



POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**“SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE LAS
PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE COMPUESTOS DE
COORDINACIÓN MONONUCLEARES, POLINUCLEARES Y
MIXTOS DE Mn^{II}, Co^{II}, Ni^{II}, Zn^{II} Y Cu^{II} CON LOS LIGANTES
N- [2-HIDROXI-1(S)-METIL-2(S)-FENILETIL]-N-METIL GLICINA
Y N- [2-HIDROXI-1(R)-METIL-2(R)-FENILETIL]-N-METIL
GLICINA**

T E S I S

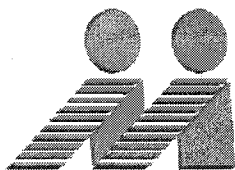
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIA
E INGENIERÍA EN MATERIALES**

PRESENTA

Q. YENNY PATRICIA ÁVILA TORRES

Asesor: Dra. Norah Yolanda Barba Behrens.





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

***Una gran filosofía no es la que instala la verdad definitiva,
es la que produce una inquietud”***

Charles Peguy

DEDICATORIA

Es sorprendente como cada vez que una etapa termina valoras a quienes sin quererlo, por amor, amistad, cariño o simplemente por compromiso comparten cada día tu vida y lo que eso implica: anhelos, sueños, alegrías, tristezas, insensateces, retahílas, historias, momentos interminables y francamente completamente inolvidables.

Dedico este trabajo a quienes son lo más importante en mi vida, a las dos personas que hacen que este barco que un día zarpó lejos de su puerto, de sus brazos, de su inmediato cariño hoy reconozca lo que es, un ser con múltiples desaciertos pero incontables virtudes. A mis padres Flor Ángela Torres Villamil y Jorge Enrique Ávila Arias por brindarme un amor incondicional, por sonreírme cada día, por darme la vida y por enseñarme que no importa cuantas veces te caigas sino la disposición que tengas para levantarte.

A mis hermanos Carol Andrea y Daniel Enrique, por ser tan diferentes a mi, por enseñarme a ver la vida de una forma diferente, a mi hermanita porque me brindó todo lo que necesité su cariño, afecto y compañía para estar hoy en México y a los dos porque gracias a ellos paso por el mejor momento de mi vida junto a mi sobrino Santi y al que viene en camino.

A mi segunda familia Caro, Angie, Fabi, Pili y Hector y Julio (El hijo- cuñado) porque hacen de mi vida una estancia realmente placentera, llena de risas y nostalgias por estar lejos de casa, porque cada día me convenzo más de que son mi segunda familia.

A mis amigos de farra, de penas y glorias Nini, Sandro, Vero, Israel y especialmente a Ulises por estar simplemente ahí.

A mis compañeros de laboratorio Omar, Yoe, Kenia, Alma, Paty, Diana y Horacio.

A mi tío rocky por enseñarme la perseverancia, aunque ya no estés para demostrártelo y a mis abuelas por ver en ellas la tenacidad de quien quiero ser.

Finalmente a Dago por compartir una parte de su vida conmigo y demostrarme que la realidad existe con sólo tratar de abrir los ojos.

AGRADECIMIENTOS

- A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química (División de Estudios de Posgrados) por hacer posible el desarrollo de este proyecto profesional.
 - A la Dra. Norah Barba Behrens por su paciencia, conocimiento y asesoría en la realización de este trabajo.
 - Al Dr. Ramón Vicente Castillo por hacer posible mi estancia en el grupo de magnetismo molecular en la Universidad de Barcelona, además de su colaboración para llevar a cabo la caracterización magnética utilizando resonancia paramagnética electrónica y susceptibilidad magnética a temperatura variable.
 - A la Dra. Rosalinda Contreras por proporcionar los ligandos (N-[2-hidroxi-1(S)-metil-2(S)-feniletil]-N-metil glicina y N-[2-hidroxi-1(R)-metil-2(R)-feniletil]-N-metil glicina) utilizados en el presente proyecto de investigación.
 - Al Dr. Adrian Peña Hueso por coleccionar y refinar las estructuras de difracción de Rayos-X.
 - A Q. Victor Lemos y Nayeli Lopez por llevar a cabo los análisis elementales.
 - A Q. Marisela por su amable apoyo con la realización de los análisis de FTIR.
 - A Dr. Alejandro Solano por su colaboración con los espectros de resonancia paramagnética electrónica.
 - A Dra. Araceli Tovar por llevar a cabo los análisis de absorción atómica.
 - Gracias a CONACYT por brindarme el apoyo económico otorgado durante el desarrollo de mi maestría. Proyecto CONACYT VI-060894 CB-2006-1 y No de beca 220366/207791.
-

ÍNDICE

1.-INTRODUCCIÓN	1
2.- ANTECEDENTES	4
2.1 Estereoquímica	4
2.2. Efedrina y pseudoefedrina	5
2.3. Compuestos de coordinación con N-(2-hidroxietil)-N-alkil glicinas	8
2.4. Magnetismo molecular	13
2.5. Resonancia paramagnética electrónica	19
2.6. Participación de los orbitales que intervienen en el intercambio magnético	26
2.7. Interacciones de puente de hidrógeno	34
3. OBJETIVOS	38
4. PARTE EXPERIMENTAL	39
4.1. Reactivos y ligantes	39
4.2. Instrumentación	39
4.3. Síntesis de compuestos de coordinación mononucleares	41
4.4. Síntesis de compuestos de coordinación homotrinucleares	44
4.5. Compuestos de coordinación heterotrinucleares	46
5. CARACTERIZACIÓN DE LOS LIGANTES	48
5.1. Caracterización de los ligantes (N-[2-hidroxi-1(<i>R</i>)-metil-2(<i>R</i>)-feniletíl]-N-metil glicina y (N- [2-hidroxi-1(<i>S</i>)-metil-2(<i>S</i>)-feniletíl]-N-metil glicina	48

6. CARACTERIZACIÓN Y DISCUSIÓN DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN	53
6.1. Caracterización de los compuestos mononucleares de <i>R,R(-)H₂cpse</i> con acetatos de Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ y Zn ²⁺ y el compuesto de coordinación de <i>S,S(+)</i> H ₂ cpse con acetato de Zn ²⁺	54
6.2. Caracterización de los compuestos dinucleares de <i>R,R(-)H₂cpse</i> y <i>S,S(+)</i> H ₂ cpse y los acetatos de Mn ²⁺ .	69
6.3. Compuestos homotrinucleares de Cu ²⁺ , y Co ²⁺ con <i>R,R(-)H₂cpse</i> y <i>S,S(+)</i> H ₂ cpse	72
6.4. Compuesto heterotrinuclear mixto de [Cu ₂ Co(<i>S,S(+)</i> cpse) ₃ (H ₂ O) ₃]·4H ₂ O	85
6.5. Compuesto heterotrinuclear mixto de [Cu ₂ Ni(<i>S,S(+)</i> cpse) ₃ (H ₂ O) ₃]·9H ₂ O	86
7. CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA DE LOS OCOMPUESTOS DE COORDINACIÓN	90
7.1. Compuesto trinuclear Cu ₃ (<i>R,R(-)cpse</i>) ₃ (H ₂ O) ₃]·7H ₂ O (8)	91
7.2. Compuesto trinuclear [Co ₃ (<i>S,S(-)cpse</i>) ₃ (H ₂ O) ₃]·7H ₂ O (9)	95
7.3. Compuesto heterotrinuclear mixto de [Cu ₂ Co(<i>S,S(+)</i> cpse) ₃ (H ₂ O) ₃]·4H ₂ O (11)	98
7.4. Compuesto heterotrinuclear mixto de [Cu ₂ Ni(<i>S,S(+)</i> cpse) ₃ (H ₂ O) ₃]·9H ₂ O(12)	99
8. CONCLUSIONES	102
9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	104
9. ANEXOS	107

I. INTRODUCCIÓN

La magnetoquímica se dedica al estudio de sistemas con propiedades magnéticamente interesantes. Dentro de los primeros compuestos estudiados se encuentran ferromagnetos como el hierro y óxidos de hierro^[1,2,3] que son cúmulos con enlaces metal-metal. Este tipo de estructuras presenta un traslape fuerte de los orbitales que estabiliza al orbital molecular enlazante y desestabiliza al orbital molecular antienlazante, por lo que se genera una gran diferencia energética entre el estado fundamental y el estado excitado, impidiendo que éste último esté térmicamente poblado y el estudio de sus propiedades magnéticas sea más difícil.^[4]

Como se busca correlacionar la estructura y las propiedades físicas, se han desarrollado complejos polinucleares que son agregados policristalinos con enlaces metal-ligante-metal. En este tipo de compuestos, un ligante llamado puente diamagnético reduce eficazmente el traslape entre los orbitales de los iones metálicos, pero permite un cierto traslape indirecto que involucra orbitales frontera lo que facilita el estudio de las interacciones magnéticas según sea el caso: antiferromagnético ó ferromagnético relacionando esta propiedad con el mayor o menor traslape entre los orbitales del metal a través de los ligantes.^[5,6]

Este tipo de compuestos son denominados de coordinación, en donde tanto el ión metálico como el ligante, juegan un papel importante en la construcción de nuevos sistemas, que pueden ser aplicados para fabricar imanes moleculares, ferroimanes e imanes cadena y cuyo estudio concreto puede mostrar la relación entre la estructura y las propiedades físicas medibles.^[7]

En la búsqueda de éste tipo de materiales moleculares, se han diseñado en los últimos veinte años sistemas homopolinucleares y heteropolinucleares constituidos por diversos metales y ligantes con propiedades típicas de imanes clásicos basados en sólidos, como son: coercitividad, temperatura crítica, magnetización remanente, etc.^[8,9] La mayoría de

estos compuestos están unidos por ligantes puente, que permiten la interacción de intercambio generando ferri-ferroimanes o ferromagnetismo débil. Sin embargo, la necesidad de innovar estos sistemas a nivel científico y tecnológico, ha despertado el interés de sintetizar compuestos de coordinación cuyas aplicaciones en materiales combinen dos o más propiedades físicas. Bajo éste objetivo muchos de los sistemas obtenidos presentan cambios abruptos en el comportamiento magnético, ciclos amplios de histéresis y cambios de color, lo cual ha sido atribuido a que existen efectos cooperativos debidos a interacciones intermoleculares no covalentes como interacciones de tipo $\pi-\pi$ y de puente de hidrógeno.[10,11]

Dentro de las propiedades más interesantes se pueden citar: fotomagnetismo aplicado en almacenamiento de datos con memorias fotoinducidas y procesamiento de señales, superconductividad, magnetoresistencia y magnetoconductividad.[12] Otra propiedad interesante es la quiralidad lo que ha mostrado que cuando un imán es translúcido y tiene estructura quiral, es posible que sus cristales presenten anisotropía magnética asimétrica y dicroísmo magnetoquiral; lo que produce cambios bruscos en las curvas de susceptibilidad magnética a temperatura variable.[13,14]

En este contexto nuestro grupo de investigación explora en la actualidad materiales moleculares, cuyas interacciones intermoleculares influyen importantemente en las propiedades magnéticas y cuya versatilidad radica en que se combinan dos propiedades: la quiralidad y el magnetismo. En el presente trabajo, se busca sintetizar compuestos de coordinación homonucleares, homotrinucleares y heterotrinucleares con los iones metálicos Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} y los ligantes quirales N-[2-hidroxi-1(S)-metil-2(S)-feniletil]-N-metil glicina S,S(+) H_2cpse y N-[2-hidroxi-1(R)-metil-2(R)-feniletil]-N-metil glicina R,R(+) H_2cpse .

Estos ligantes forman parte de la familia de aminoalcohol-glicinas que han impulsado la investigación de reacciones enantioselectivas y estudios conformacionales principalmente en heterociclos con boro, silicio y estaño.[15] Presentan en su estructura hidrógenos ácidos y pares de electrones libres que permiten plantear diferentes formas de

coordinación hacia iones metálicos y abre un campo interesante en donde la quiralidad de los compuestos de coordinación obtenidos con diferentes iones metálicos corresponde a toda el sistema molecular lo cual tiene influencia sobre el comportamiento magnético.[16,17]

En el presente trabajo se obtuvo el compuesto $[\text{Cu}_3(\text{R,R}(-)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ con el ligante $\text{R,R}(-)\text{H}_2\text{cpse}$ y adicionalmente se sintetizaron y caracterizaron los compuestos mononucleares de cobalto(II), níquel(II), zinc(II) y manganeso(II) con el ligante $\text{R,R}(+)\text{H}_2\text{cpse}$ de los cuales se construyeron sistemas de mayor nuclearidad, evaluando las propiedades magnéticas en cada caso.

El texto se ha dividido en ocho capítulos. En el primero se describe el contexto sobre el cual se concentra el siguiente trabajo; en el segundo se muestran los fundamentos teóricos relativos a los aspectos químicos y magnéticos, así como los antecedentes que corresponden a estudios previos del ligante y compuestos de coordinación estructuralmente similares; posteriormente se plantean los objetivos presentando en el cuarto capítulo los detalles experimentales; en el quinto se reportan y discuten los resultados de la caracterización química de los compuestos obtenidos; en el sexto se especifica el comportamiento magnético y finalmente se plantean las conclusiones.

2. ANTECEDENTES

Los compuestos de coordinación que se presentan en éste trabajo combinan dos propiedades: la quiralidad y el magnetismo. Es por esto que en este capítulo se discutirán estos dos conceptos.

2.1. Estereoquímica

Dos compuestos con igual fórmula molecular pero con propiedades físicas y/o químicas diferentes se denominan **isómeros**. Estos pueden ser isómeros estructurales o estereoisómeros.

- **Los isómeros estructurales** son los que difieren en la conectividad de los átomos en la molécula.
- **Los estereoisómeros** se definen como isómeros que tienen la misma conectividad con distinta orientación espacial. Se dividen en isómeros conformacionales y configuracionales. [19,20]

2.1.1. Hibridación en átomos sp^3 (quiralidad: nomenclatura R y S).

El tipo de estereoisomería más interesante es el que da lugar a la actividad óptica. A principios del siglo XIX Biot señaló que algunas sustancias orgánicas de origen natural poseían la propiedad de girar el plano de la luz polarizada. Este fenómeno consiguió explicarse cuando se consideró la disposición tridimensional de las moléculas en el espacio y la configuración tetraédrica del átomo de carbono. Las propiedades geométricas de un carbono con hibridación sp^3 hacen que éste no tenga plano de simetría y que existan dos maneras diferentes de ordenar a los sustituyentes. Estas dos configuraciones generan dos isómeros denominados enantiómeros, que son imágenes especulares entre sí, no superponibles. Cuando esto ocurre se dice que cada molécula es

quiral y aisladas son ópticamente activas, puesto que son capaces de desviar el plano de la luz polarizada. Dos enantiómeros desvían el plano de la luz polarizada en la misma magnitud pero en sentidos opuestos; se denomina (+) si lo desvía en el sentido de las manecillas del reloj y (-) en caso contrario. La configuración R ó S corresponde a la orientación de los grupos enlazados al átomo quiral de acuerdo con las reglas de Can Ingold y Prelog. [21]

2.2. Efedrina y pseudoefedrina

La efedrina y su isómero la *pseudoefedrina* son aminoalcoholes que poseen dos centros quirales por lo que dan lugar a dos pares de enantiómeros, la efedrina tiene los dos hidrógenos en posición cis uno con respecto a otro (**conformación *eritro***) y la pseudoefedrina en posición trans uno con respecto al otro (**conformación *treo***).[17,18]

Esquema 1.

(eritro)

(treo)

Esquema 1. Isómeros de la efedrina y sus enantiómeros.

En el siguiente esquema **2** se muestran los conformeros de la efedrina.

Esquema 2. Los tres conformeros alternados de la efedrina.

La disponibilidad de los isómeros ópticamente activos de la efedrina ha contribuido a su uso en diversas reacciones de catálisis estereoselectiva. Las efedrinas han sido utilizadas en síntesis asimétrica para la formación de enlaces C-C y generación de nuevos centros quirales.

Se han estudiado también sistemas trinucleares de *bis-l*-efedrina con cobre(II), en donde la presencia de las interacciones de puentes de hidrógeno en el sistema trinuclear *bis-l*-efedrina cobre(II) sugiere un posible acoplamiento entre los átomos de cobre como se vé en la figura 1.[22] Al medir la variación del momento magnético por gramo-átomo de cobre desde temperatura ambiente hasta 77 K, el trímero no mostró cambios apreciables de 1.8 MB a 1.6 MB en el momento magnético, por lo que los autores concluyen que ésto puede deberse a que el ángulo entre los planos de coordinación entre los átomos que forman el puente de hidrógeno y los átomos de cobre no es el adecuado para ningún tipo de acoplamiento magnético ó un acoplamiento muy débil.[23]

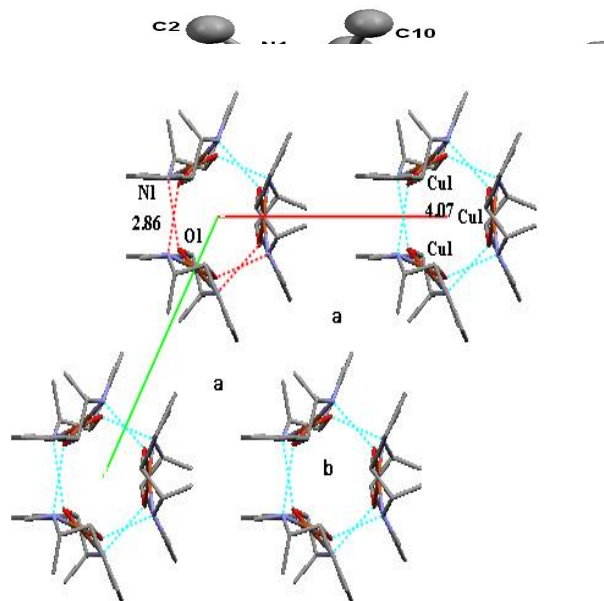


Figura 1. a) Estructura de difracción de rayos-X del compuesto de bis-1-efedrina con Cu^{2+} , b) Interacciones intermoleculares entre sistemas mononucleares de bis-1-efedrina con Cu^{2+} [23]

2.3. Compuestos de coordinación con N-(2-hidroxietil)-N-alkil glicinas

La síntesis de los derivados carboxilados a partir de N-(2-hidroxietil)-N-alkil glicinas fue reportada por el grupo de la Dra. Rosalinda Contreras en 1987 y se muestra en el esquema 3.[24,25]

1-2	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	
a	C ₆ H ₅	H	H	CH ₃	<i>Esquema 3. Reacción de síntesis de los derivados carboxilados</i>
b	H	C ₆ H ₅	H	CH ₃	
c	H	C ₆ H ₅	CH ₃	H	

de
N-(2-hidroxietil)-N-alkil glicinas.

2.3.1. Heterociclos con boro

La síntesis de éste tipo de compuestos fue llevada a acabo con la finalidad de estudiar la reacción con ácido fenilborónico; lo que produjo estereoselectivamente ésteres bicíclicos estables que contienen boro y nitrógeno. En el esquema 4 se presentan los biciclos que tienen dos características interesantes, primero la función carboxílica que estabiliza el compuesto debido a que al unirse al boro aumenta su acidez, que se compensa por la coordinación de electrones del átomo de nitrógeno formando un ciclo muy estable y segundo, al coordinarse los oxígenos de los grupos alcohol y carboxilato convierten a los átomos de boro y de nitrógeno en centros estereogénicos.[26,27]

Los centros estereogénicos se generan al coordinarse el ligante con el ácido de Lewis.

Esquema 4. Reacción de N- [2-hidroxi-1(S)-metil-2(S)-fenietil]-N-metil glicina con ácido fenilborónico.[16]

La pareja enantiomérica de ligantes utilizados en el presente trabajo y sintetizados con el procedimiento descrito se muestra en el esquema 5:

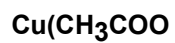
Esquema 5. Ligante S,S(+) y R,R(-)H₂cpse

2.3.2. Compuestos de coordinación con metales de transición

En un trabajo previo en el grupo de investigación de la Dra. Norah Barba, a partir del ligante N-[2-hidroxi-1(S)-metil-2(S)-feniletil]-N-metil glicina y los acetatos de Cu^{2+} , Ni^{2+} y Co^{2+} , se llevó a cabo la síntesis estereoselectiva de los compuestos de coordinación mononucleares: $[\text{Cu}(\text{S,S}(+)\text{Hcpse})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{S,S}(+)\text{Hcpse})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Co}(\text{S,S}(+)\text{Hcpse})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.^[17]

En éstos compuestos, la coordinación se lleva a cabo a través de los pares de electrones libres de los oxígenos de los grupos carboxilato y alcohol, y por el nitrógeno que se convierte en centro estereogénico de igual forma que el centro metálico. Figura 2.

