


Figura 38. Espectros de RPE en polvo policristalino de **1** *a 300 y 80 K.*

La señal de campo cero que se observa se debe a que existe una pequeña interacción espín-órbita por la baja simetría de la molécula. Los estados magnéticos de espín están desdoblados (dobletes de Kramers) y se desdoblan para la especie de Mn(IV) $s = 3/2$, $m_s = \pm 3/2, \pm 1/2$ (Figura 39). Para la especie de Mn(IV) con s = 3/2, se tienen los estados dobletes ^2E ($s = 1/2$) y cuadruplete ^4A ($s = 3/2$) (Figura 39 a). Ya que el ordenamiento es antiferromagnético, entonces el estado de menor energía es el doblete ^2E, por lo que el espectro que se espera es para $s = 1/2$ con $m_s = \pm 1/2$ y con valores de $g \sim 2$, corresponde a una especie de Mn(II) de bajo espín [Drago, 1992; Cox *et al*, 2011].

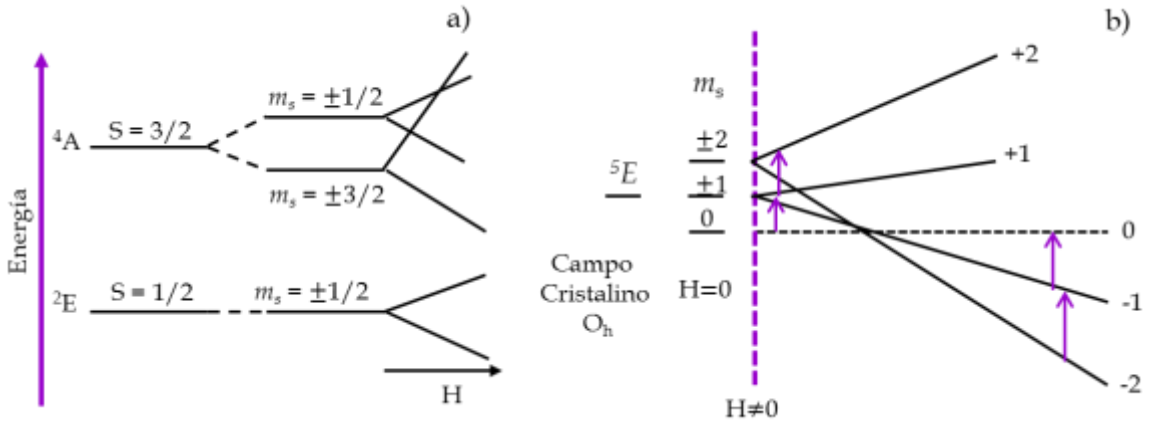


Figura 39. Desdoblamiento de los niveles m_s: a) en un sistema con s = 3/2, b) en un sistema s = 2, por desdoblamiento de campo cero.

Para el desdoblamiento de los niveles m_s para un $s = 2$, si la separación del $m_s = 0$ y el $m_s = 1$ es muy pequeña, todos los niveles del m_s estarían poblados y no se observaría señal a temperatura ambiente. Se tendría que realizar el experimento a temperatura de nitrógeno o helio líquidos debido a que el efecto que hace la baja temperatura será el de mantener una mayor población de espines en el estado basal (Figura 39 b) y observar más veces la transición. Sin embargo, cuando la separación de los niveles m_s es grande, no se observa señal en el espectro ya que sobrepasa la energía de las microondas [Drago, 1992]. El término basal ^5D en Mn(III) con una simetría se desdobla en un doblete ^5E_g y un triplete $^5T_{2g}$. Las

distorsiones tetragonales disminuyen aún más la simetría y elevan la degeneración, como se discutió en el apartado de la espectroscopía UV-Vis. En el caso de **1** se asignaron las transiciones *d-d:* $^5B_1 \leftarrow {}^5T_{2g}$, $^5B_{1g} \leftarrow {}^5A_{1g}$, de acuerdo con el diagrama de OM y a la estructura de rayos X, la distorsión de **1** es axial [Tadyszak *et al*, 2007].

El Hamiltoneano que describe este comportamiento a este espectro está en la Ecuación 24:

$$\hat{H} = g\beta\vec{H}\vec{S} + D_1\left[\widehat{S_z^2} - \frac{5}{4}\right] - J\left(\hat{S_1} \cdot \hat{S_2}\right) \qquad \textit{Ecuación 24}$$

El primer término se refiere al Zeeman electrónico, el segundo término se refiere al desdoblamiento a campo cero representado por el parámetro dipolar axial D_1 y el tercer término es acoplamiento de intercambio magnético entre espines. Esta forma indica que la contribución del acoplamiento de intercambio negativo es pequeña y reduce el parámetro D_1 [Boca, 2004; García-Cirera *et al*, 2017]. El espectro de RPE de **1** no muestra interacción hiperfina que desdoblaría la señal con $g = 1.997$ del espectro con 6 señales, ya que el Mn tiene espín nuclear I_{Mn} = 5/2, por lo tanto, se observarían 2(I)+1 = 6. [Drago, 1992].

Los anchos de línea de **1** son de $\Gamma_{300K} = 6842$ G y $\Gamma_{80K} = 4351$ G, lo que indica que el ancho de línea disminuye un 36% al bajar la temperatura cuando los niveles de más alta energía se despueblan y ya no se observan las transiciones de más alta energía [Boca, 2004; Drago, 1992]. Esto se debe a que las interacciones de intercambio magnético predominan sobre las dipolares.

La relación de áreas de los espectros de RPE a T = 80 K y 300 K para **1** es de $A_{80}/A_{300} = 1.06 < 3.75$ correspondiente a un compuesto paramagnético ideal [Mabbs, 1993], lo que informa que las poblaciones de espines desapareados son menores cuando disminuye la temperatura, sugiriendo que las interacciones antiferromagnéticas están presentes en **1.**

En la Figura 40 se muestran los espectros de RPE de **2** a temperaturas de 300 y 80 K. A la temperatura de 300 K se observa un espectro isotrópico con un valor de $g_{300} = 2.081$ lo que comprueba la presencia de iones Cu(II) [Baca-Solis *et al*, 2016; Mabbs, 1993]. Al bajar la temperatura se observa un espectro con una incipiente rómbica con valores de $g_1 = 2.287$, $g_2 = 2.081$ y $g_3 = 1.836$ son valores típicos para compuestos con s =1/2. El singulete isotrópico en el espectro da más información al disminuir la temperatura de 300 a 80 K. Sin embargo, el valor de g_2 no cambia significativamente lo que informa que no cambia la estructura magnética [Domracheva *et al,* 2006].

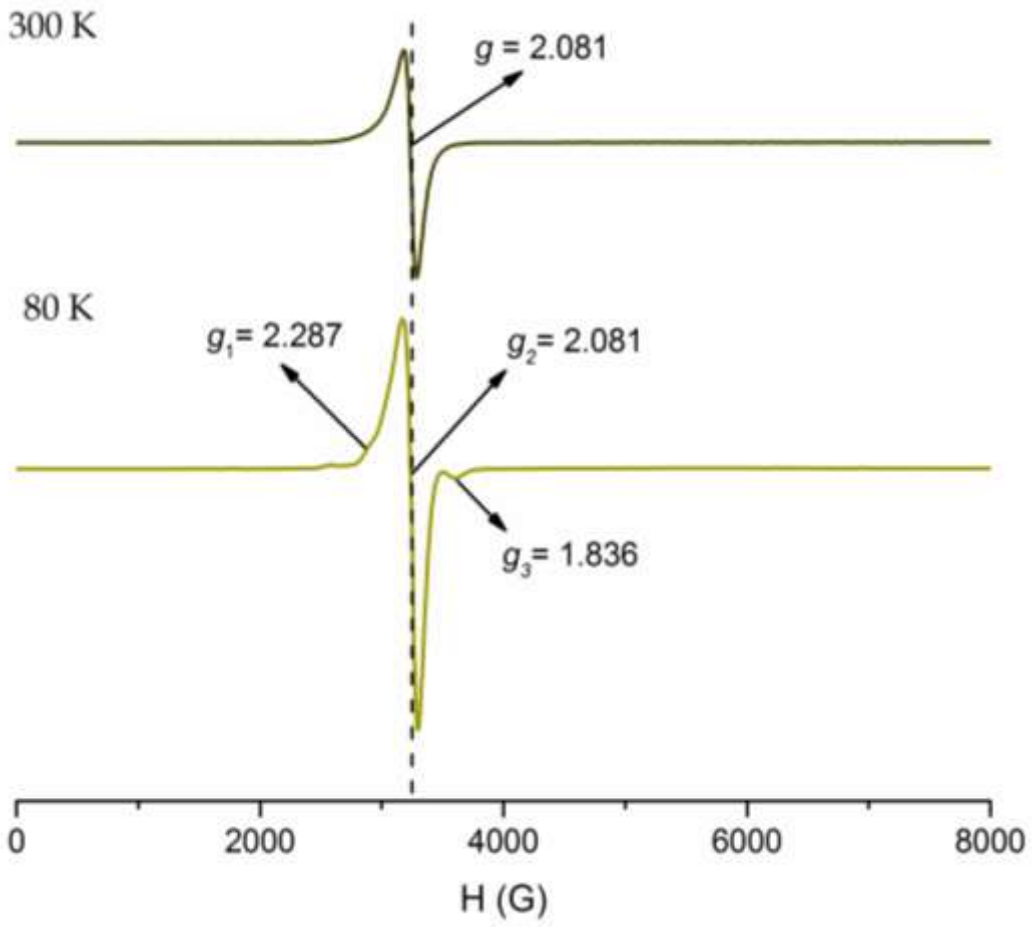


Figura 40. Espectros de RPE en polvo policristalino de **2** *a 300 y 80 K.*

La variación de los valores de g del electrón libre ($g = 2.0023$) llevan información sobre el momento angular orbital del electrón y sobre la estructura

electrónica. El Hamiltoniano que describe un sistema con Zeeman electrónico [Drago, 1992]:

$$\hat{H} = g\beta\vec{H} \cdot \vec{S} \qquad \textit{Ecuación 25}$$

La interacción hiperfina ocurre entre el núcleo con momento de espín magnético diferente de cero $(I \neq 0)$ y el espín magnético del electrón desapareado. Esta interacción da lugar a un desdoblamiento de la señal de RPE que se calcula con la siguiente relación: $2nI + 1$, donde n indica el número de núcleos equivalentes con un momento de espín nuclear I [Drago, 1992]. Para el caso de **2** se observarían cuatro señales para la interacción con el espín nuclear del ion Cu(II) que tiene $I = 3/2$. Sin embargo, no se desarrollaron las señales de interacción hiperfina, aunque se bajó la concentración (Figura 42).

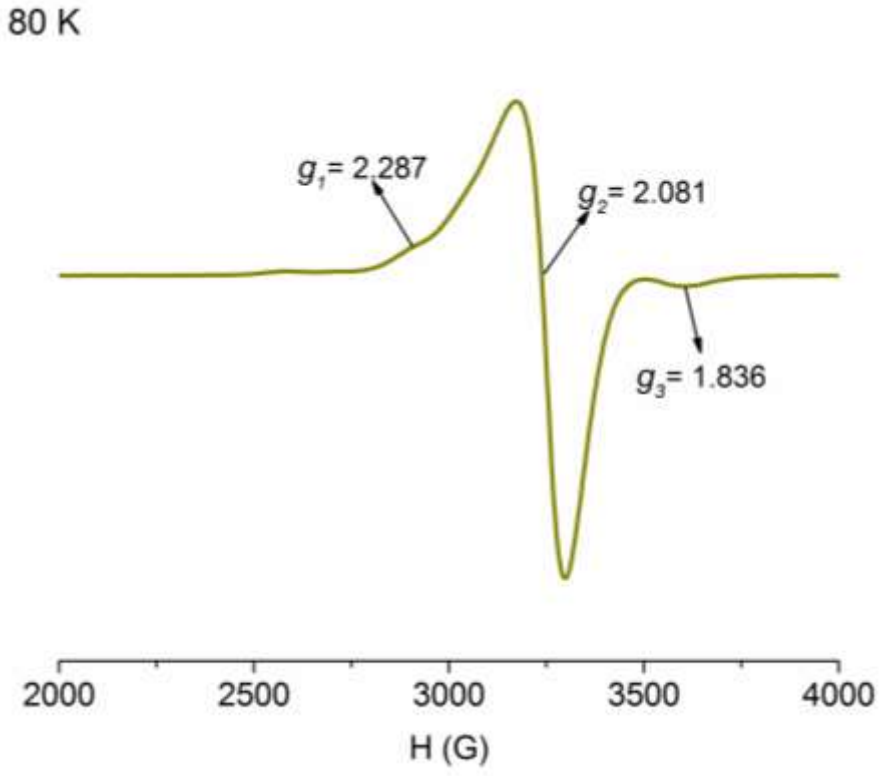


Figura 41. Ampliación del espectro de RPE de **2** *en un intervalo de 2000 – 4000 G, en polvo policristalino a 80 K.*

La relación de áreas bajo la curva para el espectro de **2** (Figura 40) es de A_{80}/A_{300} = 1.787. Este valor es menor que el valor para un compuesto paramagnético ideal que es de 3.75. Esta relación de áreas es un parámetro que proporciona información acerca de la probable existencia de interacciones de intercambio antiferromagnético a estas temperaturas. Los espectros de **2** no mostraron alguna señal que indique desdoblamiento a campo cero, tampoco se observaron interacciones superhiperfinas. Los valores de *g* obtenidos coinciden con los reportados para compuestos dendrímeros de Cu(II) [Baca-Solis *et al*, 2016; Ottaviani *et al*, 1994].

De acuerdo a un estudio teorico e información experimental realizado por Mabbs [Mabss, 1993], donde propone una relación entre la forma de los espectros de RPE y la simetría alrededor del centro metálico. Para el compuesto **2** corresponde a simetrías menores que D_{3h}. Esta información concuerda con estructura espacial y con UV-Vis.

4.4.3 Mediciones de *M* vs *T; H* de **1** y **2**

Se registraron los datos de susceptibilidad magnética (χ_{mol}) para los compuestos de **1** y **2** de 300 a 3 K.

En la Figura 42 se muestran las gráficas de χ_{mol} vs T y $\chi_{mol}T$ vs T para **1**. El valor de $\chi_{mol}T$ a 300K es 4.507 $cm^3mol^{-1}K$ > 3 cm^3mol^{-1} K esperado para 2 espines que no muestran interacciones magnéticas entre ellos y que corresponderían a un solo ion Mn(III) de alto espín (s = 2) [Drago, 1992]. Pero las moléculas de **1** contienen iones de Mn(II), Mn(III) y Mn(IV) con 4 espines desapareados sin interacciones magnéticas entre ellos; por lo tanto, el valor de $\chi_{mol}T$ a 300 K es menor que para un solo espín de esas especies. A 300 K están presentes interacciones de intercambio antiferromagnéticas. Cuando se disminuye la temperatura hasta 34 K, la magnitud de $\chi_{mol}T$ se eleva hasta 5.15 cm^3mol^{-1}, valor

que sigue mostrando interacciones de tipo antiferromagnéticas en **1**. Después de esta temperatura el momento magnético disminuye y llega a un valor de 3.60 cm^3mol^{-1} a 3 K. Con respecto a **1,** los iones de Mn(III) se encuentran separados por más de 10 Å, como se muestra en la sección cristalográfica por lo que este estudio indica que la dependencia de ordenamiento antiferromagnético con respecto a la temperatura, sigue la ley de Curie- Weiss.