El compuesto de coordinación con Cu^{+2} muestra una geometría octaédrica e isomería *facial todo trans*. En el caso de Co^{2+} y Ni^{2+} los compuestos obtenidos son análogos a los de Cu^{+2} . Cabe resaltar que el valor de la rotación óptica es la suma de todos los átomos quirales incluyendo los centros metálicos.^[17]



Facial todo trans

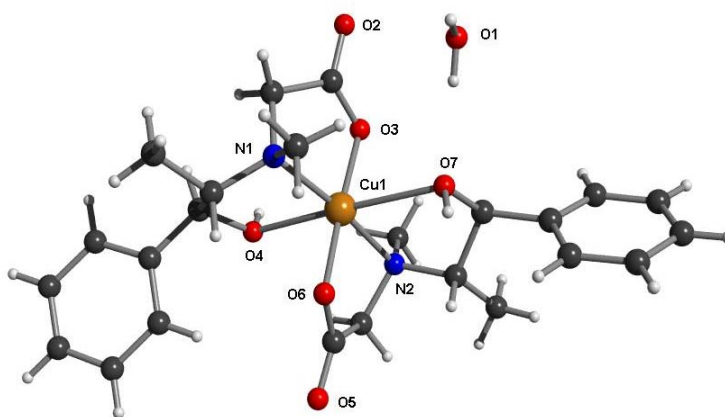


Figura 2. *Reacción de síntesis del compuesto mononuclear $[\text{Cu}(\text{S,S}(+)\text{hcpse})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.*

En el caso de un compuesto de coordinación mononuclear de Cd^{2+} la geometría del ión metálico es bipirámide pentagonal con isomería *fac-mer*. Figura 3.[17]

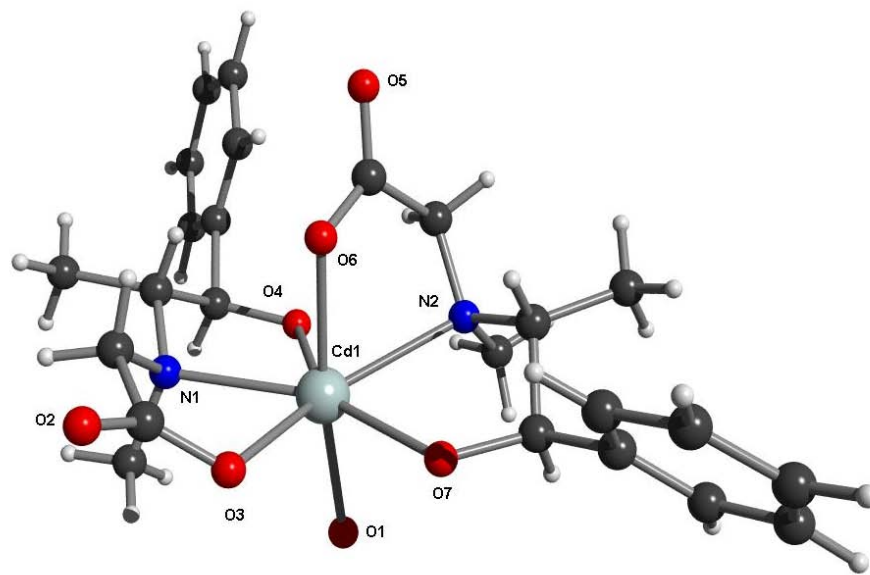


Figura 3. Estructura de rayos-X del compuesto $[Cd(S,S(+))Hcpse)_2] \cdot H_2O$

2.3.3. Compuesto de coordinación trinuclear de Cobre(II)

A partir del compuesto mononuclear se obtuvo el trinuclear $[Cu_3(S,S(+))cpse)_3(H_2O)_3] \cdot 8.5 H_2O$ ^[18], como resultado de la desprotonación del grupo alcohol en medio básico. Este compuesto es interesante en el sentido de que su síntesis es enantioselectiva, la geometría de los átomos de cobre(II) es de pirámide de base cuadrada y están unidos entre sí por puentes oxo. Los tres átomos de nitrógeno coordinados son estereogénicos y la configuración que adquieren es S. Figura 4.

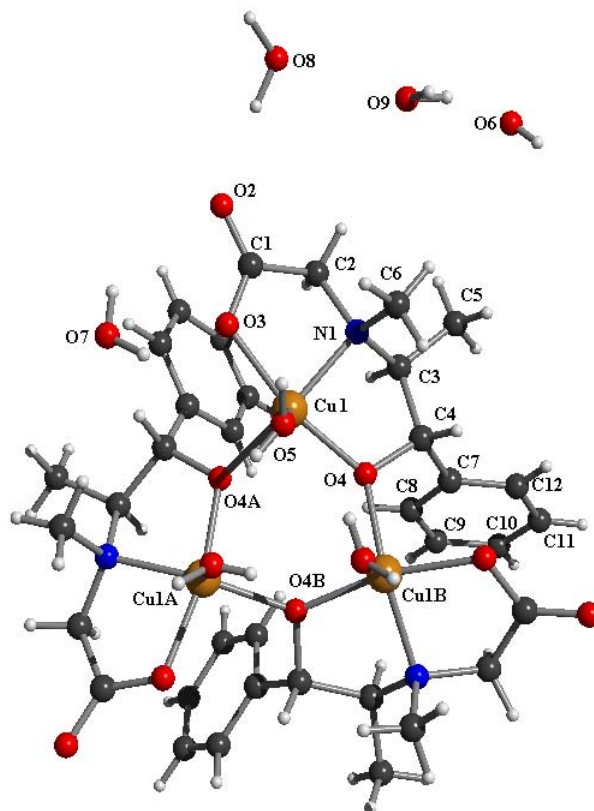


Figura 4. Estructura de rayos-X del compuesto $[Cu_3(S,S(+))cpse]_3(H_2O)_3 \cdot 8.5 H_2O$

El comportamiento magnético es el de un sistema antiferromagnético triangular de Cu^{2+} , presenta frustación de espín y a 4 K se observa que existe un mayor acoplamiento debido a las interacciones intermoleculares de superintercambio.

A continuación se introducirá el concepto de magnetización y su incidencia en compuestos de coordinación polimetálicos; se hará una breve descripción de las técnicas para determinar las interacciones entre centros magnéticos, como la resonancia paramagnética electrónica (RPE) y la susceptibilidad magnética a temperatura variable.

2.4. Magnetismo molecular

Al introducir una sustancia dentro de un campo magnético (H) se observa que el campo medido en el interior del cuerpo, llamado inducción magnética (B), es diferente del valor que tiene en el espacio libre:

$$B = H + \Delta H \quad (1)$$

Una forma de explicar éste fenómeno es suponer que el sólido crea un campo interno que se añade al externo. Esta variación del campo magnético se refiere a una nueva magnitud, la magnetización M :

$$B = H + 4\pi M \quad (2)$$

El estudio de la magnetización en función de las variables que la afectan lleva a la caracterización magnética del sólido. Una forma de ver la respuesta de una muestra en un campo externo aplicado, es relacionar ambos mediante la susceptibilidad magnética χ expresada como: [7,35]

(3)

2.4.1. Ecuación de Van Vleck

La expresión teórica general para la susceptibilidad magnética considerando sistemas magnéticamente diluidos y al utilizar la teoría de perturbaciones expresando la energía de cualquier nivel E_n como serie de potencias (considerando sólo hasta el término de segundo orden) es la siguiente:

(4)

en donde $E_n^{(0)}$ es la energía del nivel n en ausencia de campo, $E_n^{(1)}$ y $E_n^{(2)}$ son los coeficientes de Zeeman de primer y segundo orden respectivamente, K es la constante de Boltzmann, T es la temperatura y N_{AV} es el número de Avogadro.

Teniendo en cuenta que el operador responsable del paramagnetismo es el Hamiltoniano Zeeman de primer orden y aplicando la estadística de Maxwell-Boltzmann a cada uno de los estados energéticos, se obtiene:[28]

(5)

en donde S es el espín total correspondiente a cada uno de los estados con energía $E_n^{(0)}$, g es la constante giromagnética para un electrón libre y β es el valor del magnetón de Bohr. Esta es la ecuación general a partir de la cual se deduce la expresión de χ_M en función de la temperatura para los compuestos de coordinación polinucleares. [28, 35]

2.4.2. Cálculo de los estados energéticos

En esta sección se presentan los cálculos para obtener los valores de las energías en ausencias de campo magnético $E_n^{(0)}$, según el método vectorial de Kambe, para cada uno de los estados resultantes en los sistemas magnéticos:

1. Estados energéticos de las unidades homotrinucleares de $\text{Cu}^{2+}\text{-Cu}^{2+}\text{-Cu}^{2+}$

La estructura básica de un compuesto trímero ABA es la siguiente:



Donde hay dos caminos de intercambio magnético A-B y otro A-A. Los espines locales se expresan como S_{A1}, S_{A2} , ($S_{A1}=S_{A2}=S_A$) y S_B , y los parámetros de interacción como J y J' .

Por lo tanto, el Hamiltoniano que describe el sistema es:

(6)

y al suponer interacciones isotrópicas, se obtiene:[28]

(7)

Operando este Hamiltoniano en la ecuación de Schrödinger y teniendo en cuenta que $S' = S_{A1} + S_{A2}$ y $S = S' + S_B$, se deduce la distribución energética de los estados de espín S, S' a partir de la expresión:

(8)

Para el caso de los trímeros homonucleares de cobre(II) simétricos, tipo AAA, se cumple que $J=J'$ y $S_{A1}=S_{A2}=S_B=1/2$. Por consiguiente, se obtiene la siguiente distribución de niveles energéticos:

(9)

(10)

Para saber el estado fundamental se requiere conocer el valor experimental del parámetro J . Si el valor de J es positivo, el estado fundamental es $S=3/2$; mientras que si es negativo, el estado fundamental es $S=1/2$.

Si se redefine el eje de energías tomando $E(S=1/2)=0$, se tiene que $E(S=3/2)=-3J/2$ y al sustituir en la ecuación de Van Vleck se obtiene:[28]

(11)

donde $x=3J/2KT$ y g es el valor de la constante giromagnética para el electrón libre.

Es importante mencionar que a bajas temperaturas existen interacciones antiferromagnéticas entre los trímeros, por lo cual la ecuación 5 se transforma en:

(12)

donde . [35]

2.4.2.1.1. Síntesis de compuestos trinucleares de cobre(II)

En la literatura encontramos diferentes sistemas trinucleares de Cu^{2+} en los que existen diferentes acoplamientos. En la figura 5 se muestra el comportamiento de un sistema trinuclear de Cu^{2+} conformado por dos tipos de Cu, el Cu1 presenta geometría de pirámide de base cuadrada distorsionada y Cu2 geometría octaédrica. Estos dos átomos de cobre se encuentran conectados por puentes acetato y azida mostrando en el sistema trinuclear lineal un acoplamiento antiferromagnético entre los dos átomos metálicos con una constante de acoplamiento $J = -10.2 \text{ cm}^{-1}$. El valor del producto de $\chi_{\text{M}}T = 0.42 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ a 5K corresponde a un sistema con frustración de espín. La curva de $\chi_{\text{M}}T$ contra T fue ajustada con la ecuación 13 en donde se tuvieron en cuenta dos estados energéticos: un estado fundamental singulete $S=0$ y un estado excitado triplete $S=1$ congruente con un acoplamiento antiferromagnético.[30]

(13)

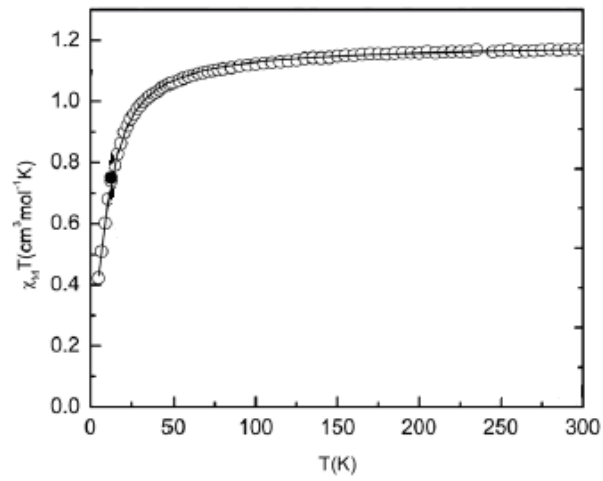
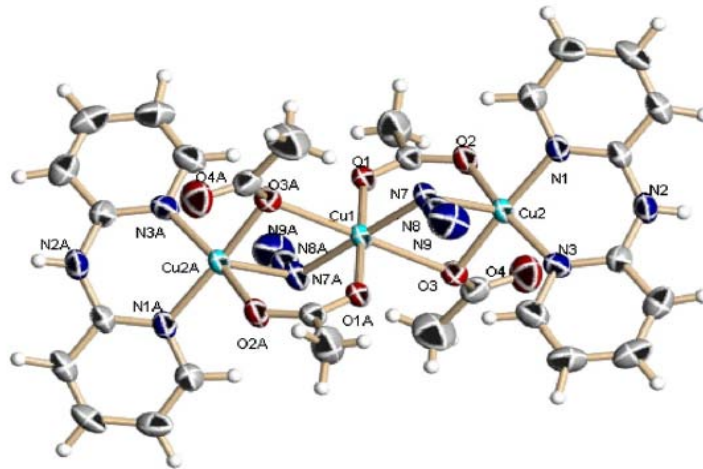
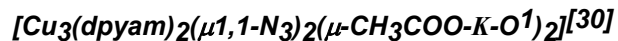


Figura 5. Gráfica del comportamiento antiferromagnético en el compuesto



2.4.2.2. Estados energéticos de compuestos heterotrinucleares

Como se han desarrollado compuestos con metales de transición homopolinucleares, también ha sido importante sintetizar compuestos que combinen diferentes estados energéticos correspondientes a la configuración electrónica de diferentes átomos metálicos. Es por esto que a continuación se menciona a manera de ejemplo el caso de un compuesto de coordinación del tipo $Cu^{+2}_2-Ni^{+2}$.^[31]

2.4.2.2.1. Sistema $Cu^{2+}_2-Ni^{2+}$

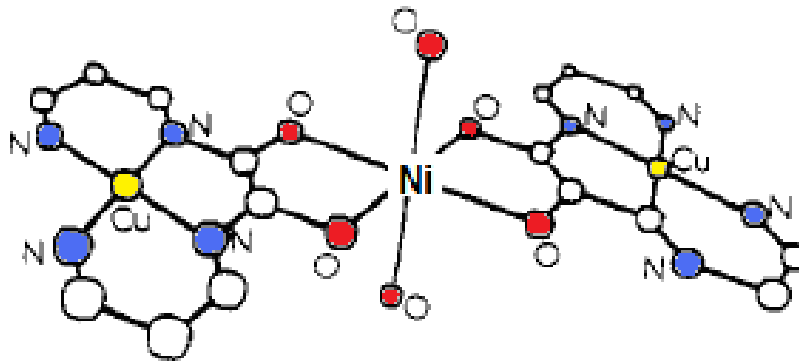
Se supone en primer lugar, un sistema lineal $A^1-B^2-A^3$ ($Cu^1-Ni^2-Cu^3$) en donde puede existir acoplamiento antiferromagnético debido a la configuración $1/2-1-1/2$. Esta interacción lleva consigo diferentes estados energéticos:

S	S ₁₋₃	E	
2	1	-2J	-3J
1	0	-J	-2J
1	1	0	-J
0	1	J	0

A partir de estos estados energéticos es posible construir el siguiente hamiltoniano fenomenológico de espín expresado en la ecuación 14.^[31]

(14)

Este hamiltoniano fue aplicado a un sistema con acoplamiento antiferromagnético en donde se tiene un compuesto trinuclear conformado por $\text{Cu}^{2+}\text{-Ni}^{2+}\text{-Cu}^{2+}$. Los átomos de cobre presentan geometría tetraédrica y el de níquel tiene geometría octaédrica distorsionada. El valor del acoplamiento para el sistema es de $J = -98.7 \text{ cm}^{-1}$ y el valor de $g = 2.12$ es mayor que el esperado para un electrón libre. Figura 6.



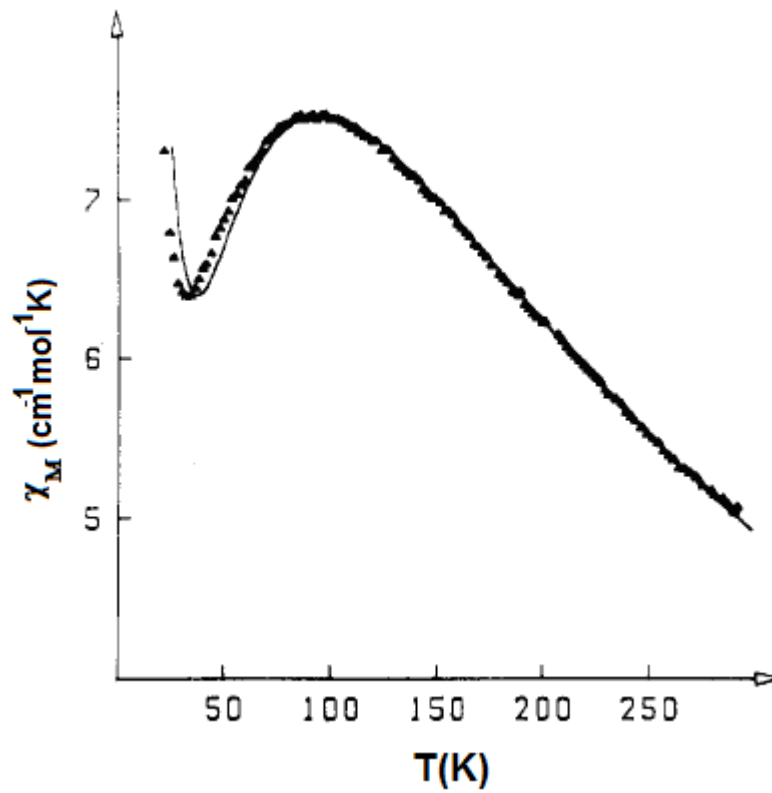


Figura 6. Estructura y comportamiento magnético de $[\text{Cu}_2\text{Ni}(\text{oxpn})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ ^[31]

2.5. Resonancia paramagnética electrónica

En principio, el que un material presente un momento neto de espín electrónico es la única condición necesaria y suficiente para ser estudiado por RPE.[4,5] Son numerosos los sistemas que satisfacen esta condición: radicales libres (en estado sólido, líquido o gaseoso) la mayoría de los iones de transición y tierras raras; defectos en los cristales iónicos; electrones de conducción en los semiconductores; birradicales sistemas en estado triplete, etc.

El momento magnético es directamente proporcional al momento angular y por consiguiente se tiene que el operador momento magnético es:

(15)

El signo negativo indica que para un electrón el momento magnético es antiparalelo al campo magnético externo aplicado, el factor $(g\beta)=g$ es la relación giromagnética que para un electrón libre tiene un valor de 2.0023 y β es el magnetón de Bohr que es igual a $eh/2m_e$, donde e y m_e son la carga y la masa del electrón respectivamente con un valor de $9.2741 \cdot 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$.

El momento magnético orbital es:

(16)

El operador para el momento magnético nuclear se puede expresar como:

(17)

donde γ_N es la relación giromagnética y es característica del isótopo.

Si los electrones se consideran como entes aislados, todos resonarían a la misma frecuencia, lo que haría que la información que se pudiera deducir fuera muy limitada. Pero los electrones en cualquier molécula, como se ha mencionado con anterioridad en la sección de magnetismo molecular, tienen no sólo la componente de espín sino también la componente orbital. Según el tipo de orbital en el que esté colocado un electrón, resonará a una frecuencia u otra, lo que reporta un valor diferente de g respecto del electrón libre (2.00). Por consiguiente, la información principal que da la técnica es el valor de g para cada caso concreto.

Para el cálculo de g basta aplicar la fórmula fundamental de RPE:

(18)

Donde h es la constante de Planck, ν es la frecuencia y H es el valor del hamiltoniano para cada caso.

A partir del valor de g se puede conocer:[32]

- El entorno en que se encuentra el electrón (o electrones) desapareado(s).
- Distorsiones respecto a la geometría regular prevista.

Además la forma de la señal correspondiente permite conocer el grado de deslocalización de los electrones. En efecto, además del valor del parámetro g , hay otros parámetros que la técnica nos permite calcular, lo cual da información sobre el sistema. [33]

2.5.1. Acoplamiento hiperfino

El Hamiltoniano atómico se puede descomponer en diversos componentes. Una vez aplicado el Hamiltoniano de Zeeman electrónico, los siguientes Hamiltonianos importantes en RPE son el Hamiltoniano de Zeeman nuclear y el Hamiltoniano acoplamiento espín electrónico-espín nuclear. Dichos Hamiltonianos son:

(19)

El primer término es el Hamiltoniano de Zeeman nuclear (responsable del desdoblamiento de los espines nucleares al aplicar un campo magnético), β_n es el magnetón de Bohr nuclear (unas mil veces menor que el electrónico), I es el espín nuclear, S es el espín electrónico, A la constante núcleo electrón. Este Hamiltoniano describe el desdoblamiento de los estados energéticos propios del electrón por efecto del acoplamiento con el espín del núcleo sobre los que está ubicado. Si se considera que el electrón desapareado está únicamente sobre su propio núcleo (ión metálico de transición) el acoplamiento se dará con éste núcleo, pero la realidad es más compleja: el electrón está deslocalizado en un orbital molecular en el que intervienen activamente otros átomos de los ligantes. Esta deslocalización debida a la covalencia hace que el electrón pueda acoplarse sobre diversos núcleos, siempre que estos tengan $I \neq 0$. [34]

Hay dos mecanismos que explican el fenómeno del acoplamiento espín-núcleo.

- **Mecanismo bipolar ó pseudo contacto:** Es un mecanismo electrostático entre dos espines eléctricos de signo contrario.
- **Mecanismo de contacto:** Es proporcional a la probabilidad de encontrar el electrón en el núcleo, es decir los que están ubicados en el orbital s. Este mecanismo es llamado de contacto de Fermi; la magnitud de acoplamiento es de:

(20)

Donde ψ es la función de onda correspondiente a los estados electrónicos involucrados.