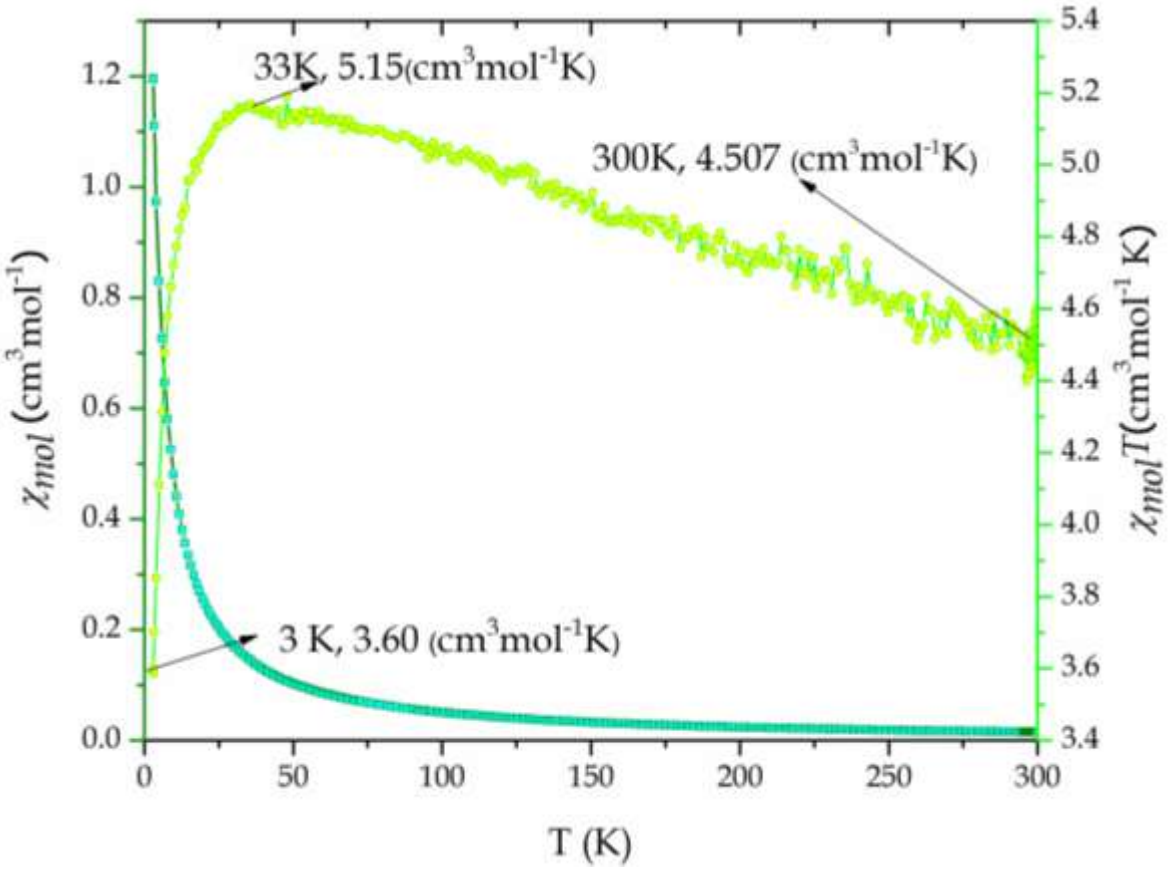


*Figura 42. Gráficas de χ_{mol} vs T (verde) y $\chi_{mol}T$ vs T (verde limón) de **1**, en el intervalo de 300 a 3 K.*

La χ_{mol} en los sistemas paramagnéticos es independiente de la temperatura. Este comportamiento es característico de compuestos que contienen electrones desapareados, debido a ello se toma en cuenta el valor de (spin-only) donde la respuesta del centro magnético corresponde únicamente a la interacción del

momento magnético de espín con el campo aplicado, sin contribuciones del momento orbital [Drago, 1992].

Con base en lo anterior, este comportamiento se ajusta mejor con la Ley de Curie-Weiss (Ecuación 18) inversa. Se realizó el ajuste de $1/\chi_{mol}$ vs T para obtener el valor de la constante de Curie (θ) (Figura 43).

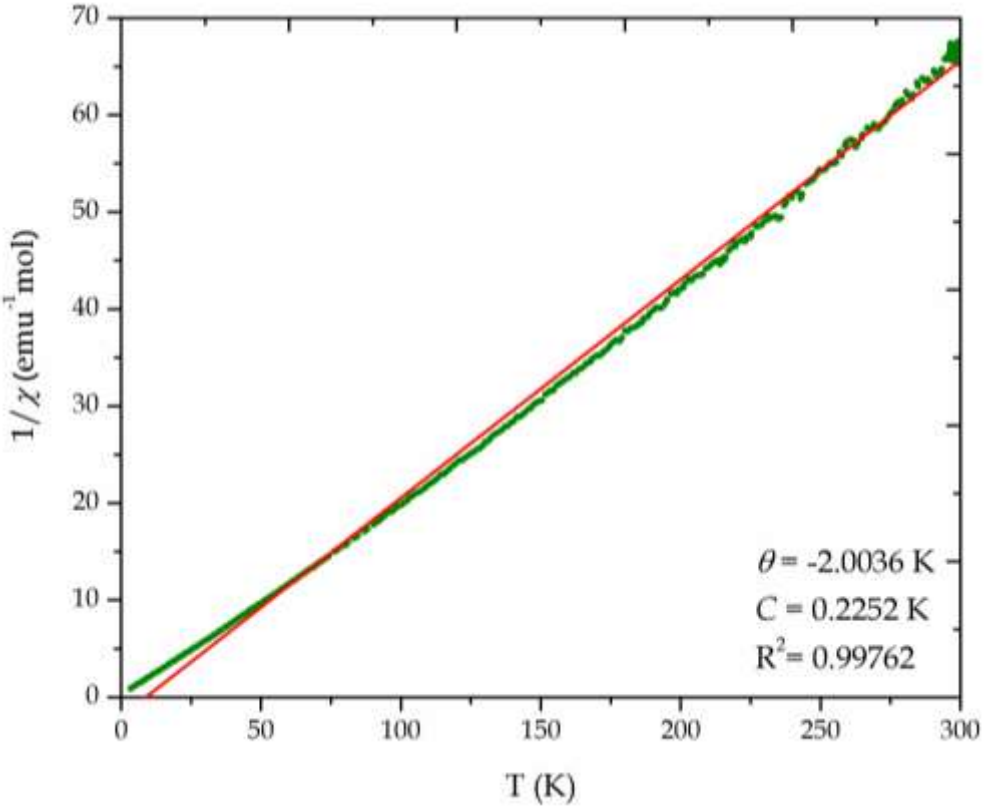


*Figura 43. Gráfica de 1/χ vs T de **1** ajustada para una línea recta.*

En el ajuste se obtiene $\theta < 0$ con una magnitud de -2.003 K y se determina un acoplamiento en **1** antiferromagnético. Se probaron diversas ecuaciones, por ejemplo, Bleaney Bowers [Bleaney *et al,* 1952], Myers [Myers 1969], Bonner-Fisher [Bonner 1964], Ising [Ising 1925], y Hatfield [Hatfield 1981] que se utiliza para dímeros, pero no se obtuvieron buenos ajustes.

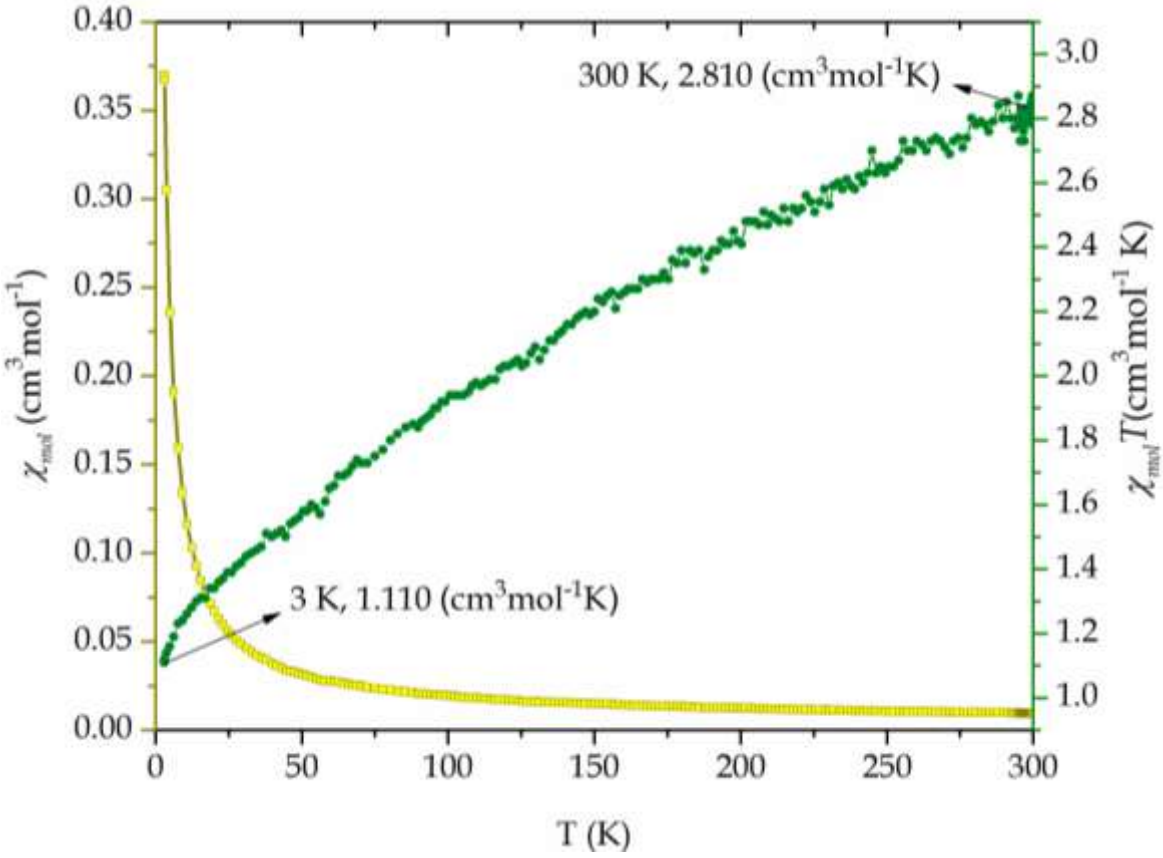


Figura 44. Gráficas de χ_{mol} vs T (verde olivo) y χT vs T (verde bandera) de **2**, *en el intervalo de 2-300K.*

Para **2**, la variación de χ_{mol}, $\chi_{mol}T$ en un intervalo de temperatura de 300 a 3 K se muestra en la Figura 44. El valor de $\chi_{mol}T$ a 300 K es de 2.81 $cm^3mol^{-1}K$. Este valor es mayor al valor de $\chi_{mol}T$ esperado para un electrón desapareado s = 1/2 (0.3 $cm^3mol^{-1}K$). Al enfriar el sistema la magnitud de $\chi_{mol}T$ sigue disminuyendo hasta llegar a 3 K con un valor de 1.11 $cm^3mol^{-1}K$. Aunque el comportamiento magnético no cambia y el valor $\chi_{mol}T$ disminuyó con la temperatura, sigue siendo mucho mayor que para un solo espín.

Las distancias intra e intermoleculares son menores que para el compuesto **1.** Las distancias intranucleares no permiten considerar a **2** como una molécula dimérica [Sadhukhan *et al*, 2011]. Si se toma en cuenta que el compuesto **2** es dinuclear, el valor de $\chi_{mol}T$ para dos iones de Cu(II) no interactuantes tiene un valor para s = 1 (1.73 $cm^3mol^{-1}K$) [Drago, 1992]. El valor de $\chi_{mol}T$ obtenido para el

compuesto **2** sigue siendo mayor que para dos espines por lo que informa de un acoplamiento de intercambio de orden ferromagnético [Drago, 1992].

Para ajustar los datos, se probaron diferentes funciones, considerando que se trata de compuestos paramagnéticos. Primero se ajustó con los modelos de Curie y Curie-Weiss [Drago, 1992; Baca-Solis *et al,* 2016]; sin embargo, no se obtuvo un buen ajuste. Se usaron los modelos de Bleaney-Bowers simple y la función modificada [Bleaney, 1925]. El mejor ajuste que se obtuvo fue con la ecuación de Bleaney-Bowers modificada (Ecuación 28), [Gruenwald *et al,* 2008] (Figura 45). Esta función se basa en el Hamiltoniano de espín $\widehat{H} = -\sum_{i,j} J_{i,j} \widehat{S_i} \cdot \widehat{S_J}$, en sistemas para dos centros S = ½ que corresponde a $\widehat{H} = -J\hat{S}_A \cdot \hat{S}_B$ [Gruenwald *et al*, 2008] para el intercambio magnético en dímeros con un espín desapareado.

$$\chi_{mol} = \frac{N\beta^2 g^2}{3K(T-\theta)}\left[1 + \frac{1}{3}\exp\left(-\frac{2J}{kT}\right)\right]^{-1}(1-\rho) + \frac{(N\beta^2 g^2)\rho}{4kT} + N\alpha \qquad \textit{Ecuación 26}$$

donde N es el número de Avogadro, g es el factor de Landé, β es el magnetón de Bohr, k es la constante de Boltzman, ρ corresponde a la fracción molar de impurezas magnéticas, J es la constante de intercambio y $N\alpha$ es la contribución del paramagnetismo independiente de la temperatura.

El ajuste confirma interacciones del tipo ferromagnéticas ya que se obtiene una constante de intercambio positiva ($J > 0$), lo que concuerda con los valores de χT de **2**, donde las interacciones de intercambio que predominan en este compuesto son las ferromagnéticas.

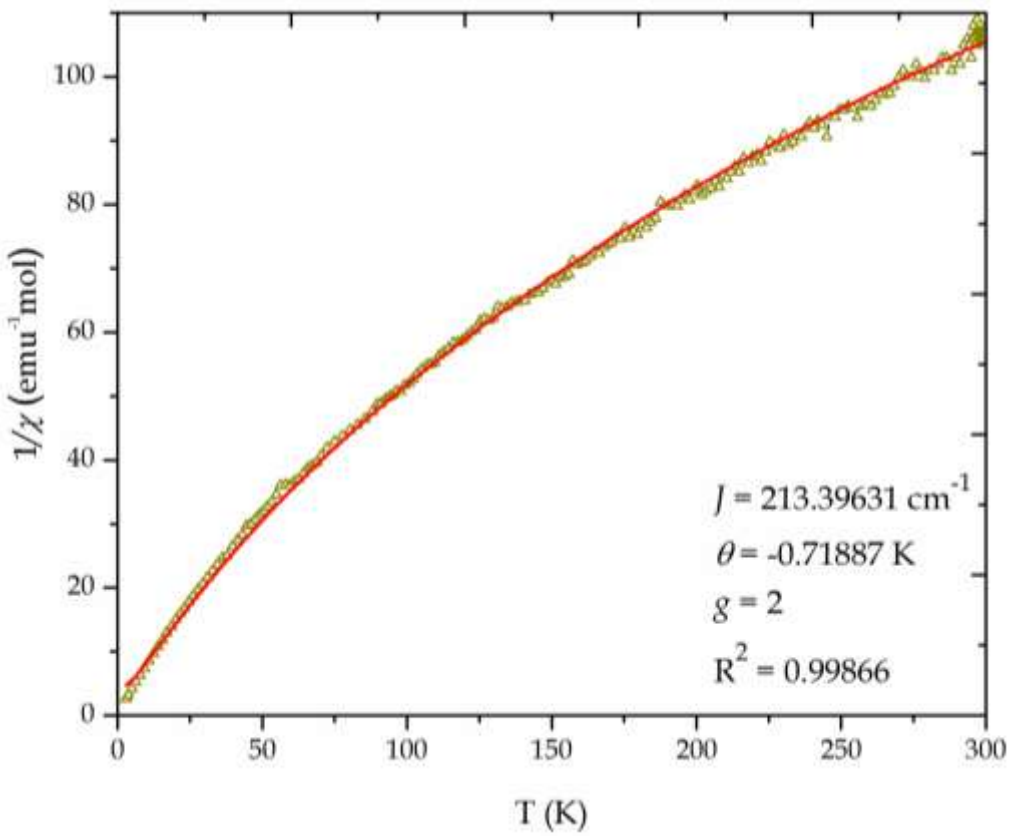


Figura 45. Gráfica de 1/χ vs T de **2** *ajustada con la ecuación inversa de Bleaney-Bowers modificada en un intervalo de 300 – 3K.*

La distancia intranuclear de Cu ··· Cu es de 7.904 Å, las distancias más cercanas internucleares son de 6. 982 y 7.577 Å. Las mediciones de difracción de rayos X se obtuvieron a temperatura ambiente y las distancias inter e intra entre Cu ··· Cu son grandes. Por otro lado, la comunicación vía cadena de átomos entre los iones de Cu(II) no existe. Así que existe una interacción de intercambio directo y los espines de los iones Cu(II) se ordenaron ferromagnéticamente con el campo magnético aplicado. Es decir que los orbitales magnéticos de los iones Cu(II) están orientados ortogonalmente**.** En este arreglo cristalino se pueden ver las poblaciones de espines ordenadas ferromagnéticamente (Figura 46). Las menores distancias para **2** entre Cu(II)…Cu(II) son < 5 Ǻ, mucho menores a la suma de los radios iónicos del Cu(II) (1.42 Ǻ) [Huheey, 2005]. Compuestos de Cu(II) con interacciones

de intercambio ferromagnéticas y con distancias internucleares cercanas a las distancias de **2** ya han sido reportadas [Wen-Bo *et al*, 2014].