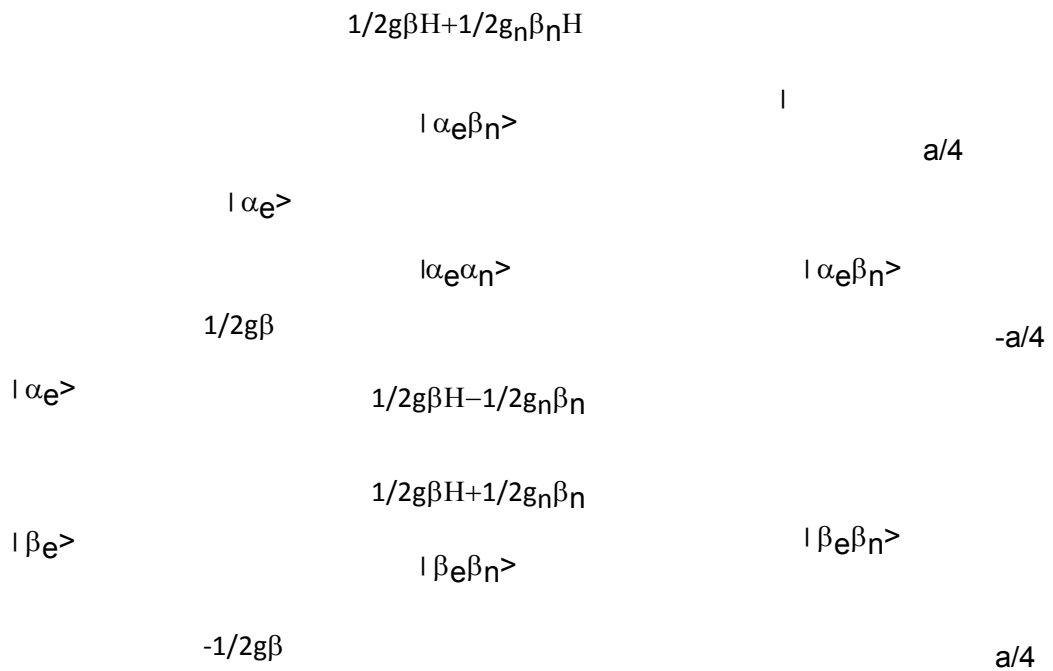
Si suponemos un caso sencillo el átomo de hidrógeno $S=1/2$ donde se tiene un electrón desapareado en un núcleo de espín $1/2$:

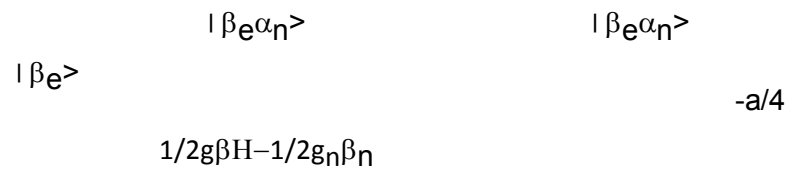
(21)

donde, el primer término del hamiltoniano es el Zeeman electrónico; el segundo es el Zeeman nuclear y el tercero es el acoplamiento hiperfino (núcleo-electrón). El hamiltoniano Zeeman nuclear tiene signo diferente al electrónico debido al propio signo que tienen los electrones y los protones. En el caso del átomo de hidrógeno habrá cuatro funciones de onda posibles.[35]

(22)

Donde $\alpha = 1/2$; $\beta = -1/2$. Aplicando el Hamiltoniano se pueden encontrar las energías para cada uno de estos estados. Las transiciones permitidas se muestran en el siguiente esquema por medio de flechas, las cuales corresponden al desdoblamiento energético debido a el efecto Zeeman electrónico. Esquema 6.

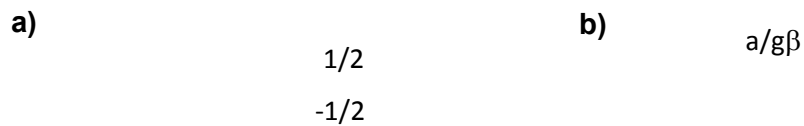




Esquema 6. Desdoblamiento energético debido al efecto Zeeman electrónico, Zeeman nuclear y acoplamiento electrón - núcleo.

En éste esquema de energía existen dos transiciones permitidas, a $g\beta H(+/-)a/2$.

Dado que en RPE se trabaja a frecuencia fija y campo variable. En la figura 7 se muestra el desdoblamiento energético del átomo de hidrógeno:



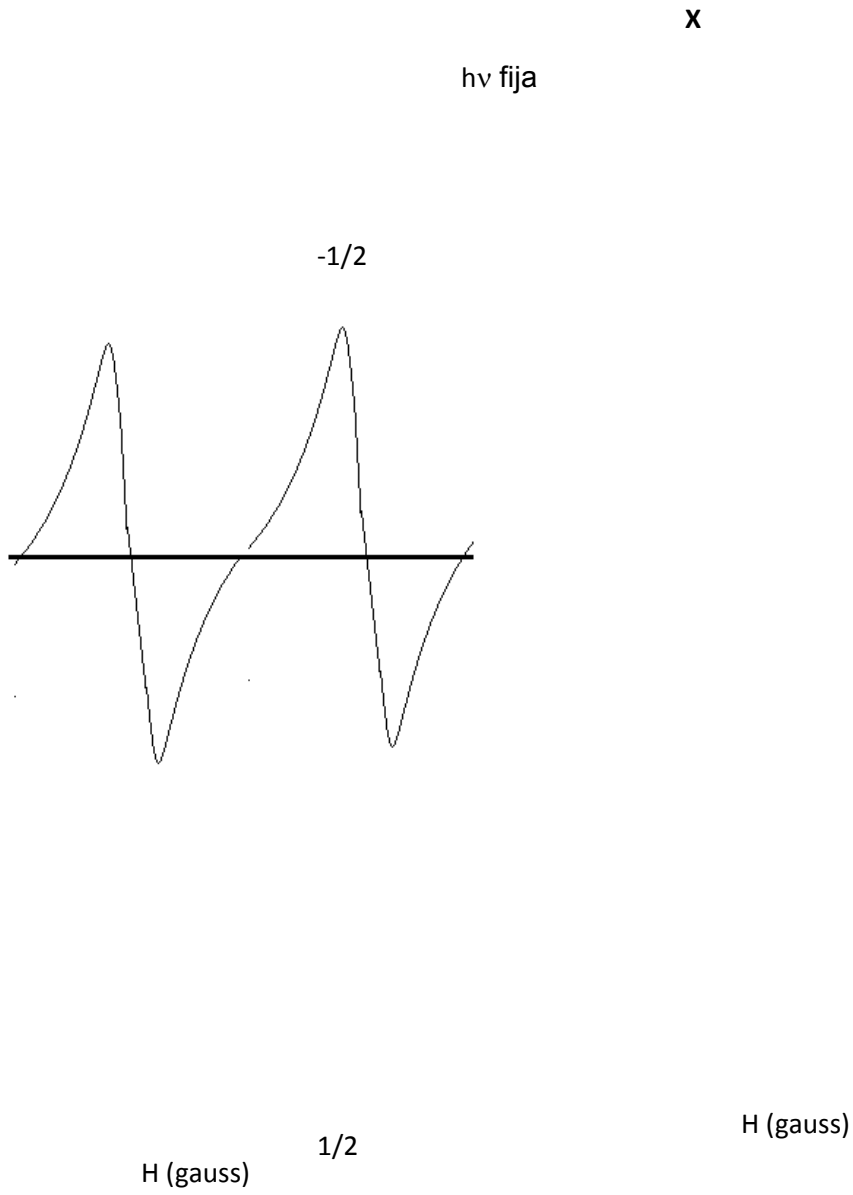


Figura 7. a) Desdoblamiento energético del átomo de hidrógeno, b) Espectro de RPE del átomo de hidrógeno.

Las dos líneas de trazo continuo representan los campos resonantes para la energía de la radiación $h\nu$ fija. La línea de trazo discontinuo representa el campo en que tendría lugar la resonancia si no hubiera acoplamiento hiperfino. Por lo tanto, el espectro de RPE presentará dos señales equidistantes de la misma intensidad con un valor hipotético de g si no hubiera acoplamiento hiperfino. El valor de H marcado con una x representa el campo que se toma para el cálculo de g .

En el caso del compuesto $[\text{Cu}_3(\text{S,S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 8.5 \text{ H}_2\text{O}$ [34] el espectro de RPE puede ser analizado en términos de tres estados: un cuádruplete y dos dobletes cuya población es dependiente de la temperatura.

A temperaturas menores de 90 K el espectro muestra una señal cuasi isotrópica con un ancho de 353 G en el intervalo comprendido entre 3000 y 4000 G con un valor de $g = 2.11$; que se puede asignar a una transición de un estado doblete esperada para un electrón desapareado.

A temperatura ambiente el espectro es más complicado, muestra una señal intensa con una $g = 2.10$ y resonancias con un valor de $g = 2.33, 2.45$ y 3.02 las cuales, probablemente se deben a la mezcla de estados de doblete y cuadruplete como se representa en la figura 8.

Figura 8. Espectro de RPE del compuesto $[\text{Cu}_3(\text{S,S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 8.5 \text{H}_2\text{O}$ a 90K y 295K [34]

2.6. Participación de los orbitales que intervienen en el intercambio magnético

En la siguiente sección se especifican los modelos teóricos por medio de los cuales se pueden explicar las propiedades magnéticas de un compuesto molecular que tiene dos o más centros magnéticos en interacción. Tradicionalmente han sido tres los modelos utilizados como punto de partida para el estudio teórico del magnetismo: el modelo de Anderson, que en los años 50 propuso la primera interpretación teórica al comportamiento magnético de los materiales moleculares, y posteriormente los modelos de Hoffmann y de Kahn en la década de los 70. Los tres modelos citados se desarrollaron partiendo únicamente de los electrones y los orbitales directamente implicados en el acoplamiento (Modelo de Valencia) y fueron fundamentales para la interpretación cualitativa de los resultados experimentales, esto es importante ya que a partir del mecanismo de superintercambio se puede explicar el comportamiento antiferromagnético.

Se consideran en general dos átomos A y B en el caso más sencillo, en el que cada uno dispone de un único electrón desapareado ($S = 1/2$) para formar el enlace como lo muestran el diagrama de energía del esquema 7. Según la fuerza de éste enlace se puede establecer un estado fundamental de espín, que puede ser: un estado de singulete ($S = 0$) debido a que el enlace entre A y B es fuerte, lo que significa que la diferencia de energía ΔE es del orden de KT y el acoplamiento es antiferromagnético o un estado triplete ($S=1$) en donde el enlace entre A y B es indirecto a través de un ligante puente diamagnético (A-X-B) lo cual recibe el nombre de mecanismo de superintercambio y da lugar a un acoplamiento ferromagnético. Este último tipo de interacción es el que se da normalmente en los complejos polinucleares de metales de transición que se estudian en magnetoquímica.[37]

a)

b)

S=0

S=1

Esquema 7. La magnitud de la interacción entre los centros metálicos puede resultar en un singulete: a) (S=0) con comportamiento antiferromagnético o b) espín triplete (S=1) con comportamiento ferromagnético.

2.6.1. Modelo de Anderson (Enlace de Valencia)

Anderson en 1956 fue de los primeros en desarrollar un modelo para describir el fenómeno del intercambio en compuestos moleculares. Fundamentalmente introdujo el concepto de “superintercambio” que atribuye el carácter antiferromagnético del intercambio al proceso de transferencia de carga entre los centro metálicos. La interpretación de Anderson permite descomponer la constante de acoplamiento magnético en contribuciones diferenciales y de naturaleza opuesta:[38]

(23)

donde la contribución ferromagnética, J_F , es el 'intercambio directo' que estabiliza el estado de máxima multiplicidad, y el término antiferromagnético, J_{AF} , se asocia al "intercambio cinético", que estabiliza el estado de mínima multiplicidad. El intercambio directo corresponde al intercambio entre los orbitales magnéticos y el intercambio cinético a la deslocalización de los mismos de un centro hacia el otro. Este último corresponde a un aumento en la energía cinética de los electrones y en el llamado intercambio potencial que resulta de la creación de una energía potencial de repulsión debida a la distribución electrónica. La separación energética entre estos dos términos puede escribirse como:[39]

(24)

Donde J corresponde al parámetro de acoplamiento isotrópico en el Hamiltoniano fenomenológico de Heisenberg-Dirac-Van Vleck, b_{12} es la integral de transferencia entre los orbitales magnéticos de los átomos (proporcional a la integral de traslape), y j_{12} es la integral bielectrónica de intercambio definido como:

(25)

el modelo de Anderson no se ajustó a los análisis experimentales; por esto se llevaron a cabo nuevos modelos alternativos basados en la aproximación de orbitales moleculares. [40,41]

2.6.2. El modelo de Hay, Thibault y Hoffmann

La primera aproximación teórica semicuantitativa fue propuesta por Hay, Thibault y Hoffmann en 1975 y fue aplicada a una gran variedad de compuestos binucleares de Cu^{II} . Este modelo se constituye como una aplicación del modelo de Anderson a la teoría de orbitales moleculares, suponiendo que, en los compuestos de metales de transición con ligantes puente, los orbitales doblemente ocupados más altos en energía de estos ligantes se encuentran muy por debajo de los orbitales atómicos d de los centros magnéticos que poseen los electrones desapareados.[42,42] El diagrama de interacción y de energías orbitales se representa en la figura 9.

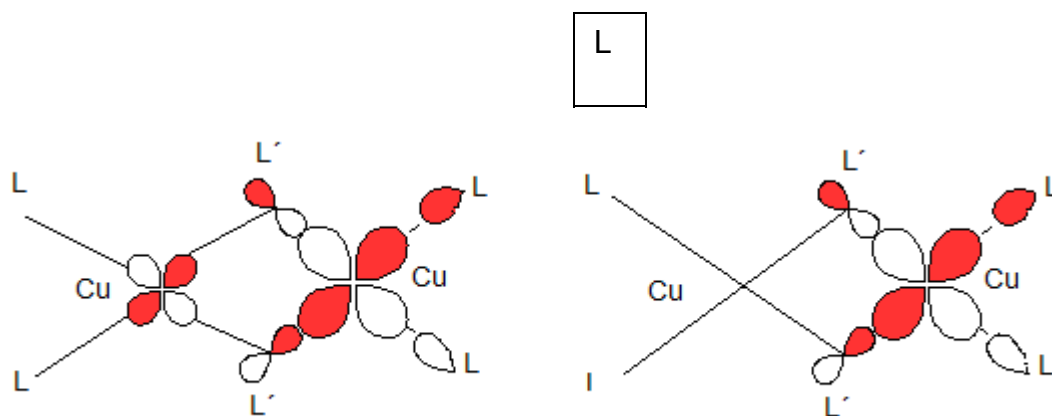


Figura 9. Orbitales magnéticos según Hay-Thibeault-Hoffman para cada átomo de Cu^{2+} en un compuesto dinuclear con ligantes puente L' .

El orbital enlazante resultante de la interacción metal–ligante tiene carácter principalmente de ligante con una energía muy baja. Mientras que, con energía parecida a la de los orbitales d del metal, se obtienen dos orbitales moleculares de distinta simetría, g y u , con gran contribución de los orbitales d del metal y pequeñas contribuciones antienlazantes del ligante si la simetría lo permite. Esto se expresa en la ecuación **26**.

(26)

que se puede escribir de la siguiente forma:

(27)

siendo

(28)

Donde K_{ab} es la integral de intercambio entre los orbitales ϕ_a y ϕ_b , J_{aa} y J_{ab} son las integrales de repulsión coulombicas. Los subíndices en minúscula a y b se refieren a los orbitales magnéticos ortogonales. En cambio los subíndices de g y u indican las energías de los orbitales moleculares creados a partir de los orbitales magnéticos. Los mismos autores extrapolan las dos expresiones anteriores de J_{AF} y J_F para cualquier ión metálico d^n con m electrones en cada centro metálico A o B . [43,44]

(29)

2.6.3. El modelo de Kahn y Briat

El modelo de Kahn y Briat parte del mismo principio que los anteriores, pero utiliza como orbitales magnéticos los orbitales de cada fragmento centrado en el metal con pequeñas contribuciones de los orbitales de los ligantes vecinos, que los autores denominan “orbitales magnéticos naturales”. Por consiguiente, la diferencia de energía entre los estados excitados y fundamental es muy grande (la interacción de configuración entre los dos estados es muy débil) y los orbitales no deben ser necesariamente ortogonales.[45,46]

(30)

que también puede escribirse como:

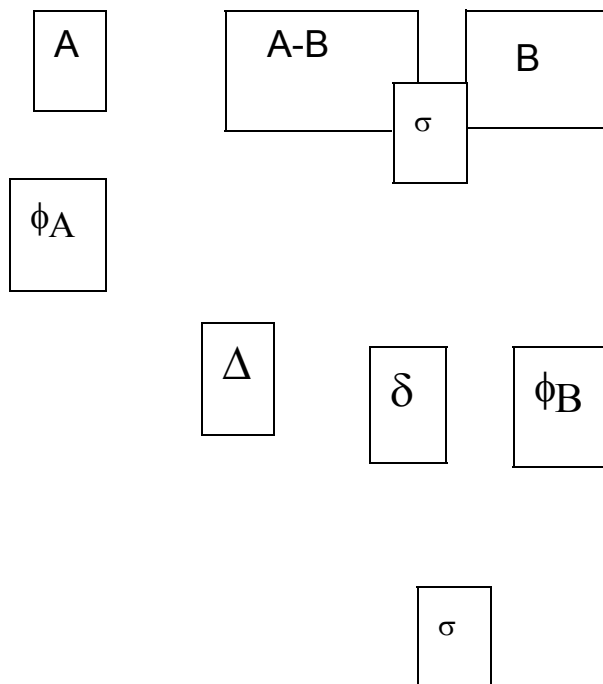
(31)

En donde j es la integral de intercambio (K_{ab} en el modelo de Hoffman), S es la integral de traslape y entre los orbitales magnéticos ϕ_A y ϕ_B , Δ es la diferencia de energía entre los correspondientes orbitales moleculares σ^- y σ^+ , obtenidos a partir de los orbitales

magnéticos y δ es la diferencia de energía entre los orbitales magnéticos de partida. Dicha diferencia se muestra en el esquema 8.

La expresión de J se puede generalizar para centros con más de un electrón:

(32)



Esquema 8. Energías relativas de los orbitales magnéticos ϕ_A y ϕ_B

Se puede estimar fácilmente el valor de la constante de acoplamiento antiferromagnético J_{AF} gracias a la relación semicuantitativa entre J y $(E_g - E_u)^2$ en el modelo de Hoffman y ΔS en el modelo de Kahn. Esto se encuentra ejemplificado para un sistema dinuclear de Cu^{2+} en la figura 10. [47,48]

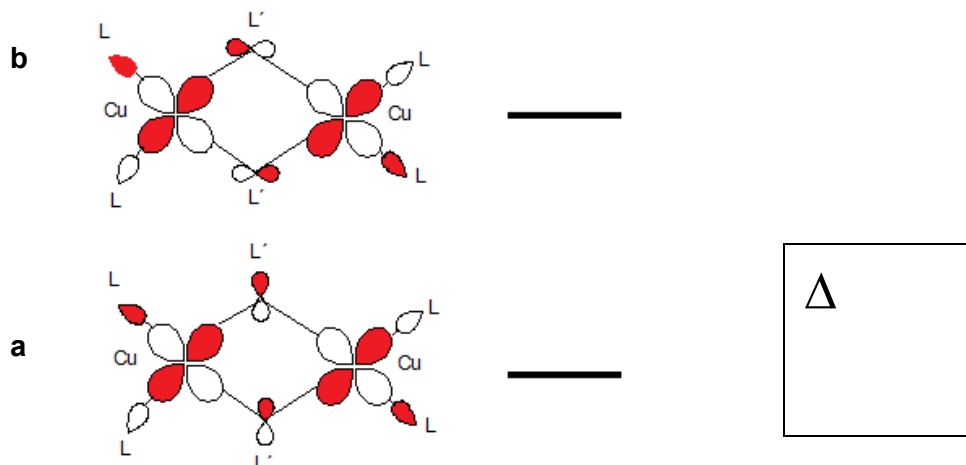


Figura 10. a) Orbitales moleculares procedentes de las combinaciones simétrica y b) antisimétrica para un compuesto dinuclear de cobre(II) con ligantes L' puente.

En casos sencillos como los de algunos dinucleares $Cu^{2+}-Cu^{2+}$, el cálculo de estas diferencias de energía es posible mediante métodos más o menos rigurosos como los Extended Hückel, donde el valor de J_{AF} es proporcional a $\sum \Delta^2$, por lo tanto, el traslape entre los diferentes orbitales magnéticos de los compuestos considerados dá lugar a una interacción antiferromagnética.

El cálculo de la componente ferromagnética (J_F) implica la resolución de la integral de repulsión bioelectrónica entre los electrones de los orbitales magnéticos, como habitualmente la componente antiferromagnética es mayor que la ferromagnética, se puede decir que sólo cuando J_{AF} es nula o despreciable y $J_F = 0$ se obtendrá

ferromagnetismo. Según lo expuesto y teniendo en cuenta el modelo de O. Kahn, se pueden diferenciar dos casos que conducen al acoplamiento ferromagnético:[48]

- 1) Cuando los orbitales magnéticos pertenecen a distintas especies de simetría, lo que se conoce como **ortogonalidad estricta**. Como ejemplo se puede citar un compuesto dinuclear tipo $\text{Cu}^{2+}\text{-V}^{4+}$ donde el átomo de cobre(II) tiene su electrón mayoritariamente deslocalizado en un orbital “ e_g ”, y el vanadio(IV) en un orbital “ t_{2g} ”. Como se observa en la figura 11.
- 2) Cuando las disposiciones de los ligantes originan **ortogonalidad accidental** en donde los ángulos y las distancias presentan la condición $\sum \Delta^2=0$.

Por lo anterior es posible preveer el diseño de compuestos que presentan ortogonalidad estricta, pero no es posible hacerlo con la ortogonalidad accidental.

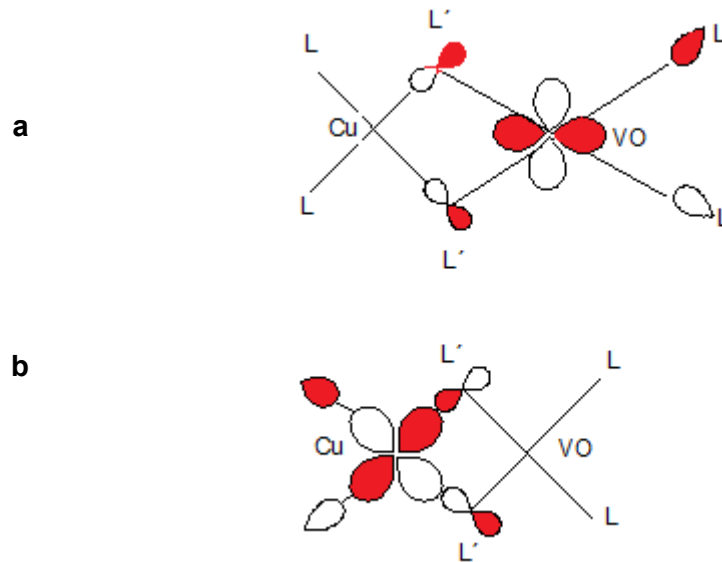


Figura 11. a) Representación de los orbitales magnéticos (modelo de O.Kahn) centrados en el vanadio(IV) y b) centrados en el cobre(II) para un compuesto heterodinuclear con ligantes puente L' .

Finalmente para el caso de unidades homotrínucleares de Cu^{2+} , si los orbitales magnéticos de los cobres terminales son coplanares a los del cobre(II) central, se observa que el traslape es mayor y por lo tanto el valor de la interacción magnética entre estos centros aumenta respecto a los compuestos en que los orbitales magnéticos de los átomos de cobre terminales se disponen de forma perpendicular al plano que contiene al átomo del cobre central, o presentan distorsión de una pirámide de base cuadrada a bipirámide trigonal.[48]

2.7. Interacciones de puente de hidrógeno

Las interacciones de superintercambio que se presentaron en el compuesto trinuclear $[\text{Cu}_3(\text{S,S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 8.5\text{H}_2\text{O}$ fueron promovidas por interacciones de puente de hidrógeno. Es por esto que a continuación se mencionarán las características principales de éste tipo de enlaces.

El enlace de hidrógeno se forma cuando la electronegatividad de un átomo A en un enlace covalente A-H es tal que sustrae densidad electrónica y produce la desprotección parcial del protón^[52]. Este enlace donador de protón A-H puede interactuar con un átomo B aceptor, que debe tener pares de electrones libres o electrones polarizables de tipo π con dos o tres átomos, como se muestra en el esquema 9.

Esquema 9. Tipos de enlaces de hidrógeno, a) normal, b) bifurcado y c) trifurcado.

Cuando un enlace donador de protón (A-H) interactúa con dos o tres átomos electrodonadores, estos enlaces reciben el nombre de enlaces de hidrógeno bifurcados o trifurcados^[52]. Energéticamente, los enlaces de hidrógeno fuertes se asemejan a los enlaces covalentes, mientras que los enlaces de hidrógeno débiles se acercan en magnitud a las fuerzas de van der Waals.

Si se considera el aspecto energético de los puentes de hidrógeno como la característica principal para su clasificación, éstos pueden formar tres grupos.^[54] La energía de los enlaces de hidrógeno varía de 58 a 167 kJ mol⁻¹ para enlaces fuertes, de 17 a 57 kJ mol⁻¹ para moderados y de 4 a 16 kJ mol⁻¹ para débiles. Los puentes de hidrógeno son una forma de interacciones interatómicas. Los enlaces de hidrógeno son interacciones débiles con constantes de fuerza de elongación y flexión de un orden de magnitud mucho menor que los enlaces covalentes, además, su efecto puede incrementarse por cooperatividad, es decir, varios enlaces pueden contribuir al anclado de la conformación de las moléculas.

Los enlaces de hidrógeno fuertes están formados por grupos en los cuales hay una deficiencia de densidad electrónica en el grupo portador de hidrógeno, por ejemplo, un protón OH y NH lábil o un exceso de densidad electrónica en el grupo aceptor de hidrógeno, por ejemplo, F⁻, H-O⁻, C-O⁻, P-O⁻, R₂N⁻. A esta categoría también se le conoce como enlace de hidrógeno iónico o asistido por carga.^[55] Los enlaces de hidrógeno fuertes también ocurren cuando la configuración y conformación de una molécula es tal que fuerza a los grupos neutros donador y aceptor a un mayor acercamiento. Las características de los distintos tipos de enlaces de hidrógeno se encuentran agrupadas en la tabla 1.

Tabla 1. Características de enlaces de hidrógeno fuertes, moderados y débiles^[56]

A-H...B		Fuerte	moderado	débil
		covalente principalmente	electrostático principalmente	electrostático
longitud de enlace	H...B (Å)	~ 1.2 - 1.5	~ 1.5 - 2.2	2.2 - 3.2
	A...B (Å)	2.2 - 2.5	2.5 - 3.2	3.2 - 4.0
ángulos de enlace (°)		170 – 180	130 – 170	90 - 130
direccionalidad		fuerte	moderada	débil
energía de enlace KJ mol ⁻¹		58 – 167	17 – 63	< 17

Los enlaces de hidrógeno moderados están formados generalmente por grupos donadores (RO-H, R₂N-H) y aceptores neutros (R₂C=O, NR₃) en los cuales, el átomo portador del hidrógeno tiene una electronegatividad relativamente mayor que la del hidrógeno y los átomos aceptores tienen un par de electrones no compartido.

Los enlaces de hidrógeno débiles se forman cuando el hidrógeno está enlazado de manera covalente a un átomo ligeramente más electronegativo que él, como un C-H, Si-H ó cuando el grupo aceptor en lugar de pares de electrones libres tiene electrones π , tales como C \equiv C ó un anillo aromático. Aunque el flúor es un átomo muy electronegativo, se ha observado que los grupos F-C y F-S son aceptores débiles. Estas interacciones tienen energías y geometrías similares a las de los complejos de van der Waals pero se diferencian claramente de estas últimas por su carácter direccional.

Para definir la geometría de un enlace de hidrógeno es necesario tener en cuenta: la longitud del enlace covalente A-H, la longitud del enlace de hidrógeno H \cdots B y la distancia A \cdots B; estas definen el ángulo del enlace de hidrógeno A-H \cdots B. Sólo en un enlace de hidrógeno fuerte este ángulo es cercano a 180°.

En base a estos antecedentes, en este trabajo se propone el desarrollo de compuestos de coordinación homotrinucleares y heterotrinucleares con propiedades magnéticas significativas, obtenidos a partir de compuestos mononucleares de Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ y Zn²⁺ con el ligante *R,R(-)H₂cpse* y Mn²⁺ y Zn²⁺ con el ligante *S,S(+)*H₂cpse.

Los aminoalcoholes al coordinarse con iones metálicos han mostrado la formación de anillos con diferentes conformaciones, así como los compuestos de coordinación presentan isomería como entidad molecular. Estos antecedentes han motivado este trabajo con el objeto de evaluar la coordinación de éste tipo de ligantes con átomos metálicos paramagnéticos, cuyos estados electrónicos finales pueden favorecer acoplamiento ferro, ferrimagnéticos y antiferromagnéticos a través de ligantes tipo puente e interacciones de superintercambio como consecuencia de las interacciones intermoleculares en la red cristalina.

Cabe resaltar que la caracterización estructural de los compuestos de coordinación es importante para estudiar y plantear un mecanismo por el cual se da el comportamiento magnético, así como el estudio comparativo entre compuestos estructuralmente semejantes obtenidos a partir de ligantes quirales cuya única diferencia es la quiralidad de los átomos en las moléculas el arreglo de los átomos en el espacio, lo cual constituye actualmente un campo muy importante en química de materiales, en donde se combinan dos tipos de propiedades la quiralidad y el magnetismo.

3. Objetivos

Objetivo principal

Sintetizar y caracterizar la estructura y el comportamiento magnético de sistemas mononucleares, homotrinucleares y heterotrinucleares partiendo de las sales de acetato de Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} con los enantiómeros *S,S*(+)H₂cpse y *R,R*(-)H₂cpse.

Objetivos específicos

- Sintetizar los compuestos de coordinación mononucleares, trinucleares y heterotrinucleares a partir de los ligantes *S,S*(+)H₂cpse y *R,R*(-)H₂cpse con las sales de acetatos de Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} .
- Caracterizar los compuestos de coordinación obtenidos por técnicas analíticas y espectroscópicas como: análisis elemental, espectroscopía infrarrojo (IR), espectroscopía de absorción electrónica (UV-Vis-NIR) en estado sólido, momento magnético efectivo (μ_{ef}) y absorción atómica.
- Caracterizar magnéticamente los compuestos obtenidos mediante la espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica y susceptibilidad magnética a temperatura variable.
- Desarrollar el Hamiltoniano fenomenológico de espín para ajustar las curvas de $\chi_M T$ con respecto a la propuesta estructural.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Reactivos y ligantes

Los sales metálicas ($\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (98%), $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99%), $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (97%), $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (98%) y de $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (98%)) y los disolventes (metanol, etanol, acetona) utilizados en este trabajo fueron de grado analítico de marca Aldrich y Merck. Los ligantes N-[2-hidroxi-1(*R*)-metil-2(*R*)-feniletíl]-N-metil-glicina y N-[2-hidroxi-1(*S*)-metil-2(*S*)-feniletíl]-N-metil-glicina fueron sintetizados en el departamento de Química del Cinvestav por el grupo de investigación de la Dra. Rosalinda Contreras y posteriormente purificados por recristalización utilizando una mezcla de metanol-acetona como disolvente.

4.2. Instrumentación

La caracterización de los ligantes y los compuestos de coordinación obtenidos, se llevó a cabo mediante diversas técnicas espectroscópicas y analíticas. Las técnicas analíticas fueron: espectroscopía (IR), espectroscopía de absorción electrónica en estado sólido (UV-Vis-NIR), resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C , análisis elemental, conductividad eléctrica y difracción de rayos-X.

Los espectros en el infrarrojo se obtuvieron en un espectrofotómetro Perkin Elmer FTIR modelo 1605, en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , utilizando pastillas de bromuro de potasio.

Los análisis elementales se realizaron en un equipo en un equipo Fisons Instruments modelo EA1108 (CHNS-O), utilizando el estándar de cistina.

Los espectros de resonancia paramagnética electrónica se llevaron a cabo en un equipo Bruker Elexsys E-500 a una frecuencia de 9.45 GHz (banda X) en estado sólido a temperatura ambiente (298 K), de N_2 líquido y He líquido (4K).

Todos los equipos se encuentran ubicados en la Unidad de Servicios de Apoyo a la investigación (USAI) de la Facultad de Química de la UNAM.

Los espectros electrónicos en estado sólido (empleando la técnica de reflectancia difusa en el intervalo de 40000-4000 cm^{-1}), se obtuvieron en un espectrofotómetro Cary 5E UV-Vis-NIR de Varian.

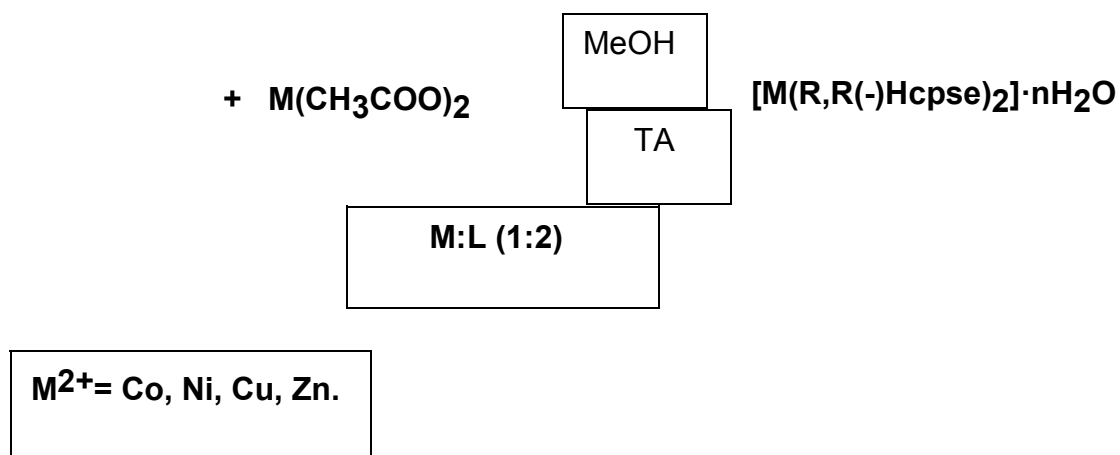
La susceptibilidad magnética de los compuestos se determinó en una balanza Johnson Matthey modelo MSB modelo MK II 13094-3002 a temperatura ambiente, empleando el método de Gouy. Estos dos equipos se encuentran en el laboratorio 211 de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la UNAM.

La susceptibilidad magnética a temperatura variable en un intervalo de 300-4K se midió en un equipo SQUID Bruker B E15 y en un magnetómetro de muestra vibrante, que se encuentra en la Universidad de Barcelona-España.

El análisis por difracción de rayos-X se llevó a cabo en un difractómetro Bruker P4, a temperatura ambiente, con la radiación $\text{Mo-K}\alpha$ ($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$), con condiciones de medición estándar y aplicando una corrección por absorción. Las estructuras se resolvieron por métodos directos. Finalmente, los modelos estructurales incluyendo parámetros de agitación térmica anisotrópica se refinaron por mínimos cuadrados, con los átomos de hidrógeno puestos en posiciones calculadas. En los últimos ciclos de refinamiento, se aplicó un esquema de ponderación a los datos de difracción y se corrigió el efecto de la extinción secundaria mediante una fórmula semi-empírica. Los cálculos y refinamiento de la estructura se realizaron en el programa XSCANS, estos equipos se encuentran en el Departamento de Química del Cinvestav.

4.3. Síntesis de compuestos de coordinación mononucleares

- Método general de síntesis para los compuestos de coordinación mononucleares con el ligante *R,R(-)H₂cpse*.



Esquema 10. Método general de síntesis para los compuestos de coordinación mononucleares.

Los compuestos obtenidos mediante la síntesis anterior se llevaron a cabo con las sales de acetatos: Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} y el ligante N-[2-hidroxi-1(*R*)-metil-2(*R*)-feniletíl]-N-metil-glicina (*R,R(-)H₂cpse*):

[Cu(*R,R(-)Hcpse*)₂]·H₂O (1). Se disolvieron 0.478 g (2.13 mmol) del ligante *R,R(-)H₂cpse* en metanol (10 mL), a esta solución se agregaron 0.215 g de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1.07 mmol) disuelto en metanol (15 mL). La mezcla se dejó 15 minutos en agitación a temperatura ambiente, observando la formación de un precipitado color azul claro, el cual se filtró a vacío y se lavó con agua destilada. Después se recristalizó de una mezcla metanol:agua (1:1) obteniendo cristales en forma de agujas muy delgadas de color azul claro. Análisis elemental encontrado: %C, 55.98; %H, 6.58;

%N, 5.27. Calculado para una fórmula mínima $C_{24}H_{32}CuN_2O_7$: %C, 55.00; %H, 6.16; %N, 5.34. Obteniendo un rendimiento: 77.8%.

[Ni(*R,R*(-)*Hcpse*)₂] (2). Se disolvieron 0.479 g (2.14 mmol) del ligante *R,R*(-)*H₂cpse* en metanol (10 mL), a esta solución se agregaron 0.265 g de $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (1.08 mmol) disueltos en metanol (15 mL). La mezcla se dejó 15 minutos en agitación a temperatura ambiente, observando la formación de un precipitado color azul-violeta claro, el cual se filtró a vacío y se lavó con H_2O destilada. Después éste precipitado se cristalizó de una mezcla metanol:agua (1:1) obteniendo cristales en forma de agujas muy delgadas de color azul-violeta claro. Análisis elemental encontrado: %C, 57.37; %H, 6.68; %N, 5.51. Calculado para una fórmula mínima $C_{24}H_{30}NiN_2O_6$: %C, 57.51; %H, 6.04; %N, 5.58. Obteniendo un rendimiento: 75.6%

[Co(*R,R*(-)*Hcpse*)₂]·2H₂O (3). Se disolvieron 0.477 g (2.13 mmol) del ligante *R,R*(-)*H₂cpse* en metanol (10 mL), a esta solución se agregaron 0.249 g de $Co(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (1.00 mmol) disueltos en metanol (15 mL). La mezcla se dejó 15 minutos en agitación a temperatura ambiente, luego de los cuales no se observó cambios apreciables. Después de 2 semanas se observó la formación de un precipitado color rosa claro, el cual se filtró a vacío y se lavó con agua destilada. De las aguas madres se obtuvo cristales en forma de agujas muy delgadas de color rosa claro. Análisis elemental encontrado: %C, 53.84; %H, 6.78; %N, 5.14. Calculado para una fórmula mínima $C_{24}H_{34}CoN_2O_8$: %C, 53.63; %H, 6.37; %N, 5.21. Obteniendo un rendimiento: 87%.

[Zn(*R,R*(-)*Hcpse*)₂]·2H₂O (4). Se disolvieron 0.478 g (2.13 mmol) del ligante *R,R*(-)*H₂cpse* en metanol (10 mL), a esta solución se agregaron 0.231 g de $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (1.06 mmol) disueltos en metanol (15 mL). La mezcla se dejó 15 minutos en agitación a temperatura ambiente, luego de los cuales no se observó cambios apreciables. Después de 2 días se observó la formación de un precipitado color amarillo claro, el cual se filtró a vacío y se lavó con H_2O destilada. De las aguas madres se obtuvo cristales en forma de placas muy delgadas de color amarillo claro. Análisis elemental

encontrado: %C,56.63; %H, 6.55; %N, 5.27. Calculado para una fórmula mínima: $C_{24}H_{32}N_2O_7$ %C,54.81; %H, 6.13; %N,5.32. Obteniendo un rendimiento:68.5%.

[Mn(*R,R*(-)*Hcpse*)(CH_3COO)]·0.5 CH_3OH (5). Se disolvieron 0.239 g (1.06 mmol) del ligante *R,R*(-)*Hcpse* en metanol (10 mL), a esta solución se agregaron 0.131 g de $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (0.55 mmol) disueltos en metanol (15 mL). La mezcla se dejó 15 minutos en agitación a temperatura ambiente y se observó la formación de un precipitado color gris claro, el cual se filtró a vacío y se lavó con H_2O destilada. Análisis elemental encontrado: %C, 49.43; %H, 5.76; %N, 3.85. Calculado para una fórmula mínima $C_{13}H_{20}MnNO_{16}$. %C, 49.58; %H, 5.73; %N, 3.98. Obteniendo un rendimiento:70.4%.

- **Método de síntesis para los compuestos de coordinación mononucleares, con el ligante *S,S*(+)*Hcpse***

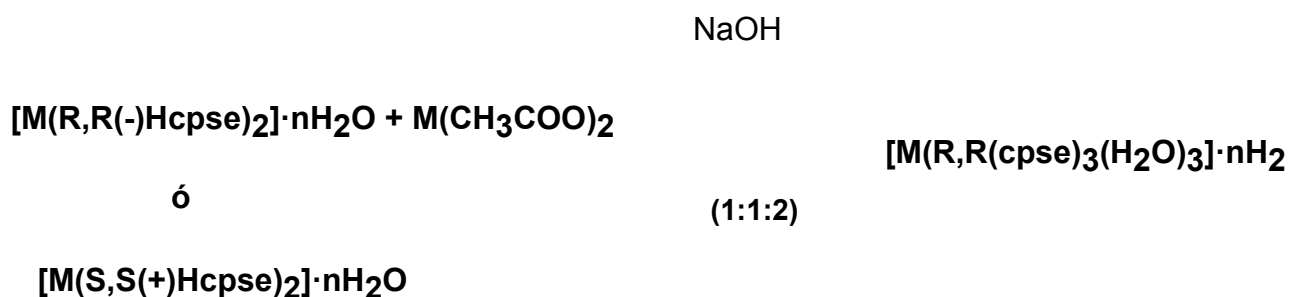
[Zn(*S,S*(+)*Hcpse*)₂]·2 H_2O (6). Se disolvieron 0.235 g (1.065 mmol) del ligante *S,S*(+)*Hcpse* en metanol (10 mL), a esta solución se agregaron 0.117 g de $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (0.5335 mmol) disueltos en metanol (15 mL). La mezcla se dejó 15 minutos en agitación a temperatura ambiente, luego de los cual no se observó cambios apreciables. Después de 2 semanas se observó la formación de un precipitado color blanco claro, el cual se filtró a vacío y se lavó con H_2O destilada. De las aguas madres se obtuvieron cristales en forma de placas muy delgadas de color amarillo claro pero no fueron aptos para difracción de rayos-X- Análisis elemental encontrado: %C, 56.23; %H, 6.54; %N, 5.19. Calculado para una fórmula mínima $C_{24}H_{34}ZnN_2O_6$: %C, 56.30; %H, 6.69; %N, 5.47. Obteniendo un rendimiento: 72.5%.

[Mn(*S,S*(+)*Hcpse*)(CH_3COO)]·0.5 CH_3OH (7). Se disolvieron 0.251 g (1.13 mmol) del ligante *S,S*(+)*Hcpse* en metanol (10 mL), a esta solución se agregaron 0.138 g de

$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.56 mmol) disueltos en metanol (15 mL). La mezcla se dejó 15 minutos en agitación a temperatura ambiente y se observó la formación de un precipitado color gris claro, el cual se filtró a vacío y se lavó con H_2O destilada. Análisis elemental encontrado: %C, 49.82; %H, 5.85; %N, 4.02. Calculado para una fórmula mínima $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{MnNO}_{16}$. %C, 49.58; %H, 5.73; %N, 3.98. Obteniendo un rendimiento: 76.7%.

4.4. Síntesis de compuestos de coordinación homotrinucleares

- Método general de síntesis para los compuestos de coordinación homotrinucleares con el ligante $R,R(-)\text{H}_2\text{cpse}$



$\text{M}^{2+} = \text{Co}, \text{Cu}$

Esquema 11. Síntesis de compuestos homotrinucleares Cu^{2+} y Co^{2+} .

Los compuestos obtenidos mediante la síntesis anterior se sintetizaron a partir de los compuestos mononucleares y un equivalente del acetato correspondiente en relación (1:1); utilizando 2 equivalentes de NaOH para inducir la desprotonación del grupo alcohol coordinado. Es así como los compuestos homonucleares sintetizados fueron con Cu^{2+} y Co^{2+} en el caso del ligando N-[2-hidroxi-1(*R*)-metil-2(*R*)-feniletíl]-N-metil-glicina (*R,R*(-) H_2cpse) y con Co^{2+} para el otro isómero (*S,S*(+) H_2cpse). Cabe resaltar que éste procedimiento se llevó a cabo con base a la síntesis reportada para el compuesto: $[\text{Cu}(\text{S,S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 8.5\text{H}_2\text{O}$.