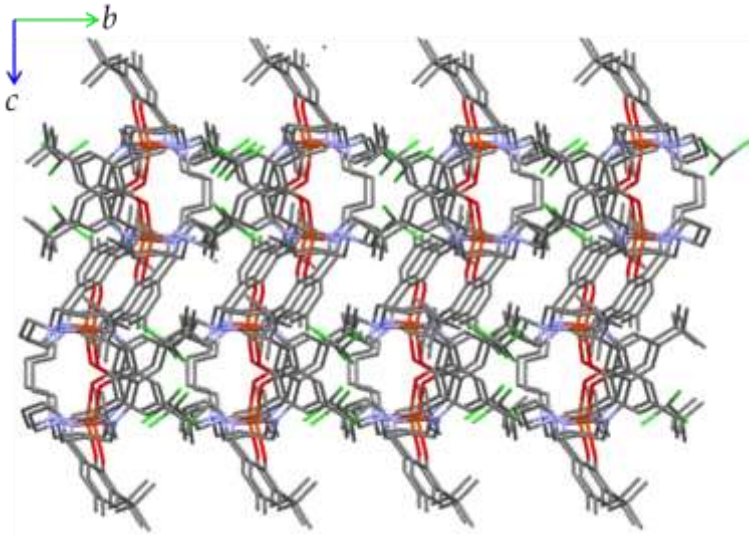


Figura 46. Ordenamiento cristalino de **2**, *visto desde la cara a, (naranja: Cobre, azul: Nitrógeno, gris: Carbono, rojo: Oxigeno, verde: Cloro).*

Se realizó la medición de *M* vs *H* a 10 K y 3 K y se observó la histéresis a 3 K (Figura 47), esto informa que a esta temperatura las interacciones ferromagnéticas predominan en **2**.

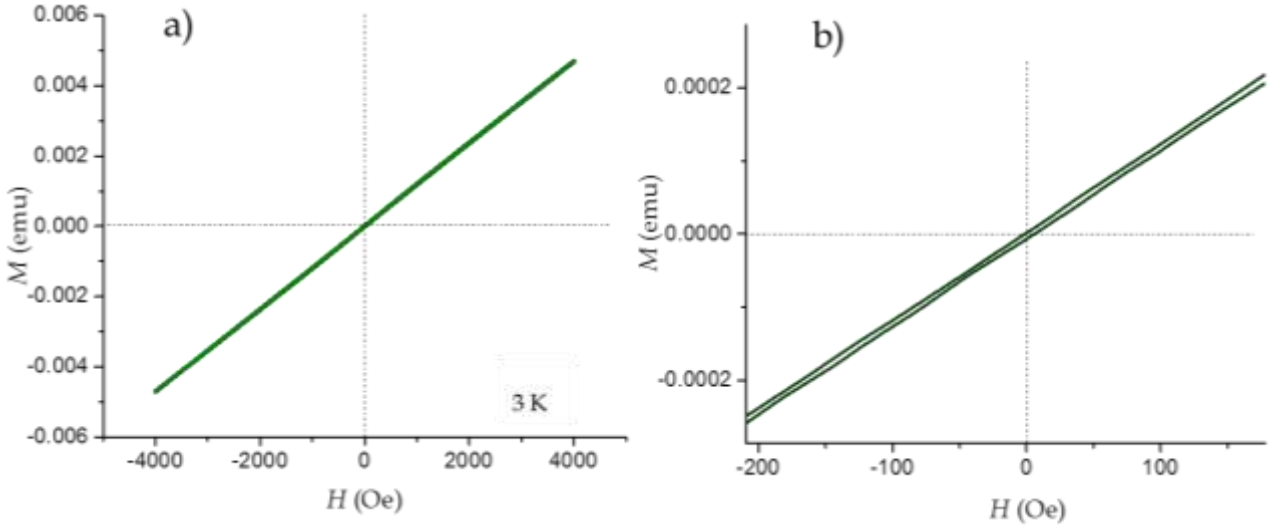


Figura 47. Medición de H vs M de **2** *a 3 K, a) con un campo de 4000 a - 4000 (Oe); b) con un campo de 200 a -200 (Oe).*

De acuerdo a los campos coercitivos y la magnetización remanente, así como otros parámetros relacionados con ellos, se pueden clasificar los materiales ferromagnéticos en duros o blandos [Bertotti, 1998]. Los ferro-magnetos blandos son aquellos materiales que son fáciles de magnetizar y desmagnetizar, por lo tanto sus lazos de histéresis son angostos y poseen valores de campos coercitivos menores a 10 Oe. Los ferro-magnetos duros tienen un campo coercitivos mayor a 100 Oe y una magnetización remanente grande [Miller *et al*, 2002]. Para el compuesto **2** se obtuvo una histéresis pequeña que no se pudieron determinar el campo coercitivo y la magnetización remanente. Tampoco se pudo lograr la saturación de la magnetización. Esto se debe a que el compuesto **2** es un magneto duro.

5. Conclusiones

- Los dos compuestos de coordinación sintetizados en este trabajo: $[Mn_2(D4)(C_2N_3)_2] \cdot 2(CH_3OH) \cdot 1.5(H_2O)$ **1**, $[Cu_2(D4)] \cdot 1.475(CHCl_3)$ **2** cuyos estudios electrónicos y estructurales coincidieron con las estructuras determinadas por DRX, forman una cavidad que aloja a los iones metálicos entre los grupos aromáticos. La diferencia entre ellas es que el ligante *dca* se coordina de modo terminal y en **2** no se coordina. Lo anterior se comprobó por la espectroscopía de IR. En el compuesto **1** hubo cambio en el estado de oxidación del ion metálico debido al medio de reacción básico y a la hexacoordinación.
- Como los disolventes de cristalización para los dos compuestos son diferentes, en **1** hay moléculas de agua y de metanol y en **2** entra una molécula de cloroformo en la cavidad, para estabilizar los arreglos cristalinos.
- De acuerdo a los estudios de DRX se determinó que **1** contiene iones de Mn(III), por lo tanto se considera que ésta es la especie de mayor abundancia. Sin embargo, se obtuvieron otras especies de Mn, como son Mn(II), Mn(III) y Mn(IV), las cuales fueron detectadas por RPE.
- **1** y **2** son dinucleares y simétricos. Los estudios electrónicos y magnéticos fueron fundamentales para preconcebir las estructuras cristalinas obtenidas. Los estados de oxidación de los iones metálicos de **1** y **2** se establecieron por RPE que muestra espectros como fotos instantáneas de las conformaciones estructurales de los compuestos de coordinación.
- El compuesto **1** mostró interacciones de intercambio antiferromagnéticas y **2** ferromagnéticas, que se comprobaron con los estudios a 3 K, observándose una histéresis magnética que indica que a baja temperatura el ordenamiento de los espines es de tipo ferromagnético.

- A 3 K se observa histéresis magnética en **2,** por lo tanto a baja temperatura las interacciones ferromagnéticas son mayores que las antiferromagnéticas.

- Abbasi E., Aval S. F., Akbarzadeh A., Milani M., Nasrabadi H. T., Woo Joo S., Hanifehpour Y., Nejati- Koshki K., Pashaei-Asl R., *Nanoscale Res. Lett.*, **2014**, 9, 247.
- Addison A. W., Rao T. N., Reedijk J., Van Rijn *J.,* Verschoor G. C., J. *Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 7, 1349.
- Baca S. E., Tesis de Maestría, **2016**.
- Baca-Solis E., Flores-Álamo M., Ramírez-Rosales D., Zamorano-Ulloa R. Hernandez-Anzaldo Samuel, Reyes-Ortega Y., *J. Anal Bioanal Tech.,* **2016**, 7, 2155-9872.
- Benito J. M., De Jesús E., De la Mata F. J., Flores J. C, Gómez R., Gómez-Sal P., *Organometallics*, **2006**, 25, 3876-3887.
- Bertini I., Luchinat C., Parigi G., Solution NMR of Paramagnetic Molecules Applications to Metallobiomolecules and Models, **2001**, 1° Ed., *Elsevier*, Holanda.
- Bertotti G., Hysteresis in Magnetism (For Physicists, Materials Scientists, and Engineers), *Academic Press*, **1998**, USA.
- Blasco S., Cano J., Clares M. P., Garcia-Granda S., Doménech A., Jimenez H. R., Verdejo B., Lloret F., Garcia-España E., *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 11698-11706.
- Bleany B., Bowers K. D., *Proc. R. Soc. Lond. A.*, **1952**, 214, 451-465.
- Boca R., *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248, 757-815.
- Bonner J. C., Fisher M. E., *Phys. Rev.*,**1964**, A135, 640.
- Brown I. D., *Chem. Rev.*, **2009**, 109, 6858-6919.
- Calabretta M., Kumar A., McDermott, A. M., Cai C. *Biomacromolecules*, **2007**, 8,1807.
- Casanova I., Duran M. L., Viqueira J., Sousa P. A., Zani F., Real, García V. J. A., *Dalton Trans.*, **2018**, 4325-4340.

- Clore G. M., Iwahara J., *J. Am. Chem. Soc*, **2009**, 109, 4108-4139.
- Colthup N. B., Daly L. H., Wiberley S. E., Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, *Academic Press,* 3a Ed., **1990**, USA.
- Cotton A., Wilkinson G., Murillo C. A., Broschmann M., Advanced Inorganic Chemistry, 6°Ed., *John Wiley & Sons*, **1999,** Nueva York.
- Cox N., Ames W., Epel B., Kulik L. V., Rapatskiy L., Neese F., Messinger J., Wieghardt K., Lubitz W., *Inorg. Chem*., **2011**, 50, 8238-8251.
- Davis T. S., Fackler J. P., Weeks M. J., *Inorganic Chemistry*, **1968**, 7, 1994-2002.
- De Jesús E., Flores J. C., *Ind. Eng. Chem Res.*, **2008**, 47, 7968-7981.
- Domracheva N., Mirea A., Schwoerer M., Torre-Lorente L., Lattermann G., *ChemPhysChem*, **2006**, 7, 2567-2577.
- Drago, R. S. Physical Methods in Chemistry, **1992**, *W. B. Saunders Co*., EUA.
- Feher G., Electron Paramagnetic Resonance with Applications to Selected Problems in Biology, *Gordon and Breach*, **1969**, New York.
- Floriano P. N., Noble C. O., Schoonmaker J. M., Poliakoff E. D., McCarley, R. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*- 10545.
- Fréchet J. M. J.; Tomalia D. A., Dendrimers and other Dendritic Polymers, *John Wiley & Sons*, **2001**, EUA.
- Fujigaya T., Jiang D. L., Aida T., *J. Am. Chem*. Soc., **2005**, 127, 5484-5489.
- García-Cirera B, Gómez-Coca S., Font-Bardia M., Ruiz E., Corbella M., *Inorg. Chem*., **2017**, 56, 8135-8146.
- Giacovazzo C., Monaco H. L., Viterbo D., Scordari F., Gilli G., Zanotti G. Catti M., Fundamentals of Crystallography (International Union of Crystallography Book Series, No. 2), *Oxford University Press*, **1992**, USA.
- Gruenwald K. R., Kirillov A. M., Haukka M., Sanchiz J., Pombeiro A. J. L., *Dalton Trans*, **2009**, 2109-2120.
- Gupta R., Taguchi T., Borovik A. S., Hendrich M. P., *Inorg. Chem*., **2013**, 52, 12568-12575.

- Hatfield W. E., *J. Appl. Phys.* **1981**, 52, 1985.
- Hathwar V. R., Stingaciu M., Richter B., Overgaard J. Iversen B. B., *Acta Cryst.*, **2017**, B73, 304-312.
- Helms B., Frechet J. M. J., *Adv. Synth Catal.,* **2006**, 348, 1125-1148.
- Hirotsu M., Ohno N., Nakajima T., Kushibe C., Ueno K., Kinoshita I., *Dalton Trans.*, **2009**, 39, 139-148.
- Hopa C., Cokay I., *Acta Cryst.*, **2016**, C72.
- Huheey J. E., Keiter E. A., Keiter R. L. Química inorgánica. Principios de estructura y reactividad, **2005**, 4° Ed., *Oxford-Alfaomega,* México.
- Ising E. Z., *Phys.*, **1925**, 31, 253–258.
- Kahn, O., Molecular Magnetism, *VCH Publishers, Inc*. 1993, USA.
- Kohler F. H., Storcheva O., *Inorg. Chem.*, **2015**, 54, 6801-6806.
- Lever A. B. P., Inorganic Electronic Spectroscopy, **1984**, 2°Ed, *Elsevier*, Holanda.
- Mabbs F. E., *Chem. Soc. Rev*. **1993**, 22, 313.
- Malgas-Enus R., Mapolie S. F., Smith G. S., *J. Organomet. Chem.*, **2008**, 693, 2279-2286.
- Masoud M. S., Ali A. E., Elasala G. S., Kolkaila S. A., *Spectrochim. Acta A*, **2018**, 193, 458-466.
- McLafferty W. F., Turecek F. Interpretation of mass spectra, **1993**, 4° Ed., *University Science Books*, USA.
- Miller J. S., Epstein A. J., *G. MRS Bulletin.*, **2002**, 21-30
- Morrish H. The Physical Principles of Magnetism, *John Wiley*, **1965**, London.
- Myers B. E., Berger L., Friedberg, S. A., *J. Appl.Phys.,* **1969**, 40, 1149.
- Nakamoto K., Coordination Compounds, In Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, **1986**, 4°Ed., *John Wiley & Sons*, New York.
- O´Keeffe M., Brese N. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 3226-3229.

- Ottaviani M. F., Bossmann S., Turro N. J., Tomalia D. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 661.
- Pavia D. L., Lampman G. M., Kriz G. S., Intruduction to Spectroscopy, 3a Ed, **2001**, *Bellingham*, Washington.
- Purcell K. F., Kotz J. C., Química Inorgánica, **1979**, 2°Ed, *Editorial Reverté S. A.*, Barcelona.
- Ribas G. J., Química de coordinación, **2000**, *OMEGA*, Barcelona.
- Sadhukhan, D., Ray, A., Butcher, R. J., Gomez. C. j., Dede, B., Mitra, S. *Inorg. Chim. Acta*, **2011**, 376, 245-254.
- Sánchez-Méndez A., De Jesús E., Flores J. C., Gómez-Sal P., *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 4793-4795.
- Schlick S., Ottaviani F. M., Turro N. J., Advanced ESR Methods in polymer research, *John Wiley & Sons, Inc.*, **2006**, Cap. 11, 279-306.
- Shriver D., Atkins P., Inorganic Chemistry, **1999,** 3°Ed. W. H., *Freeman Company*, New York.
- Suzuki T., Mori M., Matsunaga K., Tanaka I., *J. Phys.: Condens. Matter*, **2010**, 22, 384206.
- Syiemlieh I, Kumar A., Kurbah S. D., De A. K., *J. Mol. Struc.*, **2018**, 1151, 343-352.
- Tsujimoto Y., Nakano S., Ishimatsu N., Mizumaki M.,Kawamura N., Kawakami T., Matsushita Y.,Yamaura K., *Sci. Rep.*, **2016**, 6, 36253.
- Villaraza A. J. L., Bumb A., Brechbiel M. W., *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 2921-2959.
- Wang S., Li Y. J., Ju F. F., Xu W. T., Kagesawa K., Li Y. H., Yamahita M., Huang W., *Dalton Trans.*, **2017**, 11063-11077.
- Wen-Bo S., Ai-Li C., Hui-Zhong K., *CrystEngComm*, **2014**, 16, 8027-8034.
- Yamada I., Takamatsu A., Ikeno H., *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **2018**, 19, 101-107.

Coordenadas atómicas ($x10^{-4}$) y parámetros de desplazamiento isotrópico equivalente ($Å^2x10^3$) para **1**Mn(III). *U(eq)* se define como la tercera parte de la traza del tensor ortogonalizado *Uij*.				
	x	y	z	U(eq)
Mn1	6468(1)	3261(1)	7747(1)	71(1)
N1	6484(2)	2721(3)	8548(2)	80(1)
N2	6829(2)	1877(3)	7900(2)	74(1)
N3	6119(2)	4554(3)	7748(2)	74(1)
N4	6497(2)	3717(3)	7043(2)	88(1)
N5	7107(2)	4400(4)	6887(2)	106(2)
N6	7612(2)	3571(4)	6627(3)	113(2)
O1	7213(1)	3810(2)	8342(1)	68(1)
O2	5709(1)	2759(2)	7127(2)	78(1)
C1	7191(2)	2400(4)	9710(2)	88(2)
C2	7085(2)	2763(4)	9151(2)	83(1)
C3	6244(2)	1670(5)	8403(2)	95(2)
C4	6549(2)	851(4)	8365(3)	101(2)
C5	6529(2)	948(4)	7836(3)	91(2)
C6	7339(2)	1773(4)	8098(2)	75(1)
C7	7730(2)	2586(4)	8281(2)	69(1)
C8	7661(2)	3582(4)	8405(2)	64(1)
C9	8076(2)	4343(4)	8602(2)	68(1)
N6	7612(2)	3571(4)	6627(3)	113(2)
O1	7213(1)	3810(2)	8342(1)	68(1)
C10	8529(2)	4047(4)	8657(2)	74(1)
C11	8617(2)	3065(4)	8544(2)	74(1)
C12	8213(2)	2340(4)	8361(2)	77(1)
C13	8009(2)	5445(4)	8725(2)	78(1)