$[\text{Cu}_3(\text{R,R}(-)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (8). Se disolvieron 0.333 g (0.75 mmol) de $[\text{Cu}(\text{R,R}(-)\text{Hcpse})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en metanol (10 mL), a esta solución se agregaron 0.131 g de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.75 mmol) disuelto en metanol (15 mL). La mezcla se dejó 15 minutos en agitación a temperatura ambiente. A continuación se adicionaron 2 equivalentes de NaOH sólido, hasta alcanzar un pH de 9.0, por lo cual la coloración cambió a azul oscuro y no se observó precipitación. Se dejó en refrigeración en un sistema MeOH:H₂O (1:1) por tres semanas a 5°C luego de lo cual se obtuvo cristales en forma de rombos de color azul oscuro. Estos se filtraron y se recolectaron para la difracción de rayos-X. Análisis elemental encontrado: %C, 40.89; %H, 5.54; %N, 4.14. Calculado para una fórmula mínima $\text{C}_{36}\text{H}_{70}\text{Cu}_3\text{N}_3\text{O}_{29}$: %C, 40.70; %H, 6.40; %N, 3.90. Obteniendo un rendimiento: 84.8%.

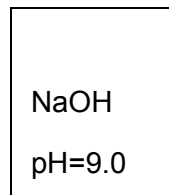
$[\text{Co}_3(\text{R,R}(-)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (9). Se disolvieron 0.080 g (0.15 mmol) de $[\text{Co}(\text{R,R}(-)\text{Hcpse})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en metanol (10 mL), a esta solución se agregaron 0.039 g de $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.15 mmol) disueltos en metanol (15 mL). La mezcla se dejó 15 minutos en agitación a temperatura ambiente. Después se adicionaron 0.197 mmol de NaOH sólido hasta alcanzar un pH de 9.0, la coloración cambió de rosa a verde oscuro y no se observó precipitación. Se dejó en refrigeración en un sistema MeOH:H₂O (1:1) y después de una semana se obtuvo un precipitado de color verde oscuro. Análisis elemental encontrado: %C, 40.89; %H, 5.54; %N, 4.14. Calculado para una fórmula

mínima $C_{36}H_{54}Co_3N_3O_{21}$: %C, 40.96; %H, 5.15; %N, 3.98. Obteniendo un rendimiento: 68.5%

[Co₃(S,S(+))cpse₃(H₂O)₃]·7H₂O (10). Se disolvieron 0.101 g (0.18 mmol) de [Co(S,S-Hcpse)₂]₂·2H₂O en metanol (10 mL), a esta solución se agregaron 0.047 g de Co(CH₃COO)₂·2H₂O (0.18 mmol) disueltos en metanol (15 mL). La mezcla se dejó 15 minutos en agitación a temperatura ambiente. Después se adicionaron 2 mmol de NaOH sólido hasta alcanzar un pH de 9.0 por lo cual la coloración cambió de rosa claro a verde oscuro y no se observó precipitación. Se dejó en refrigeración en un sistema MeOH:H₂O(1:1) y se obtuvo un precipitado de color verde oscuro a las 3 semanas. Análisis elemental encontrado: %C, 42.90; %H, 6.63; %N, 3.25. Calculado para una fórmula mínima $C_{36}H_{54}Co_3N_3O_{21}$: %C, 42.36; %H, 6.41; %N, 4.11. Obteniendo un rendimiento: 56.7%.

4.5. Compuestos de coordinación heterotrinucleares

- **Método general de síntesis para los compuestos de coordinación heterotrinucleares con el ligante S,S(+))H₂cpse**



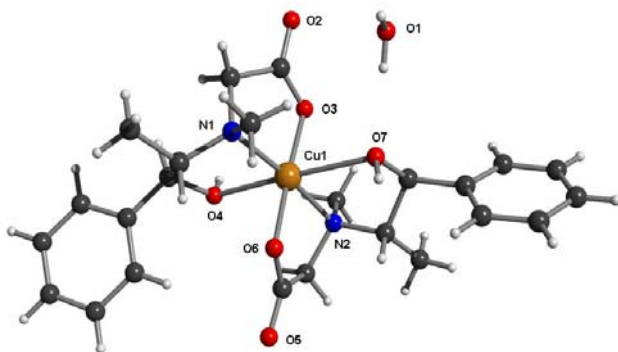
+ M/MeOH

 $[\text{Cu}_2\text{M}]$ $(\text{S,S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3$

]

 $\text{MCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{Co}$ y

Ni



Esquema 12. Síntesis de compuestos heterotrínucleares.

Los compuestos sintetizados bajo la síntesis anterior son los siguientes:

$[\text{Cu}_2\text{Co}(\text{S,S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (11). Se disolvieron 0.238 g (1 mmol) de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en metanol (10 mL), a esta solución se agregaron 0.502 g de $[\text{Cu}(\text{S,S}(+)\text{Hcpse})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1 mmol) disueltos en metanol (15 mL). La mezcla se dejó 15 minutos en agitación a temperatura ambiente. Después se adicionaron 0.0800 g (2 mmol) de NaOH sólido, hasta alcanzar un pH de 9.0, la coloración cambió de azul-violeta a gris oscuro y no se observó la formación de precipitación. Se dejó en refrigeración en un sistema MeOH:H₂O(1:1) y lo que se obtuvo fue un precipitado de color gris verdoso a la semana. Análisis elemental encontrado: %C, 47.63; %H, 6.36; %N, 4.43. Calculado para una fórmula mínima $\text{C}_{36}\text{H}_{62}\text{Cu}_2\text{CoN}_3\text{O}_{16}$: %C, 46.45; %H, 6.71; %N, 4.52. De

acuerdo a los datos de absorción atómica hay una relación 2:1 de Cu:Co (13.4598% - 8.1445 %). Obteniendo un rendimiento 47.8%.

[Cu₂Ni(S,S(+))cpse)₃(H₂O)₃]₂·9H₂O(12). Se disolvieron 0.245 g (1 mmol) de NiCl₂·6H₂O en metanol (10 mL), a esta solución se agregaron 0.502 g de [Cu(S,S(+))Hcpse)₂]₂·2H₂O (1 mmol) disueltos en metanol (15 mL). La mezcla se dejó 15 minutos en agitación a temperatura ambiente. Después se adicionaron 0.080 g (2 mmol) de NaOH sólido, hasta alcanzar un pH de 9.0, la coloración de la solución cambió de verde esmeralda a verde pastel y no se observó precipitación. Se dejó en refrigeración en un sistema MeOH:H₂O(1:1) y se obtuvo un precipitado de color verde pastel a los tres días posteriores. Análisis elemental encontrado: %C, 38.21; %H, 4.76; %N, 3.38. Calculado para una fórmula mínima C₃₆H₆₀Cu₂NiN₃O₂₄: %C, 39.2; %H, 5.37; %N, 3.88. De acuerdo a los datos de absorción atómica hay una relación 2:1 de Cu:Ni (15.6278% - 8.7689 %) Obteniendo un rendimiento: 58.5%

5. CARACTERIZACIÓN DE LOS LIGANTES

5.1. Caracterización de los ligantes (N-[2-hidroxi-1(R)-metil-2(R)-feniletil]-N-metil glicina y (N- [2-hidroxi-1(S)-metil-2(S)-feniletil]-N-metil glicina

La síntesis que se llevó a cabo para estos ligantes está reportada en el capítulo de antecedentes.[25]

Estos son polvos de color amarillo claro, cuyos puntos de fusión son 132-133°C para el isómero *R,R*(-) H_2cpse y 131-132 °C para el isómero *S,S*(+) H_2cpse .

Fueron recristalizados en una mezcla de acetona:H₂O en proporción 1:1 durante una semana. Los cristales son en forma de agujas de color blanco; desafortunadamente no fueron aptos para difracción de rayos-X.

Presentan solubilidad en disolventes polares como H₂O, MeOH, EtOH e insolubilidad en solventes no polares como eter, hexano, ciclohexano.

Las fórmulas mínimas propuestas (C₁₂H₁₇O₃N) corresponden a un peso molecular de 223.12 g/mol de acuerdo a los resultados del análisis elemental.

Tabla 2. Análisis elemental de los ligantes *R,R*(-) H_2cpse y *S,S*(+) H_2cpse .

Compuesto	Teórico /Experimental		
	%C	%H	%N
<i>R,R</i> (-) H_2cpse	62.32/64.55	7.40/7.67	6.05/6.27
<i>S,S</i> (+) H_2cpse	62.32/64.60	7.40/7.68	6.05/6.32

Los ligantes se caracterizaron mediante resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C , espectroscopía IR y UV-Vis-NIR utilizando la técnica de reflectancia difusa en estado sólido. Dichos resultados son discutidos a continuación.

- **Caracterización por espectroscopía IR**

Las bandas características de vibración de estos aminoalcoholes indican los grupos funcionales presentes, como es el caso de la banda ancha $\nu(-\text{OH})_{\text{st}}$ en 3063 cm^{-1} que corresponde a la vibración simétrica del grupo funcional alcohol. Son importantes las bandas [$\nu_{\text{as}}(\text{COOH})_{\text{st}}$ y $\nu_{\text{s}}(\text{COOH})_{\text{st}}$] del carboxilato que indican el modo de coordinación del ligante al metal. (Figura 12)

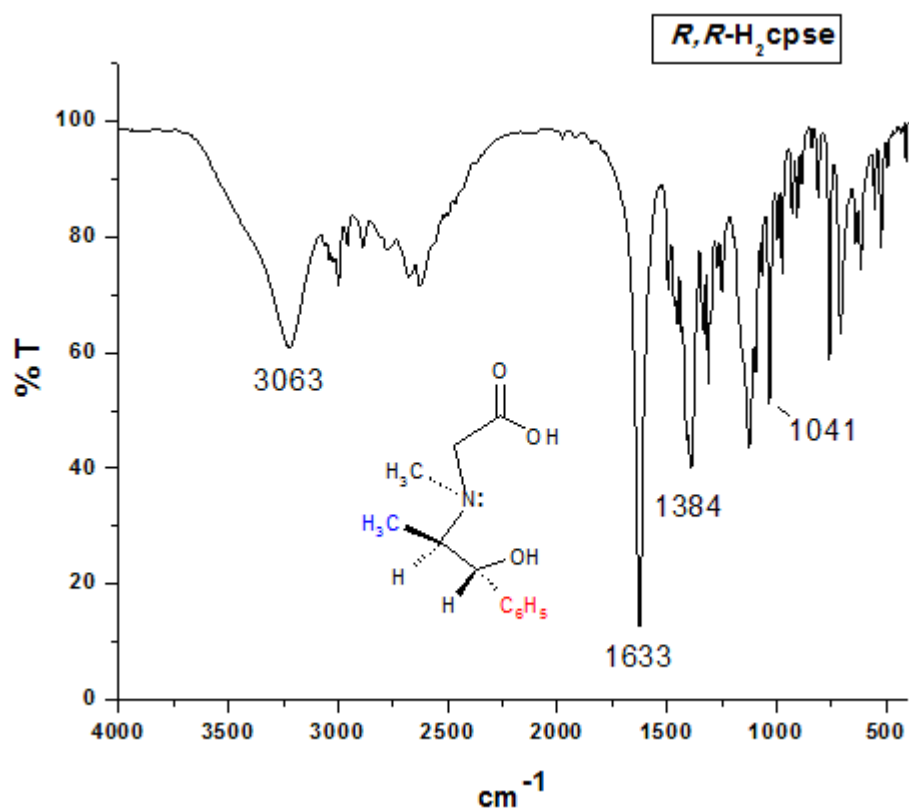


Figura 12. Espectro en la región IR del ligante *R,R*(-) H_2cpse .

La asignación de estas bandas se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Asignación de las bandas de absorción en el espectro IR para el ligante *R,R(-)H₂cpse* y *S,S(+)*H₂cpse

Tipo de vibración	Frecuencia (cm ⁻¹)	
	<i>R,R-H₂cpse</i>	<i>S,S-H₂cpse</i>
$\nu(-OH)_{st}$	3063	3063
$\nu(CH)_{st}$ aromático	2998	2995
$\nu_{as}(-COO^-)_{st}$	1633	1638
$\nu_s(-COO^-)_{st}$	1384	1385
$\nu(C-OH)_{st}$	1041	1042

- **Caracterización de UV-Vis-NIR por reflectancia difusa**

El espectro UV-Vis-NIR obtenido por la técnica de reflectancia difusa en estado sólido, presenta una sola señal correspondiente a transiciones en el ligante del tipo $^*\pi \leftarrow \pi$ debido al anillo aromático y al grupo carboxilo. No hay transiciones en la región por debajo de 20000 cm⁻¹, lo cual es importante porque en ésta región los compuestos de coordinación muestran transiciones tipo d-d y de transferencia de carga del M-L y L-M.

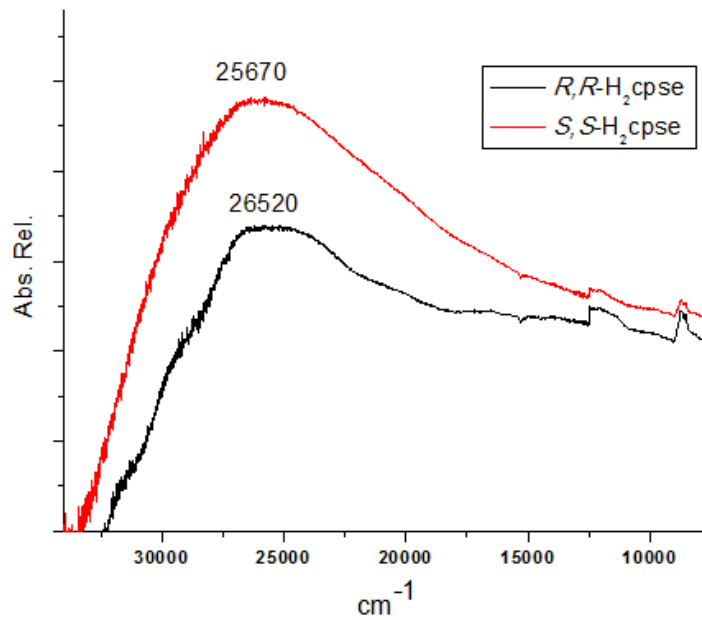


Figura 13. Espectro UV-Vis-NIR de los ligantes $R,R(-)H_2cpse$ y $S,S(-)H_2cpse$.

- Caracterización por resonancia magnética nuclear

La RMN de ^1H y ^{13}C para estos ligantes aminoalcohol-glicinas, se asigna de acuerdo a la literatura [42,43], y con la siguiente numeración de los átomos de carbono. (Figura 14)

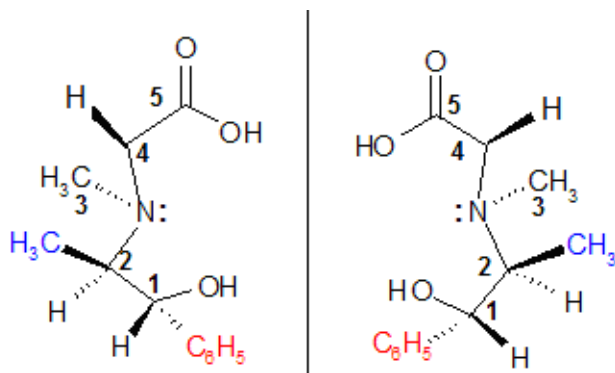


Figura 14. Numeración de los átomos de carbono para los ligantes $S,S(+)$ H_2cpse y $R,R(-)$ H_2cpse

En la siguientes tablas (4 y 5) se presentan los datos de RMN de 1H y ^{13}C de los ligantes, los desplazamientos químicos están dados en ppm y el disolvente usado fue $DMSO-d_6$.

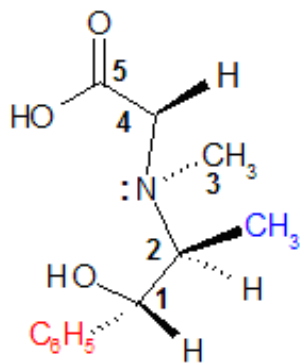


Tabla 4. Datos de RMN de 1H para los ligantes $S,S(+)$ H_2cpse y $R,R(-)$ H_2cpse .

Ligante	H ₁	H ₂	H ₃	H ₄	H ₆	fenilo
S,S(+)H ₂ cps e	4.54(d)	3.34(m)	2.64(s)	H _a 3.45 H _b 3.25 J=17 Hz	0.84(d) J=6 Hz	7.36(m))
R,R(-)H ₂ cps e	4.55(d)	3.38(m)	2.66(s)	H _a 3.47 H _b 3.31 J=15 Hz	0.85(d) J=6 Hz	7.27(m))

Tabla 5. Datos de RMN de ¹³C para los ligantes S,S(+)H₂cpse y R,R(-)H₂cpse

Ligante	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	fenilo
S,S(+)H ₂ cps e	72.32	64.98	39.50	55.97	167.61	9.40	i=141.6 m=128. 3 p=127.9 o=127.4
R,R(-)H ₂ cps e	73.04	65.84	40.58	56.76	168.32	10.32	i=142.8 m=129. 1 p=128.8 o=128.2

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LA ESTRUCTURA DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN

Los compuestos sintetizados se encuentran resumidos en la siguiente tabla.

Tabla 6. Compuestos de coordinación

$[\text{Cu}(\text{R},\text{R}(-)\text{Hcpse})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1)
$[\text{Ni}(\text{R},\text{R}(-)\text{Hcpse})_2]$ (2)
$[\text{Co}(\text{R},\text{R}(-)\text{Hcpse})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3)
$[\text{Zn}(\text{R},\text{R}(-)\text{Hcpse})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4)
$[\text{Mn}(\text{R},\text{R}(\text{Hcpse})(\text{CH}_3\text{COO}))] \cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH}$ (5)
$[\text{Zn}(\text{S},\text{S}(+)\text{Hcpse})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (6)
$[\text{Mn}(\text{S},\text{S}(+)\text{Hcpse})(\text{CH}_3\text{COO})] \cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH}$ (7)
$[\text{Cu}_3(\text{R},\text{R}(-)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (8)
$[\text{Co}_3(\text{R},\text{R}(-)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (9)
$[\text{Co}_3(\text{S},\text{S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (10)
$[\text{Cu}_2\text{Co}(\text{R},\text{R}(-)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (11)
$[\text{Cu}_2\text{Co}(\text{R},\text{R}(-)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (12)

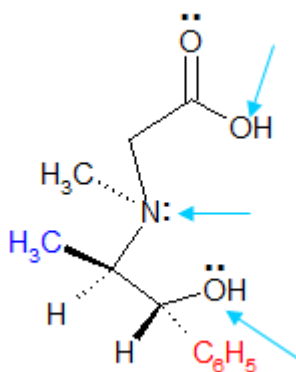
A continuación se realizará la caracterización para cada uno de los compuestos.

6.1. Caracterización de los compuestos mononucleares de *R,R*(-) H_2cpse con acetatos de Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} y compuesto de coordinación de *S,S*(+) H_2cpse con acetato de Zn^{2+}

A continuación se discutirá para cada uno de los compuestos obtenidos: forma de coordinación del ligante al centro metálico, geometría del ión metálico, momento magnético efectivo, y en caso de obtener cristales aptos para difracción la estructura de difracción de rayos-X.

- **Sítios de coordinación del ligante al centro metálico**

Los ligantes utilizados presentan tres posibles sitios de coordinación: a través de los pares de electrones libres de los oxígenos del grupo alcohol y carboxilato, y del nitrógeno.



Esquema 9. Sitios de coordinación del ligante al centro metálico.

En el caso del grupo carboxilato las bandas que mostraron la coordinación al centro metálico fueron: $\nu_{\text{as}}(-\text{COOH})_{\text{st}}$ en 1633 y 1638 cm^{-1} y $\nu_{\text{s}}(-\text{COOH})_{\text{st}}$ en 1384 y 1385 cm^{-1} para $R,R(-)\text{H}_2\text{cpse}$ y $S,S(+)\text{H}_2\text{cpse}$ respectivamente. De acuerdo a los modos de coordinación de éste grupo en base a la diferencia entre los valores de $\nu_{\text{as}}(-\text{COO}^-)_{\text{st}}$ y $\nu_{\text{s}}(-\text{COO}^-)_{\text{st}}$, que se define como $\Delta\nu$; se propone tres formas de coordinación: monodentado, bidentado y puente mostradas en el esquema **10**.

Monodentado **Bidentado** **Puente**

Esquema 10. Posibles formas de coordinación del grupo carboxilo en los ligantes R,R(-)H₂cpse y S,S(+)-H₂cpse al centro metálico.

De acuerdo a la literatura^[50] el intervalo los valores de $\Delta\nu$ se presentan en la tabla 7.

Tabla 7. Ejemplos de valores de $\Delta\nu$ en la región de IR reportados en la literatura para el grupo carboxilato en compuestos de coordinación.^[50,51]

Compuesto	$\Delta\nu$ (cm^{-1})	Estructura
Rh(ac)(CO)(PPh ₃) ₂	228	Monodentado
Ru(ac) ₂ (CO) ₂ (PPh ₃) ₂	298	Monodentado
RuCl(ac)(CO)(PPh ₃) ₂	42	Bidentado
RuH(ac)(PPh ₃) ₂	77	Bidentado
[Pd(ac) ₂ (PPh ₃)] ₂	315 169	Monodentado Puente
Rh ₂ (ac) ₂ (CO) ₃ (PPh ₂)	140	Puente

A partir de estos datos se puede deducir que la forma de coordinación del grupo carboxilato al centro metálico para los compuestos mononucleares obtenidos en éste trabajo es monodentada, lo cual se muestra en la tabla 8.

Tabla 8. Valores de $\Delta\nu[\nu_{as}(\text{COO}^-) - \nu_s(\text{-COO}^-)]$ en los compuestos de coordinación mononucleares.

Compuesto de coordinación	$\nu_{as}(\text{COO}^-)$ (cm^{-1})	$\nu_s(\text{-COO}^-)$ (cm^{-1})	$\Delta\nu$ (cm^{-1})
[Cu(R,R(-)Hcpse) ₂] \cdot H ₂ O (1)	1623	1379	244
[Ni(R,R(-)Hcpse) ₂] (2)	1603	1408	195
[Co(R,R(-)Hcpse) ₂] \cdot 2H ₂ O (3)	1591	1408	183
[Zn(R,R(-)Hcpse) ₂] \cdot 2H ₂ O (4)	1611	1393	218
[Zn(S,S(+))Hcpse) ₂] \cdot 2H ₂ O (6)	1612	1392	220

En el caso del grupo alcohol en la banda característica $\nu(\text{C-OH})_{st}$ se observa un desplazamiento del compuesto de coordinación con respecto al ligante (1049 cm^{-1}) lo cual confirma la coordinación a través de éste oxígeno. Para todos los compuestos el comportamiento es similar como se muestra en la tabla 9.