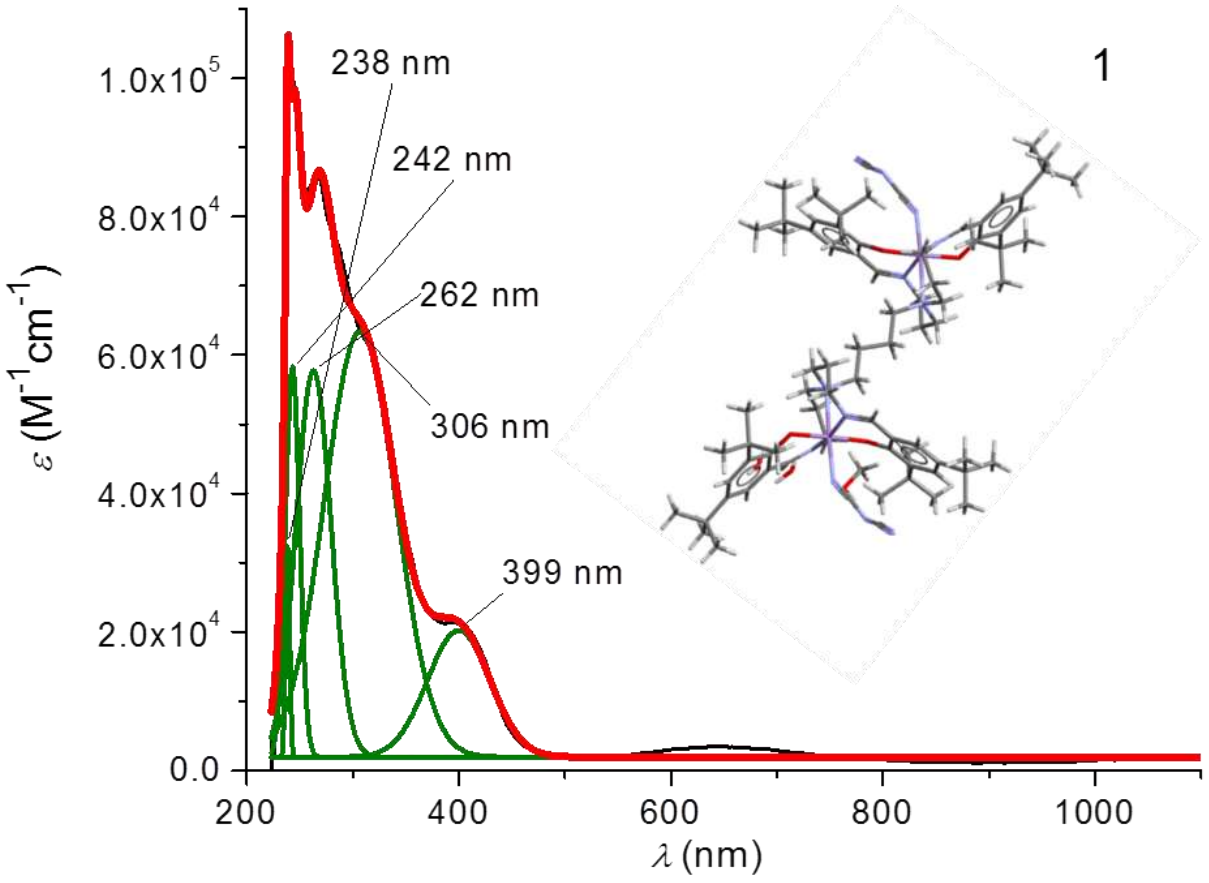
C14	8486(2)	6151(4)	8903(3)	113(2)
C15	8029(2)	5450(4)	9260(2)	92(2)
C16	7436(2)	5894(4)	8145(2)	87(2)
C17	9137(2)	2834(4)	8612(3)	87(2)
C18	9141(3)	1742(6)	8454(4)	167(3)
C19	9695(2)	3108(5)	9252(3)	124(2)
C20	9096(3)	3517(6)	8162(3)	139(3)
C21	6094(2)	3406(5)	8523(3)	97(2)
C22	6270(2)	4521(5)	8670(3)	93(2)
C23	6423(2)	5070(4)	8342(2)	82(2)
C24	5617(2)	4886(4)	7274(3)	78(1)
C25	5226(2)	4372(4)	6694(2)	72(1)
C26	5276(2)	3326(5)	6640(2)	76(1)
C27	4852(2)	2821(5)	6068(2)	82(2)
C28	4430(2)	3461(5)	5593(3)	91(2)
C29	4376(2)	4498(6)	5624(3)	93(2)
C30	4779(2)	4953(4)	6198(2)	85(2)
C31	4872(2)	1697(5)	5980(2)	94(2)
C32	4876(2)	1039(4)	6418(3)	107(2)
C33	5414(2)	1471(4)	6084(3)	105(2)
C34	4355(2)	1306(5)	5332(3)	131(2)
C35	3913(2)	5137(6)	5052(3)	115(2)
C36	3855(3)	6196(6)	5197(3)	164(3)
C37	3325(2)	4573(5)	4651(3)	132(3)
C38	4092(3)	5193(8)	4683(3)	200(5)
C39	6786(2)	3959(4)	6966(2)	81(1)
C40	7361(2)	3901(5)	6758(3)	88(2)
C41	7065(6)	8000(11)	9232(6)	279(8)
O3	6688(4)	7974(7)	8591(5)	233(3)
O4	5675(9)	7774(19)	8225(15)	480(20)
O5	5000	6797(14)	7500	336(18)