Tabla 9. Desplazamiento de la banda $\nu(\text{C-OH})_{st}$ en la región de IR para los compuestos de coordinación mononucleares

	Compuesto de coordinación $\nu(\text{C-OH})_{st}$ (cm^{-1})	Ligante $\nu(\text{C-OH})_{st}$ (cm^{-1})
[Cu(R,R(-)Hcpse) ₂] \cdot H ₂ O (1)	1038	1041

[Ni(<i>R,R</i> (-) <i>Hcpse</i>) ₂] (2)	1023	1041
[Co(<i>R,R</i> (-) <i>Hcpse</i>) ₂]·2H ₂ O (3)	1021	1041
[Zn(<i>R,R</i> (-) <i>Hcpse</i>) ₂]·2H ₂ O (4)	1026	1041
[Zn(<i>S,S</i> (-) <i>Hcpse</i>) ₂]·2H ₂ O (6)	1023	1042

- **Geometría del ión metálico en los compuestos de coordinación con los acetatos de Ni²⁺, Co²⁺, Cu²⁺ y Zn²⁺.**

La técnica espectroscópica utilizada para determinar la geometría del ion metálico en los compuestos obtenidos fue UV-Vis-NIR, mediante el método de reflectancia difusa en estado sólido. A continuación se hará la discusión para cada compuesto.

[Cu(*R,R*(-)*Hcpse*)₂]·H₂O(1)

a. El espectro electrónico de UV-Vis-NIR del compuesto [Cu(*R,R*(-)*Hcpse*)₂]·H₂O presenta dos bandas, la primera a mayor energía centrada en 32000 cm⁻¹ aproximadamente, que corresponde a una transferencia de carga. Otra banda a menor energía en 16181 cm⁻¹ es la única transición esperada para el ion Cu²⁺ d⁹ con geometría octaédrica. En ésta banda existe un desdoblamiento que es consecuencia de la asimetría en la molécula y es atribuido al efecto de Jahn Teller. La distorsión tetragonal desdobla los términos (fundamental y excitado) en dos nuevos términos. Por consiguiente desde el término fundamental ²B_{1g} habrá al menos dos transiciones a los términos ²B_{2g} y ²E_g lo que se observa como un hombro de la banda original ²T_{2g} ← ²E_g.^[52]

El momento magnético efectivo obtenido experimentalmente para el compuesto [Cu(*R,R*(-)*Hcpse*)₂]·2H₂O(**1**) es de μ_{ef} = 2.1 MB (Ver anexos) lo cual corresponde a un electrón desapareado y es característico para un Cu²⁺ con configuración electrónica d⁹.

En la gráfica 10 se muestran los espectros homólogos de reflectancia difusa de los dos compuestos de coordinación obtenidos a partir del acetato de cobre(II) y la pareja de isómeros, esto sugiere que presentan la misma geometría. Se propone entonces que el ambiente del Cu^{2+} para éste compuesto es octaédrico distorsionado; tal como se observó en la estructura de difracción de rayos-X para el compuesto $[\text{Cu}(\text{S},\text{S}(+)\text{Hcpse})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtenido con anterioridad en donde los átomos coordinados en la posición axial se encuentran a mayor distancia que los átomos coordinados en el plano ecuatorial. [9]

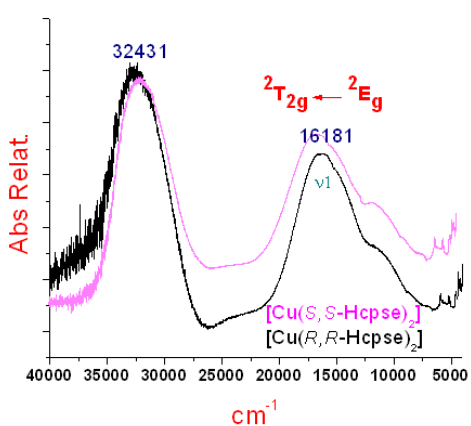


Figura 10. a) Espectro electrónico UV-Vis-NIR de $[\text{Cu}(\text{R},\text{R}(-)\text{Hcpse})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ comparado con el compuesto $[\text{Cu}(\text{S},\text{S}(+)\text{Hcpse})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y b) Desdoblamiento de campo cristalino para un Cu^{2+} con geometría octaédrica y distorsión de Jahn Teller

b. El espectro de RPE (resonancia paramagnética electrónica) muestra que se trata de un Cu^{2+} con un valor de $g=2.06679$ que corresponde a un electrón desapareado. Así mismo, se observa en el campo de 2800-3200 G un acoplamiento hiperfino en donde el electrón desapareado del átomo de Cu^{2+} interactúa con su correspondiente espín nuclear. Dicho comportamiento desdobra la señal en un cuartete con $2I+1$ donde $I=3/2$ es el espín nuclear del Cu^{2+} y sus constantes de acoplamiento son: $A_{\parallel}=164 \text{ cm}^{-1}$ y $A_{\perp}=160 \text{ cm}^{-1}$.

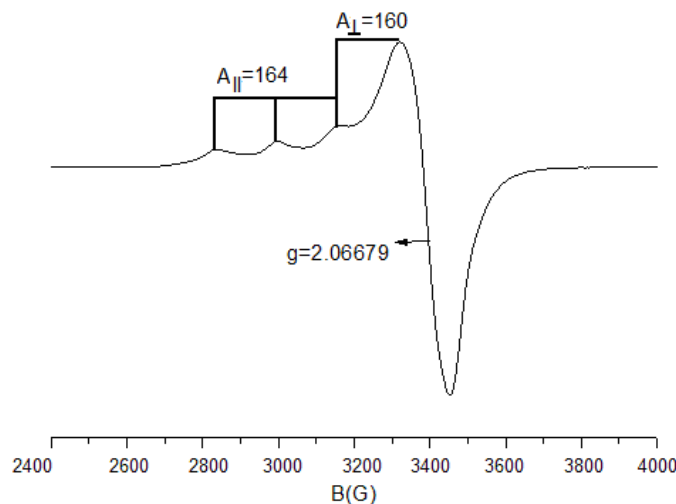


Figura 11. Espectro de RPE de $[Cu(R,R(-)hcpse)_2] \cdot H_2O$

$[Ni(R,R(-)Hcpse)_2](2)$

a. El Ni^{2+} tiene una configuración electrónica d^8 , y en su espectro electrónico se observan tres transiciones permitidas para un compuesto con geometría octaédrica; éstas son: [52]

$$\nu_1 = {}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$$

$$\nu_2 = {}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$$

$$\nu_3 = {}^3T_{2g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}$$

En la figura 12 se muestra el comportamiento electrónico de los dos isómeros y es de notar que el valor de la primera transición coincide con el valor de $10Dq$ concluyendo que

prácticamente es el mismo valor para ambos compuestos, lo que indica la alta similitud de ambos. Como se mencionó en el capítulo de antecedentes la estructura de difracción de rayos-X de $[\text{Ni}(\text{S},\text{S}(+)\text{Hcpse})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ presenta geometría octaédrica; por lo que se propone que tienen la misma geometría.

El momento magnético efectivo es de 3.24 MB lo cual corresponde a dos electrones desapareados que es el valor esperado para un Ni^{2+} con configuración d^8 .

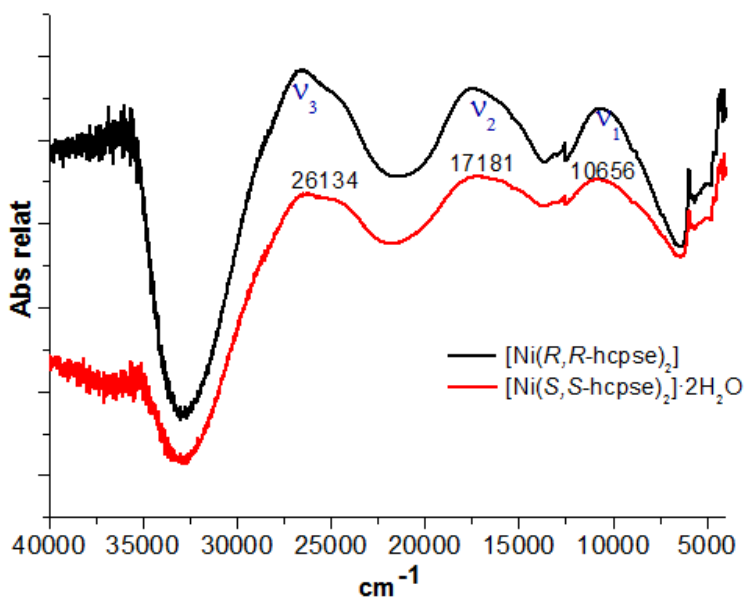


Figura 12. Espectro electrónico UV-Vis-NIR de $[\text{Ni}(\text{R},\text{R}(-)\text{Hcpse})_2]$

b. El espectro de RPE para éste compuesto no se llevó a cabo ya que el tiempo de relajación del Ni^{2+} es alto y no se puede alcanzar sino a temperaturas bajas.

$[Co(R,R(-)Hcpse)_2] \cdot 2H_2O(3)$

a. El Co^{2+} tiene una configuración electrónica d^7 , por lo tanto presenta tres transiciones electrónicas en el espectro electrónico, como se aprecia en la figura 13.[52] Estas son:

$$\nu_1 = {}^4T_{2g}(F) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)$$

$$\nu_2 = {}^4A_{2g}(F) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)$$

$$\nu_3 = {}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)$$

Estas bandas en UV-Vis-NIR del compuesto de $[Co(R,R(-)Hcpse)_2] \cdot 2H_2O$ son las esperadas para un Co^{2+} con geometría octaédrica.

El momento magnético efectivo es de 4.68 MB lo cual es esperado para tres electrones desapareados, para un Co^{2+} de espín alto con configuración d^7 .

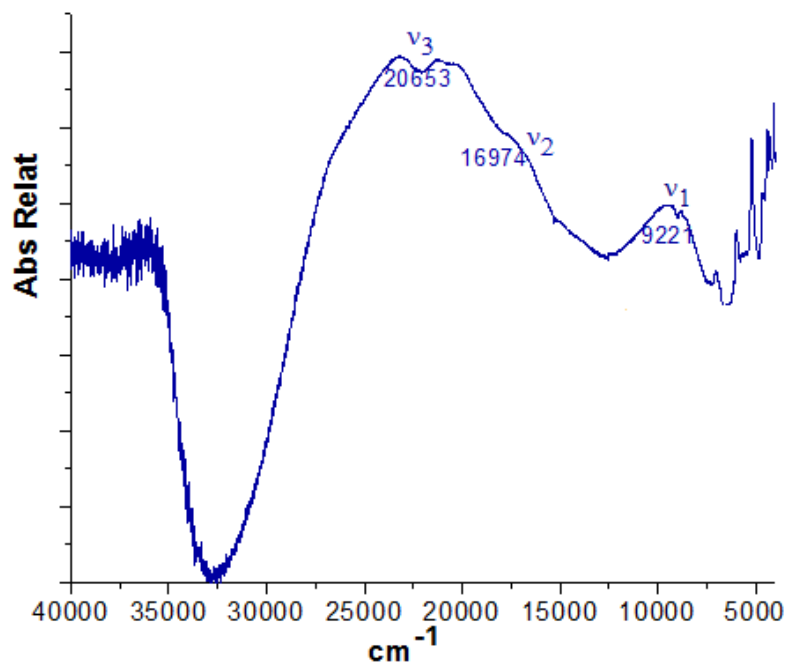


Figura 13. Espectro electrónico UV-Vis-NIR de $[\text{Co}(\text{R,R-Hcpse})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

b. Para caracterizar el centro magnético de Co^{2+} del compuesto mononuclear; no se tomaron espectros de RPE a temperatura ambiente; ya que, no es observable ninguna señal como consecuencia del tiempo rápido de relajación de espín del Co^{2+} en configuración espín alto.

$[\text{Zn}(\text{R,R(-)Hcpse})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4) y $[\text{Zn}(\text{S,S(+)}\text{Hcpse})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (6)

$[Zn(S,S(+))Hcpse)_2] \cdot 2H_2O(6)$

a. El ión metálico Zn^{2+} tiene una configuración d^{10} , por lo tanto no presenta transiciones electrónicas en su espectro de UV-Vis-NIR. Así mismo, el momento magnético efectivo calculado es de 0 MB lo cual corresponde a compuestos diamagnéticos con todos los electrones apareados.

b. Estructura de difracción de rayos-X del compuesto $[Zn(S,S(+))Hcpse)_2] \cdot 2H_2O$.

Los cristales obtenidos para este compuesto fueron aptos para difracción de rayos-X. Como se observa en la figura 14 el Zn^{2+} presenta geometría octaédrica distorsionada, en donde dos moléculas de ligante se encuentran coordinadas a través de los oxígenos de los grupos carboxilato y alcohol, así como por el par de electrones libre del nitrógeno como en los casos anteriores. El grupo alcohol no pierde su protón lo cual se convierte en un posible centro de coordinación por la pérdida de ese protón para síntesis de compuestos con mayor nuclearidad. Es importante mencionar que a diferencia de las estructuras de difracción resueltas con anterioridad para compuestos mononucleares de Co^{2+} , Ni^{2+} y Cu^{2+} obtenidos con el ligante $S,S(+))H_2cpse$, el compuesto de $[Zn(S,S(+))Hcpse)_2] \cdot 2H_2O$ presenta isomería *mer-cis-cis-trans* y no *fac-todo trans* como en los casos anteriores. La estructura de difracción se muestra en la figura 15.

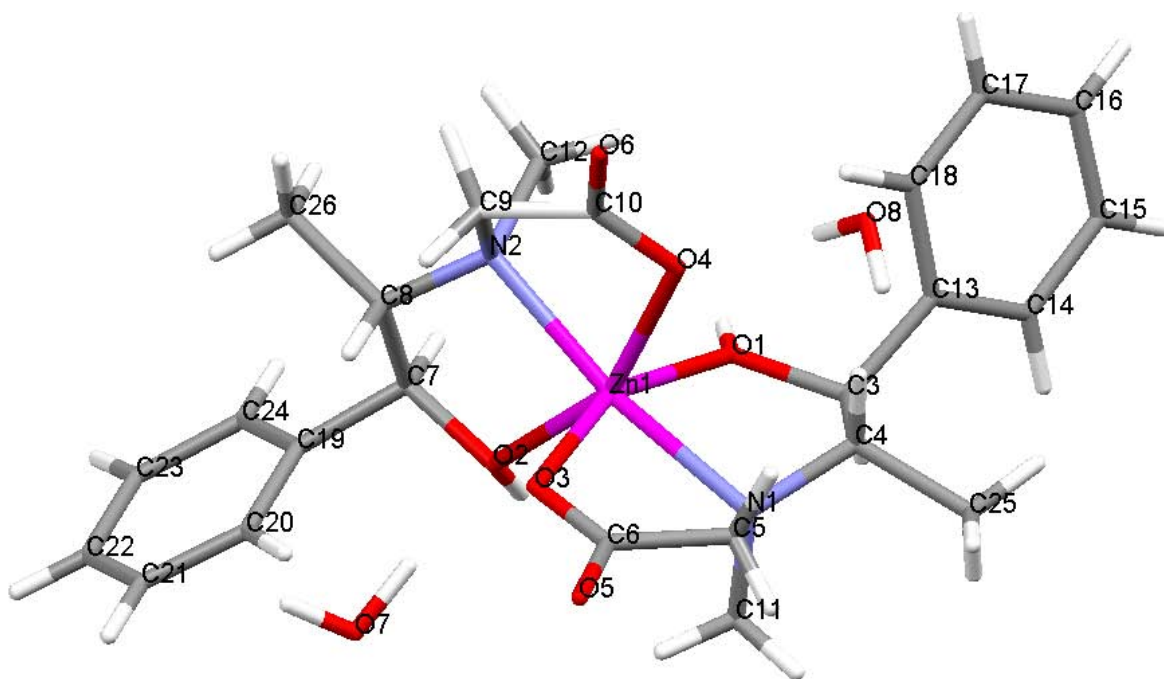


Figura 15. Estructura de difracción de rayos-X del compuesto $[Zn(S,S(+))Hcpse]_2 \cdot 2H_2O$

Las distancias de enlace y los ángulos relevantes se presentan en la tabla 10 y 11 en donde se observa que la geometría octaédrica está distorsionada.

Tabla 10. Distancias de enlace entre el centro metálico Zn^{2+} y los átomos de enlace del compuesto $[Zn(S,S(+))Hcpse]_2 \cdot 2H_2O$.

Átomos en los que se considera la distancia	Distancia Å
Zn-N1	2.146(2)

Zn-N2	2.166(3)
Zn-O1	2.089(4)
Zn-O2	2.147(2)
Zn-O3	2.055(2)
Zn-O4	2.167(3)

Tabla 11. Ángulos seleccionados del átomo de Zn^{2+} en el compuesto $[Zn(S,S(+))Hcpse)_2] \cdot 2H_2O$.

Átomos en los que se consideran los ángulos	Ángulo
O4-Zn-N1	78.05°(2)
N2-Zn-O4	76.78°(2)
O3-Zn-N1	89.65°(3)
O3-Zn-N2	101.18°(4)
O1-Zn-N1	101.98°(2)
N2-Zn-O2	131.91°(2)
N2-Zn-N1	132.70°(4)
O2-Zn-N1	79.52°(2)
O4-Zn-O1	94.74°(2)
O1-Zn-O3	156.81°(2)
O2-Zn-O3	92.25°(2)
O2-Zn-O4	157.55°(3)

La distorsión se observa en los ángulos formados alrededor del centro metálico, ya que para una geometría octaédrica perfecta se esperaría que los ángulos fueran de 90° entre los átomos coordinados ecuatorialmente y 180° entre los átomos coordinados axialmente; esto se debe a que la distorsión en la isomería de tipo *mer* es más que en la isomería *fac*.

Al crecer la estructura por medio de interacciones de puentes de hidrógeno, se observa un arreglo alternado de las moléculas de agua (Figura 16) en forma de canal y adicionalmente el arreglo supramolecular formado por compuestos de coordinación. (Figura 17)

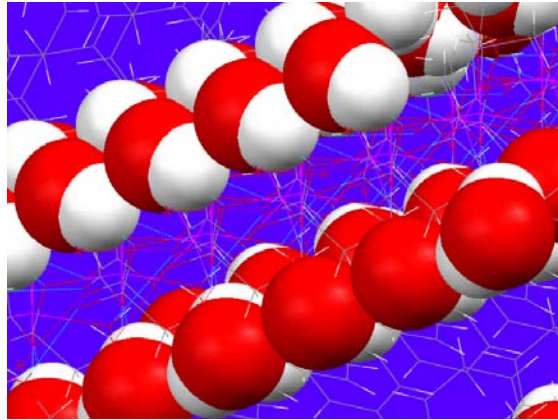


Figura 16. Canal de H_2O generado en la red cristalina por interacciones de puente de hidrógeno para el compuesto $[Zn(S,S(+))Hcpse)_2] \cdot 2H_2O$

Las distancias de las interacciones intermoleculares debidas a puentes de hidrógeno son denominadas como fuertes ya que su valor es menor a la suma de los radios de Van der Waals covalentes como se muestran en la figura 18.

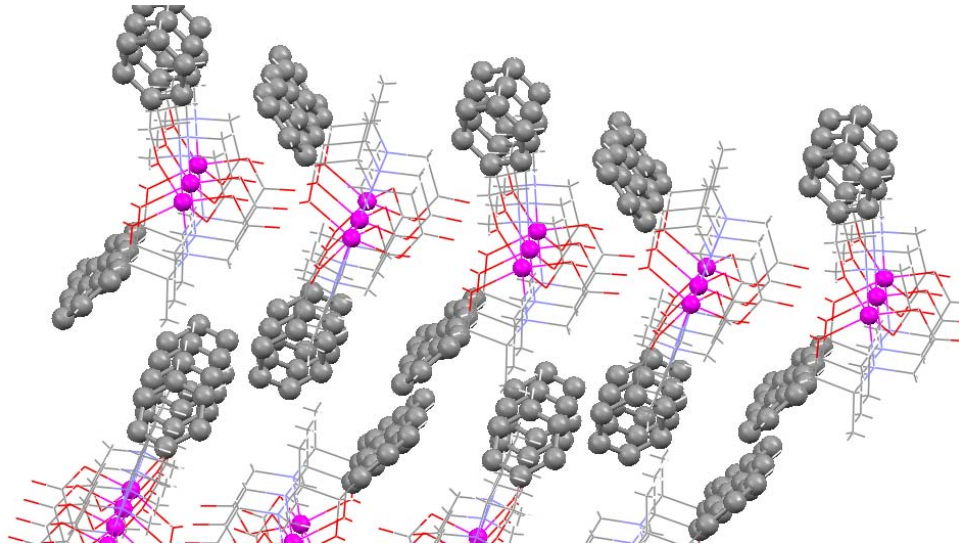


Figura 17. Capas de compuestos de coordinación en $[Zn(S,S(+))Hcpse)_2] \cdot 2H_2O$

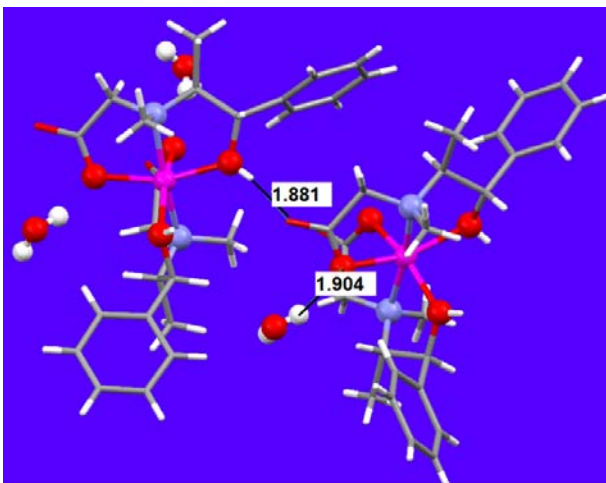


Figura 18. Distancias debidas a puentes de hidrógeno en el compuesto $[Zn(S,S(+))Hcpse)_2] \cdot 2H_2O$

Cada fenilo tiene asociada tres moléculas de agua por puentes de hidrógeno que son consideradas de fuerza media en las posiciones 1, 3 y 5. No se observa entre los anillos aromáticos interacciones de π staking. Figura 19.

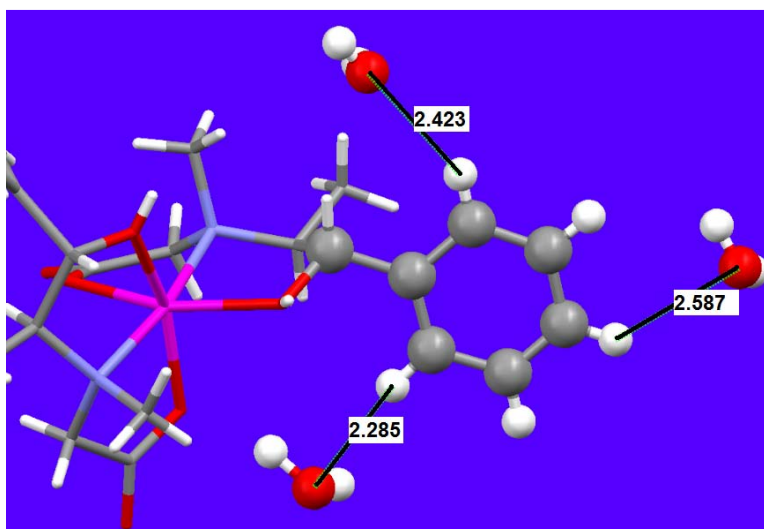


Figura 19. Interacciones intermoleculares entre el grupo fenilo y las moléculas de H₂O del compuesto de coordinación [Zn(S,S(+))Hcpse]₂·2H₂O

[Zn(R,R(-))Hcpse]₂·2H₂O(4)

Como en el caso anterior se llevó a cabo la caracterización electrónica de Uv-VIS-NIR en donde no se observa ninguna transición electrónica permitida por espín ya que el Zn²⁺ tiene todos sus electrones apareados.

Cabe resaltar que las características físicas de los dos compuestos de Zn²⁺ con los dos ligantes son similares ya que los dos son polvos blancos y los cristales son placas delgadas de color amarillo pálido. Desafortunadamente no se obtuvieron cristales aptos para difracción en el caso de [Zn(R,R(-))Hcpse]₂·2H₂O (4).

- **Propuesta estructural para los compuestos de coordinación:**
[Cu(R,R(-))Hcpse]₂·H₂O (1), [Ni(R,R(-))Hcpse]₂ (2), [Co(R,R(-))Hcpse]₂·2H₂O (3) y [Zn(R,R(-))Hcpse]₂·H₂O (4)

De acuerdo a la discusión de los resultados de la caracterización de cada uno de los compuestos de coordinación mencionados; se propone la siguiente estructura:

- * El ión metálico presenta una geometría octaédrica distorsionada.
- * El ión metálico tiene coordinados dos moléculas del isómero R,R(-)H₂cpse de manera similar a los compuestos obtenidos previamente con el isómero S,S(+))H₂cpse y los iones metálicos Co²⁺, Ni²⁺ y Cu²⁺. El ligante se une al centro metálico de forma tridentada a

través de los pares de electrones libres de los oxígenos de los grupos alcohol y carboxilato y del nitrógeno.

* En las moléculas de ligante coordinadas al centro metálico el nitrógeno adquiere una configuración R.

* Adicionalmente a los centros quirales iniciales que son los átomos de C1 y C2, se generan otros dos después de la coordinación: el nitrógeno y el centro metálico. Figura 20.

Figura 20. Nuevos centros quirales de los isómeros $R,R(-)H_2cpse$ y $S,S(+)H_2cpse$ al coordinarse con el ión metálico.

* Los espectros de reflectancia difusa obtenidos a partir del isómero $R,R(-)H_2cpse$ y los metales Cu^{2+} , Ni^{2+} y Co^{2+} son similares a los compuestos homólogos del $S,S(+)H_2cpse$ estudiado con anterioridad en nuestro grupo de investigación; por lo que se propone que la isomería es igual es decir facial todo trans; para todos los compuestos de coordinación obtenidos con estos iones metálicos.

* El grupo carboxilato se coordina al metal de forma monodentada tal como se mostró en el espectro de IR cuyo valor de $\Delta\nu$ es congruente con ésta propuesta.

* Finalmente la propuesta para los compuestos de coordinación obtenidos a partir de los acetatos de Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} con el isómero $R,R(-)\text{H}_2\text{cpse}$ se muestra en la figura 21 cuya isomería es *fac* todo trans.

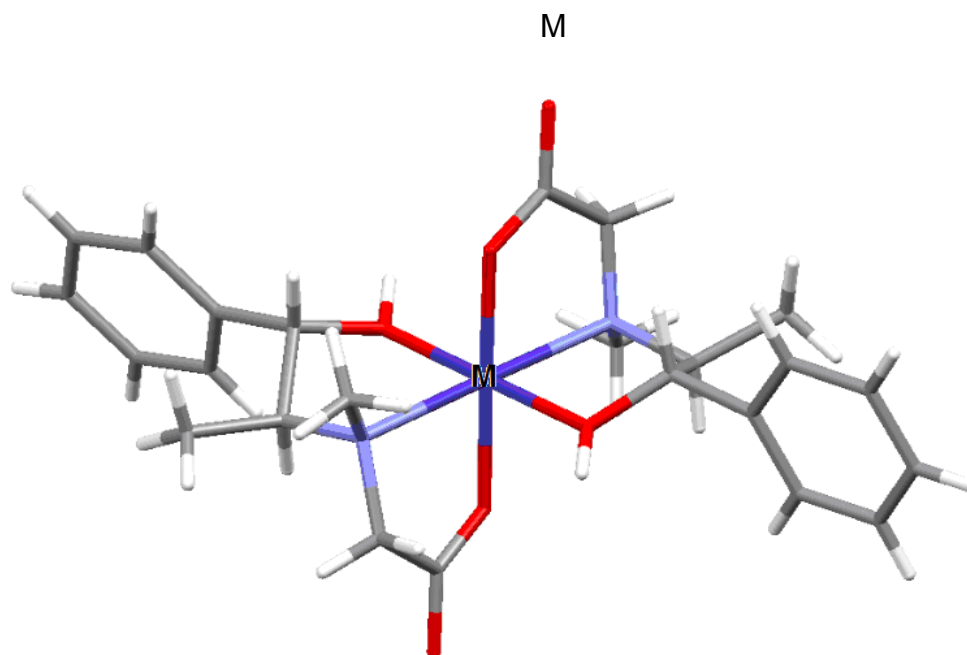


Figura 21. Propuesta estructural para los compuestos de coordinación
 $[\text{Cu}(R,R(-)\text{Hcpse})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (1) , $[\text{Ni}(R,R(-)\text{Hcpse})_2]$ (2), $[\text{Co}(R,R(-)\text{Hcpse})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3).

En el caso del compuesto $[Zn(R,R(-)Hcpse)_2] \cdot 2H_2O$ (6) la propuesta es igual que en el caso anterior pero con isomería mer trans-cis-cis, ya que el zinc(II) ha mostrado que puede establecer éste tipo de configuración al parecer por la diferencia de tamaño atómico con respecto a los otros iones metálicos, tal como sucede con el compuesto de coordinación de Cd^{2+} heptacoordinado sintetizado en trabajos previos.

6.2. Caracterización de los compuestos dinucleares de $R,R(-)H_2cpse$ y $S,S(+)$ H_2cpse y los acetatos de Mn^{2+}

- **Sitios de coordinación del ligante al centro metálico**

El comportamiento de estos compuestos en el IR muestra que existe un tipo de coordinación diferente del grupo carboxilato al centro metálico, con respecto a los sistemas propuestos para Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} . Los valores de $\Delta\nu$ reportados en la tabla 12 muestran que el grupo carboxilato tiene una coordinación tipo puente.

Tabla 12. Valores de las bandas del grupo carboxilato en los compuestos de coordinación

Compuesto de coordinación	ν_{as}	$\nu_s (-COO^-)$	$\Delta\nu$

	(COO ⁻)- (cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)
[Mn(<i>R,R</i> (Hcpse)(CH ₃ COO))]·0.5CH ₃ OH (5)	1573	1412	161
[Mn(<i>S,S</i> (+)Hcpse)(CH ₃ COO))]·0.5CH ₃ OH (7)	1576	1414	162

En el caso del grupo alcohol en la banda característica ν (C-OH)_{st} se observa un desplazamiento del compuesto de coordinación con respecto al ligante (1049 cm⁻¹) lo cual confirma la coordinación a través de los pares de electrones libres de éste oxígeno. Tabla 13.

Tabla 13. Desplazamiento de la banda ν (C-OH)_{st} en la región de IR para los compuestos de coordinación mononucleares

Compuesto de coordinación	Compuesto de coordinación ν (C-OH) _{st} (cm ⁻¹)	Ligante ν (C-OH) _{st} (cm ⁻¹)
[Mn(<i>R,R</i> (Hcpse)(CH ₃ COO))]·0.5CH ₃ OH (5)	1053	1041
[Mn(<i>S,S</i> (+)Hcpse)(CH ₃ COO))]·0.5CH ₃ OHOH (7)	1054	1041

- **Geometría del ión metálico en los compuestos de coordinación con los acetatos de Mn²⁺**

El ión metálico Mn²⁺ tiene una configuración d⁵ de alto espín, presentando en primer lugar transiciones electrónicas en UV-Vis-NIR que no son permitidas por la regla del espín y por esto son muy poco intensas; y en segundo lugar una banda de transferencia de carga en la región de UV (25000 cm⁻¹) originada por la relación de covalencia entre el ion

central y el ligante permitiendo que exista una transición electrónica. Figura 22. El momento magnético efectivo para $[\text{Mn}(\text{R,R}(-)\text{Hcpse})(\text{CH}_3\text{COO})]\cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH}$ (5) tiene un valor de $\mu_{\text{ef}} = 5.76$ MB lo cual está dentro del intervalo esperado para un Mn^{2+} de alto espín con cinco electrones desapareados y para $[\text{Mn}(\text{S,S}(+)\text{Hcpse})(\text{CH}_3\text{COO})]\cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH}$ (7) el valor también se encuentra dentro de este intervalo con $\mu_{\text{ef}} = 5.81$ MB.

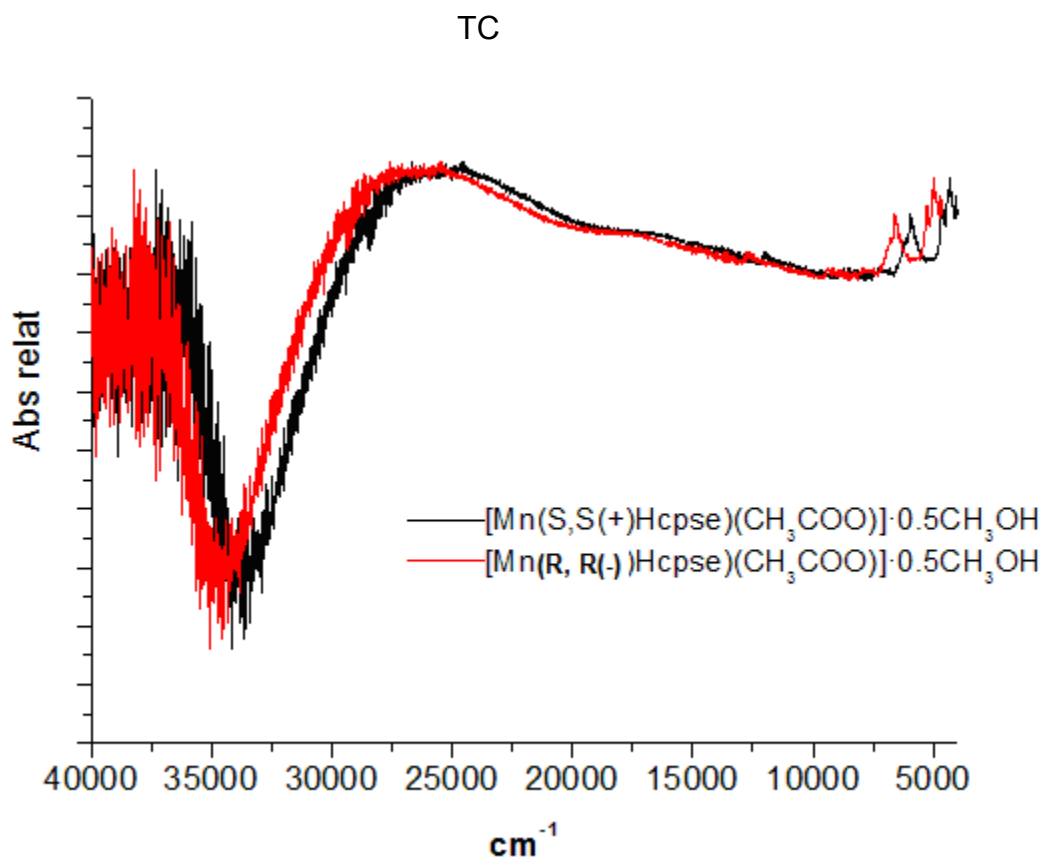


Figura 22. Espectro electrónico UV-Vis-NIR de los compuestos (5) y (7).

- **Propuesta estructural:**

En base a la caracterización que se llevó a cabo, se propone una estructura dimérica en donde cada Mn^{+2} tiene coordinado una molécula de acetato y una molécula de ligante coordinada a través de los pares electrónicos libres de los grupos alcohol, carboxilato y el nitrógeno; en donde el grupo carboxilato actúa como puente entre dos sistemas mononucleares. Figura 23.

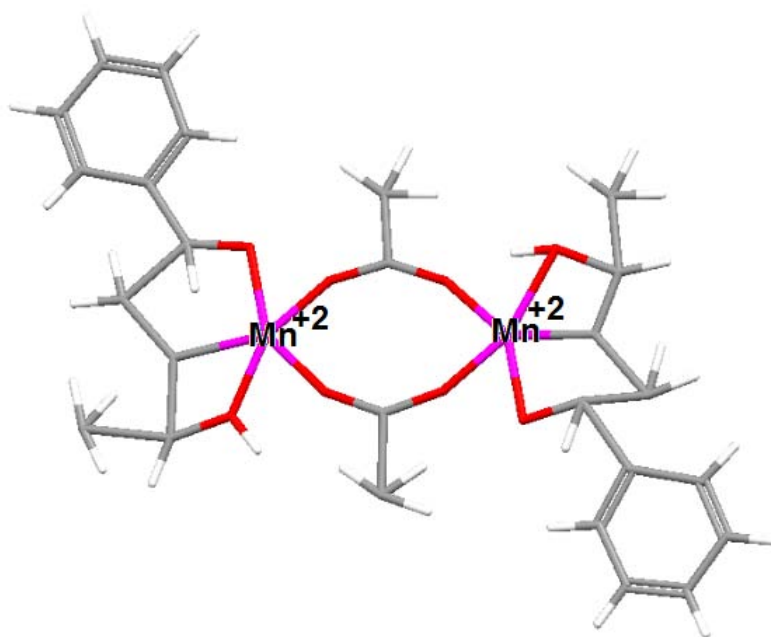


Figura 23. Propuesta estructural para los compuestos
 $[Mn(R,R(-)Hcpse)(CH_3COO)] \cdot 0.5CH_3OH$ (5) y $[Mn(S,S(-)Hcpse)(CH_3COO)] \cdot 0.5CH_3OH$ (7)

6.3. Compuestos homotrinucleares de Cu^{2+} , y Co^{2+} con $R,R(-)\text{H}_2\text{cpse}$ y $S,S(+)\text{H}_2\text{cpse}$

En la discusión que se presenta a continuación se considerarán los siguientes puntos: geometría del ión metálico a partir de la reflectancia difusa en estado sólido y RPE, tipo de coordinación de los oxígenos del grupo carboxilato y alcohol al centro metálico por medio de IR; y finalmente en el caso de $[\text{Cu}_3(R,R(-)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ la discusión de la estructura de difracción de rayos-X.

6.3.1. Compuesto trinuclear de Cu^{2+} $[\text{Cu}_3(R,R(-)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. (8)

- **Forma de coordinación del ligante al centro metálico**

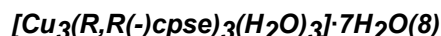
A partir de los compuestos mononucleares, se obtuvieron los compuestos trinucleares por medio de la desprotonación del grupo alcohol con dos equivalentes de NaOH sólido a un pH:9.0, como se mencionó en el capítulo experimental.

En el IR la banda del grupo alcohol $\nu(C-OH)_{st}$ se desplaza de 1038 cm^{-1} a 1023 cm^{-1} lo que sugiere la coordinación a través de éste grupo, y la pérdida de su protón ácido al adicionar NaOH. En el caso de las bandas correspondientes al grupo carboxilato las

bandas que muestran la coordinación al centro metálico son: $\nu_{as}(-\text{COO}^-)_{st}$ y $\nu_s(-\text{COO}^-)_{st}$.

A continuación se muestra la tabla de las bandas características para el grupo carboxilato en donde es importante mencionar que el compuesto permanece coordinado al ión metálico de forma monodentada, tal como lo muestra el valor de $\Delta\nu$ en la tabla 14.

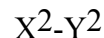
Tabla 14. Valor de $\Delta\nu$ en la región de IR para el compuesto



Compuesto de coordinación	ν_{as} (COO^-)- (cm^{-1})	ν_s ($-\text{COO}^-$) (cm^{-1})	$\Delta\nu$ (cm^{-1})
$[\text{Cu}_3(\text{R,R}(-)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}(8)$	1631	1385	246

- **Geometría del ión metálico**

a. El espectro electrónico en estado sólido de la figura 24 presenta dos bandas, la primera a mayor energía centrada en 30000 cm^{-1} que corresponde a una transferencia de carga; y otra banda a menor energía en 14137 cm^{-1} la cual es esperada para el ion cobre(II) con configuración d^9 . Cabe mencionar que éste espectro es parecido al mononuclear; se diferencian en que el correspondiente al trinuclear presenta una mayor deslocalización electrónica por lo que sus bandas son mucho más anchas y que la banda localizada a menor energía se encuentra desplazada a menor energía y está dentro del intervalo esperado para un Cu^{2+} con geometría de pirámide de base cuadrada, cuyo desdoblamiento de campo cristalino se muestra en el esquema 11.





Esquema 11. Desdoblamiento de campo cristalino para un Cu²⁺ con geometría de pirámide de base cuadrada.

El momento magnético efectivo es de 1.6 MB por cada átomo, el cual es bajo según lo esperado para un Cu²⁺ con configuración d⁹ con un electrón desapareado, esto sugiere que existe un acoplamiento antiferromagnético de espín electrónico en el sistema.

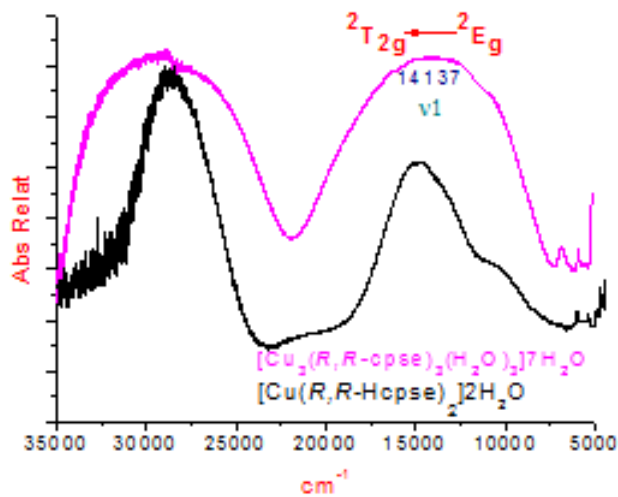


Figura 24. Espectro electrónico de UV-Vis-NIR de $[Cu_3(R,R\text{-cpse})_3(H_2O)_3] \cdot 7H_2O(8)$ comparado con $[Cu(R,R\text{-Hcpse})_2] \cdot H_2O(1)$

- **Absorción en la región de UV-VIS con respecto a la elepticidad**

Como parte de la caracterización de éstos compuestos se llevó a cabo el estudio de dicroísmo circular, en donde se confirma que son isoestructurales. El isómero $[Cu_3(S,S(+)\text{cpse})_3(H_2O)_3] \cdot 8.5H_2O$ presenta efecto Compton positivo y el isómero $Cu_3(R,R(-)\text{cpse})_3(H_2O)_3] \cdot 7H_2O$ presenta efecto Compton negativo.[58] Figura 25.

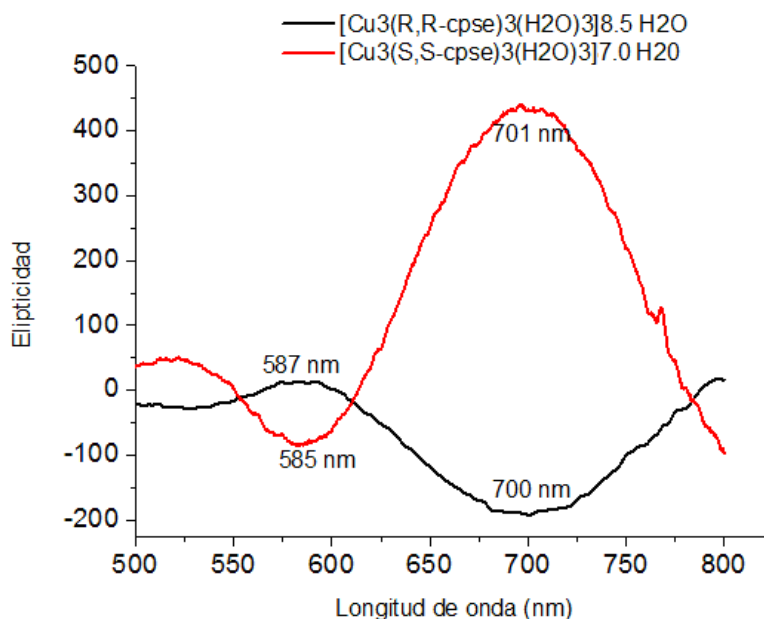


Figura 25. Dicroísmo circular para los dos compuestos trinucleares de Cu^{2+} con la pareja enantiomérica.

- **Estructura de difracción de rayos-X del compuesto $[Cu_3(R,R(-)\text{cpse})_3(H_2O)_3] \cdot 7H_2O (8)$**

De acuerdo a su estructura de difracción de rayos-X figura **26** es posible concluir que la unidad asimétrica está compuesta por una molécula ópticamente activa, la cual posee un eje de rotación C_3 . En el centro del sistema hay un anillo de seis miembros en conformación de silla muy estable formado por los tres átomos de cobre(II) y los tres oxígenos que actúan como puente entre estos centros metálicos. Si sólo se tienen en cuenta los átomos metálicos de cobre(II) las distancias Cu-Cu ($Cu1-Cu2 = Cu2-Cu3 = Cu3-Cu1 = 3.526 \text{ \AA}$) son iguales en todos los casos por lo tanto, los tres cobres forman un triángulo equilátero. Cada átomo de cobre(II) se encuentra pentacoordinado con una geometría de pirámide de base cuadrada. Los tres átomos de nitrógeno que están coordinados son estereogénicos y tienen configuración R. La longitud de enlace Cu(1)-O(3) $1.995(2) \text{ \AA}$, Cu(1)-O(4) $1.949(2) \text{ \AA}$, Cu(1)-O(4) $1.949(2) \text{ \AA}$, son más pequeñas que la correspondiente a la posición apical comprendida entre el oxígeno y el agua localizada en la posición apical Cu(1)-O(7) es de $2.339(2) \text{ \AA}$. Los ángulos de los anillos quelato de cinco miembros que se forman son: O(3)-Cu(1)-N(1) 83.01° y O(1)-Cu(1)-N(1) 84.65° .

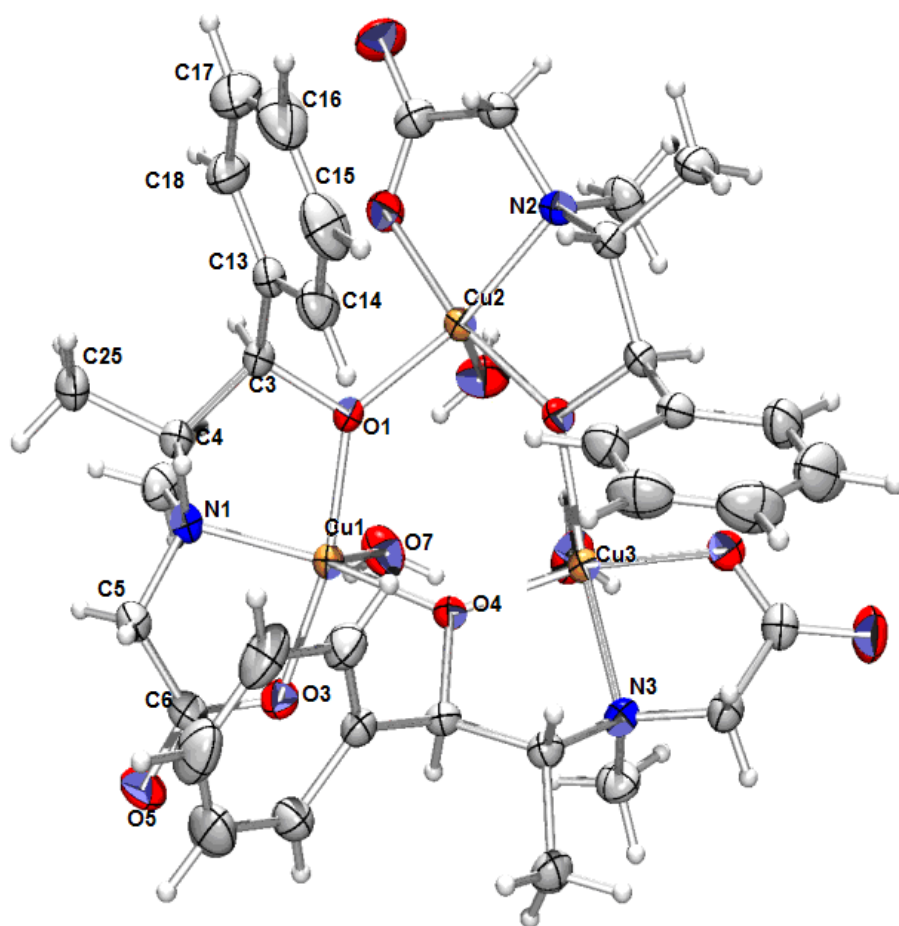


Figura 26. Estructura de difracción de rayos-X del compuesto $Cu_3(R,R(-)cpse)_3(H_2O)_3 \cdot 7H_2O(8)$

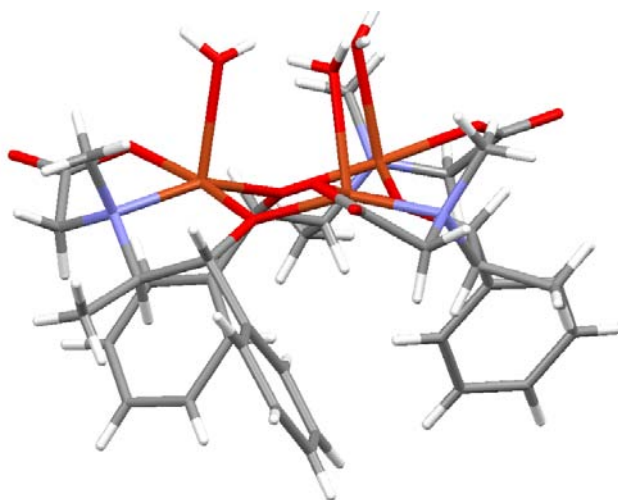


Figura 27. Conformación de silla para el anillo formado por Cu_3O_3 en $[\text{Cu}_3(\text{R,R}(-\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3)] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (8)

Las tres moléculas de H_2O coordinadas se encuentran orientadas en la red cristalina formando una capa hidrofílica y los anillos aromáticos se orientan hacia el exterior formando una capa hidrofóbica; por lo que se observa una estructura en forma de emparedado a nivel supramolecular sobre el eje b. Figura 28.

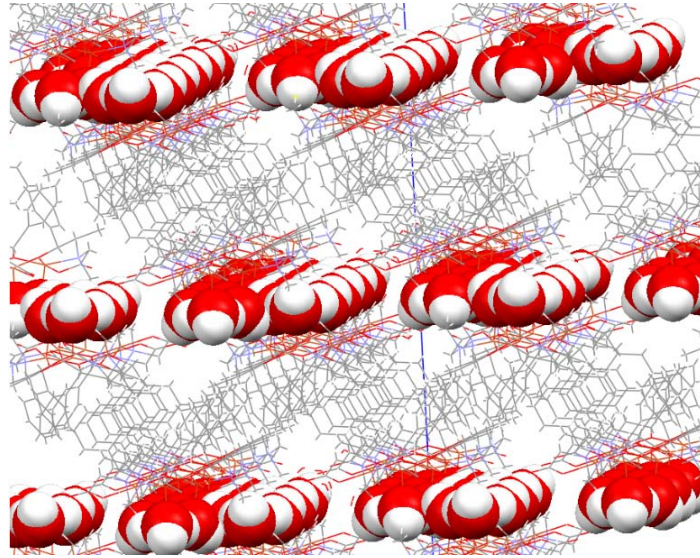


Figura 28. Arreglo supramolecular de $\text{Cu}_3(\text{R,R}(-)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

La estructura cristalina muestra diez tipos de interacciones de las cuales dos son debidas a interacciones de puente de hidrógeno y son consideradas como relevantes. Figura 29.

- Interacción 1: O(7)-H(52).....O(2), se dá entre el hidrógeno de la molécula de agua coordinada en la posición apical de un sistema de Cu^{2+} con geometría de pirámide de base cuadrada y el oxígeno del grupo carboxilato de otro sistema trinuclear de Cu^{2+} .
- Interacción 2: O(3)....H(10)-O(9), se dá entre el oxígeno del grupo carboxilato y el hidrógeno de una molécula de agua que se encuentra fuera de la esfera de coordinación.

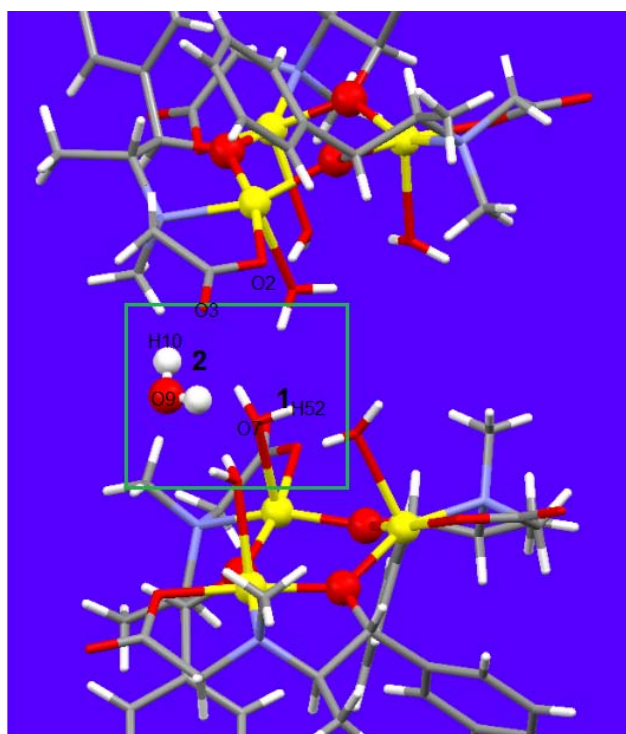


Figura 29. Interacciones de puente de hidrógeno en $\text{Cu}_3(\text{R,R-cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (8)

1. O(7)-H(52).....O(2) y 2. O(3)-H(10).....O(9).

Para determinar la fuerza de éstas interacciones se midieron las distancias H...B y A...B así como el ángulo formado entre los tres átomos A-H-B y se aplicó el criterio discutido en el capítulo de antecedentes para enlaces de puente de hidrógeno. [56]Tabla 15.

Tabla 15. Características de enlaces de hidrógeno de la estructura $Cu_3(R,R\text{-cpse})_3(H_2O)_3 \cdot 7H_2O$

A-H...B	Longitud de enlace Å (H....A)	Longitud de enlace Å (A...B)	Ángulos de enlace A-H-B	Tipo de enlace
Interacción 1 O(7)-H(52).....O(2)	1.956	2.770	171.05	Fuerte
Interacción 2 O(3)-H(10).....O(9)	1.956	2.943	103.65	Moderado

Es importante mencionar que ocho de las moléculas de agua que se encuentran fuera de la esfera de coordinación forman un cubo y otras tres forman un triángulo, lo cual estabiliza la red cristalina. Figura 30.

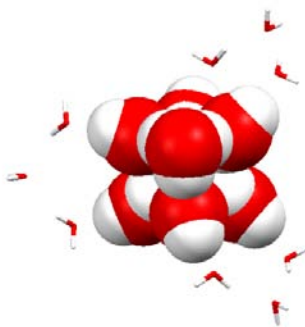


Figura 30. Arreglo de las moléculas de H_2O de $Cu_3(R,R(-)cpse)_3(H_2O)_3 \cdot 7H_2O(8)$

En las tablas 16 y 17 se reportan las distancias y ángulos más importantes de la estructura de difracción de rayos-X del compuesto trinuclear de Cu^{2+}

$Cu_3(R,R(-)cpse)_3(H_2O)_3 \cdot 7H_2O(8)$.

La distancia Cu1-O7 correspondiente al enlace de la molécula de agua ubicada en la posición apical de la pirámide de base cuadrada es mayor a la distancia entre el átomo de Cu1 y los otros átomos vecinos inmediatos (O3, N1, O1, O4) ubicados en la base de la pirámide lo que nos muestra asimetría axial.

El ángulo O7-Cu1-N1 tiene un valor mayor de 90° y su valor es de 106.49° . Esto es importante porque para el caso de una pirámide de base cuadrada los orbitales magnéticos están descritos por la coordinación de los orbitales $d_{x^2-y^2}$ centrados en los átomos de cobre(II), y se esperaría mayor acoplamiento “J” para un ángulo menor. [57] Así mismo, constituye un factor importante ya que como se verá mas adelante las

interacciones promovidas por puentes de hidrógeno a través de O(7)-H(52).....O(2) pueden constituir un camino de superintercambio magnético.

Tabla 16. Distancias de enlace entre el centro metálico Cu²⁺ y los átomos vecinos del compuesto trinuclear.

Átomos entre los cuales se considera la distancia	Distancia (Å)
Cu1-O7	2.339(3)
Cu1-O3	1.983(3)
Cu1-N1	2.011(3)
Cu1-O1	1.932(2)
Cu1-O4	1.949(2)

Tabla 17. Ángulos seleccionados del átomo de Cu²⁺ en el compuesto trinuclear.

Átomos considerados en el ángulo	<i>Cu₃(R,R(-)(cpse)₃(H₂O)₃]·7H₂O(8)</i>)
O3-Cu1-N1	83.01°(2)
O1-Cu1-N1	84.65°(3)

O4-Cu1-O3	95.90°(3)
O3-Cu1-O1	96.32°(2)
O7-Cu1-O3	84.15(4)
O7-Cu1-N1	106.49(12)

6.3.2. Compuestos homotrinucleares de Co^{2+} $[\text{Co}_3(\text{R},\text{R}(-)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (9) y $[\text{Co}_3(\text{S},\text{S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (10)

- **Sitios de coordinación del ligante al centro metálico**

A partir de los compuestos mononucleares, se obtuvieron los compuestos trinucleares propuestos de Co^{2+} . En el IR se observa que la banda de alcohol $\nu(\text{C-OH})_{st}$ de 1083 cm^{-1} se desplaza a 1023 cm^{-1} en el caso de $[\text{Co}_3(\text{S},\text{S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (9) y a 1022 cm^{-1} en el caso de $[\text{Co}_3(\text{R},\text{R}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (10).

A continuación se muestra la tabla de las bandas características para el grupo carboxilato en donde es importante mencionar que los compuestos permanecen coordinados al ión metálico de forma monodentada con respecto al carboxilato, tal como lo muestra el valor de $\Delta\nu$ en la tabla 18.

Tabla 18. $\Delta\nu$ en el IR para los compuestos trinucleares de Co^{2+} propuestos

Compuesto de coordinación	ν_{as} (COO^-)- (cm^{-1})	ν_s ($-\text{COO}^-$) (cm^{-1})	$\Delta\nu$ (cm^{-1})
$[\text{Co}_3(\text{R},\text{R}(-)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (9)	1593	1379	214
$[\text{Co}_3(\text{S},\text{S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (10)	1593	1378	213

- **Geometría del centro metálico.**

Estos espectros de absorción en UV-Vis-NIR presentan tres bandas correspondientes a las transiciones electrónicas de un Co^{2+} con geometría de pirámide de base cuadrada.

$$\nu_2 = {}^4E''(F) \leftarrow {}^4A_2'(F)$$

$$\nu_3 = {}^4E'(F) \leftarrow {}^4A_2'(F)$$

$$\nu_5 = {}^4E''(F) \leftarrow {}^4A_2'(F)$$

La banda perteneciente a ν_1 no se observa, ya que al ser de baja energía, aparece en la región de IR, por lo que no la registra el equipo. Figura 31.

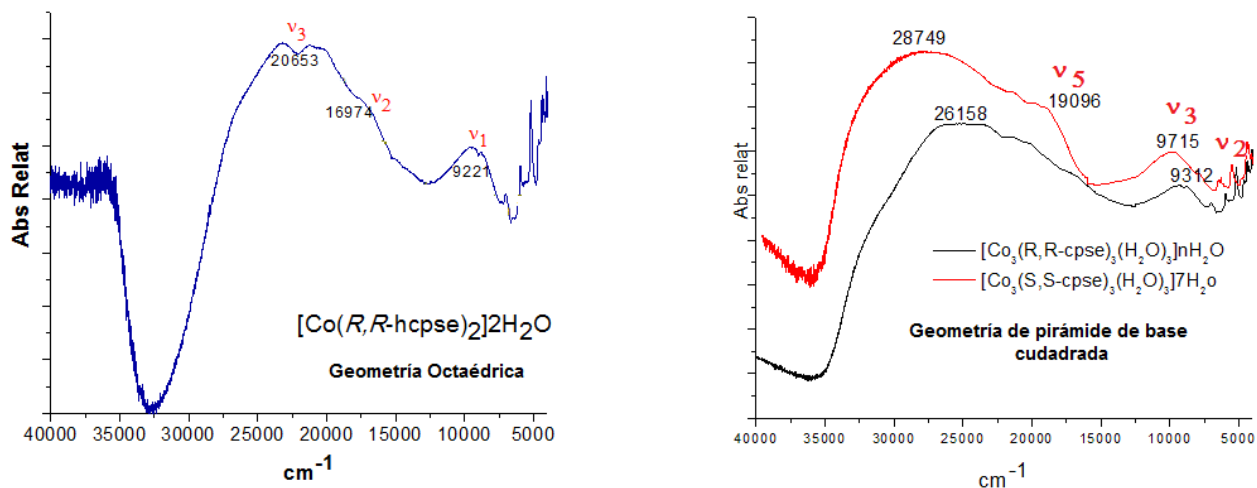
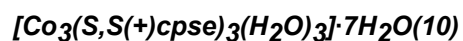


Figura 31. Espectro electrónico de UV-Vis-NIR de los compuestos $[\text{Co}_3(\text{R,R}(-)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}(9)$ y $[\text{Co}_3(\text{R,R}(-)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$



- Propuesta estructural para $[\text{Co}_3(\text{R,R}(-)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (9) y $[\text{Co}_3(\text{S,S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 7\text{H}_2\text{O}(10)$.

En base a la caracterización espectroscópica se propone que los compuestos $[\text{Co}_3(\text{R,R}(-)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (9) y $[\text{Co}_3(\text{S,S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 7\text{H}_2\text{O}(10)$, presentan una estructura trinuclear similar a la de los compuestos trinucleares de Cu^{2+} , en donde cada átomo de Co^{2+} tiene coordinado una molécula de ligante en el plano basal de una pirámide de base cuadrada, una molécula de agua coordinada en la posición apical y los tres átomos de cobalto(II) se encuentran unidos por puentes oxo. Figura 32.

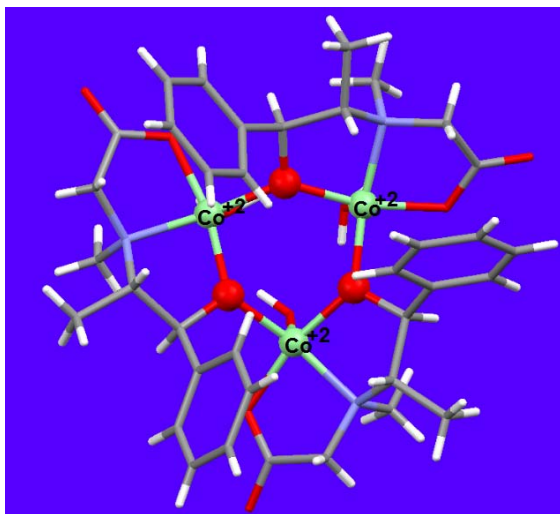


Figura 32. Propuesta estructural de $[\text{Co}_3(\text{S,S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 7\text{H}_2\text{O}(10)$ y $[\text{Co}_3(\text{R,R}(-)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 7\text{H}_2\text{O}(9)$

6.4. Compuesto heterotrinuclear mixto de $[\text{Cu}_2\text{Co}(\text{S,S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (11)

En primer lugar se llevó a cabo la caracterización por absorción atómica del compuesto (11) con la finalidad de verificar la presencia de los dos átomos metálicos y su proporción. Los valores están reportados en la tabla 19, lo cual muestra una relación 2:1 Cu:Co.

Tabla 19. Absorción atómica de $[\text{Cu}_2\text{Co}(\text{S,S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (11)

Compuesto de coordinación	% Cu	% Co
$[\text{Cu}_2\text{Co}(\text{R,R}(-)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	13.4598	8.1445

- **Sitios de coordinación del ligante al centro metálico**

La síntesis de los compuestos heterotrinucleares mixtos fue inducida vía desprotonación del grupo alcohol adicionando NaOH sólido a pH:9.0 de la misma forma en la que se realizaron los compuestos homotrinucleares. Las bandas de vibración características en la región de IR son la del grupo carboxilato y la del grupo alcohol. En el caso del grupo carboxilato la coordinación al metal es de forma monodentada de acuerdo a el valor de $\Delta\nu$ reportado, la banda del grupo alcohol se encuentra desplazada de 1043 cm^{-1} a 1022 cm^{-1} lo que sugiere la coordinación del ligante a través del protón del grupo alcohol. Tabla 20.

Tabla 20. Bandas características de IR para $[\text{Cu}_2\text{Co}(\text{S,S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (11)

Compuesto de coordinación	ν_{as} (COO^-)- (cm^{-1})	ν_{s} ($-\text{COO}^-$) (cm^{-1})	$\Delta\nu$ (cm^{-1})
$[\text{Cu}_2\text{Co}(\text{R,R}(-)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (11)	1623	1377	246

- **Geometría de los iones metálicos**

El espectro electrónico de la figura 32 representa las transiciones electrónicas de los iones metálicos que conforman el compuesto heterotrinuclear mixto, donde se observan traslapadas las bandas de los compuestos de coordinación de Cu^{2+} y Co^{2+} , así como alta deslocalización electrónica en el sistema. De esto se puede concluir que se encuentran presentes los dos iones metálicos en el compuesto de coordinación heterotrinuclear.