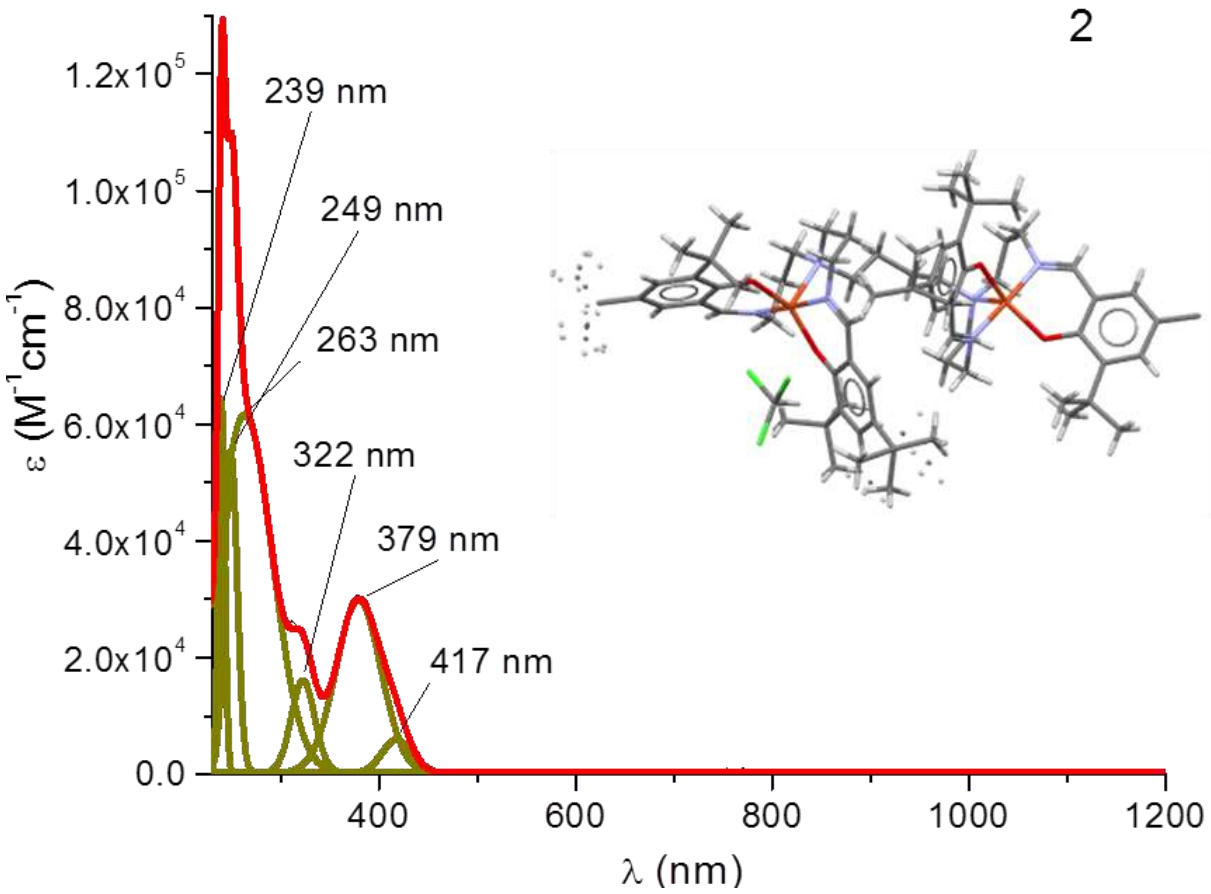
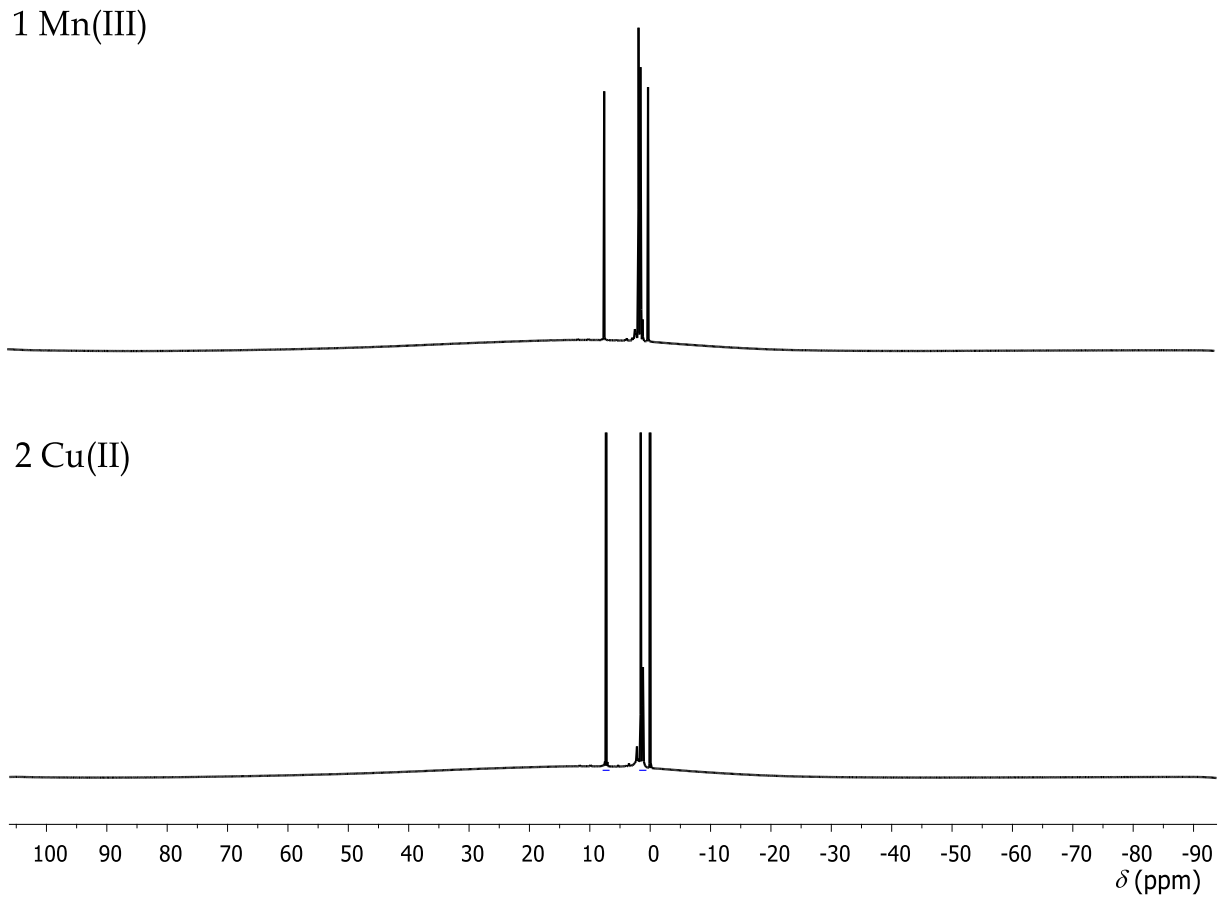
Coordenadas atómicas ($x10^{-4}$) y parámetros de desplazamiento isotrópico equivalente ($Å^2x10^3$) para **2**Cu(II). *U(eq)* se define como la tercera parte de la traza del tensor ortogonalizado *Uij*.				
	x	y	z	U(eq)
Cu1	5693(1)	3330(1)	6245(1)	61(1)
O1	6236(1)	3168(2)	7240(1)	66(1)
O2	5384(1)	3072(2)	5271(1)	68(1)
N1	5155(1)	4422(2)	6271(2)	64(1)
N2	6266(2)	4047(2)	6201(2)	66(1)
N3	5086(1)	2683(2)	6302(2)	62(1)
C1	4935(2)	5159(3)	7120(2)	78(1)
C2	5256(2)	4507(3)	6982(2)	64(1)
C3	4520(2)	4287(3)	5753(2)	76(1)
C4	4225(2)	3579(3)	5864(2)	79(1)
C5	4453(2)	2803(3)	5770(2)	71(1)
C6	5206(2)	2169(3)	6765(2)	61(1)
C7	5781(2)	2013(3)	7357(2)	60(1)
C8	6270(2)	2540(3)	7579(2)	62(1)
C9	6806(2)	2361(3)	8210(2)	72(1)
C10	6824(2)	1686(3)	8541(3)	83(1)
C11	6354(2)	1152(3)	8318(3)	75(1)
C12	5841(2)	1341(3)	7729(2)	66(1)
C13	7346(2)	2931(4)	8493(3)	92(2)
C14	7902(2)	2598(4)	9167(3)	129(3)
C15	7167(2)	3701(4)	8662(3)	105(2)
C16	7561(2)	3014(4)	7957(3)	110(2)

C17	6428(3)	407(3)	8729(4)	107(2)
C18A	6050(30)	470(20)	9060(30)	220(30)
C19A	7100(20)	310(30)	9300(30)	200(30)
C20A	6620(50)	-220(20)	8270(30)	350(70)
C18B	5916(4)	-135(6)	8368(7)	126(7)
C19B	6549(13)	640(14)	9476(10)	184(10)
C20B	6998(7)	-4(10)	8846(16)	161(11)
C21	5370(2)	5088(3)	6046(2)	74(1)
C22	6033(2)	5302(3)	6503(2)	79(1)
C23	6486(2)	4662(3)	6722(2)	74(1)
C24	6442(2)	4024(3)	5753(2)	69(1)
C25	6219(2)	3523(3)	5159(2)	64(1)
C26	5694(2)	3075(2)	4942(2)	61(1)
C27	5497(2)	2629(3)	4325(2)	68(1)
C28	5836(2)	2659(3)	3992(2)	78(1)
C29	6356(2)	3107(3)	4200(2)	76(1)
C30	6530(2)	3542(3)	4784(2)	73(1)
C31	4923(2)	2135(3)	4040(3)	82(1)
C32	4384(2)	2653(3)	3859(3)	93(2)
C33	4990(3)	1533(3)	4588(3)	109(2)
C34	4797(3)	1695(4)	3379(3)	114(2)
C35	6695(2)	3109(4)	3793(3)	93(2)
C36A	7200(20)	2600(30)	4040(30)	190(30)
C37A	6820(30)	3990(20)	3700(30)	190(30)
C38A	6280(20)	2810(40)	2999(16)	200(20)

C36B	7316(6)	3493(13)	4195(7)	140(9)
C37B	6324(7)	3450(11)	3097(7)	113(6)
C38B	6829(9)	2276(11)	3693(10)	129(6)
C39	6527(5)	891(6)	6711(6)	138(4)
Cl1	7197(3)	554(4)	7082(3)	380(5)
Cl2	6448(1)	1663(2)	6198(2)	140(1)
Cl3	5833(3)	320(3)	6252(3)	290(3)

Espectros de UV-Vis de **1** y **2** completos en un intervalo de 200-1100 nm y ajustados con Gaussianas para conocer el número de transiciones en cada compuesto.




2
239 nm
249 nm
263 nm
322 nm
379 nm
417 nm
1.2x10^5
1.0x10^5
8.0x10^4
6.0x10^4
4.0x10^4
2.0x10^4
0.0
ε (M^-1cm^-1)
400
600
800
1000
1200
λ (nm)

Espectros de RMN-^{1}H completos de -100 a 100 ppm: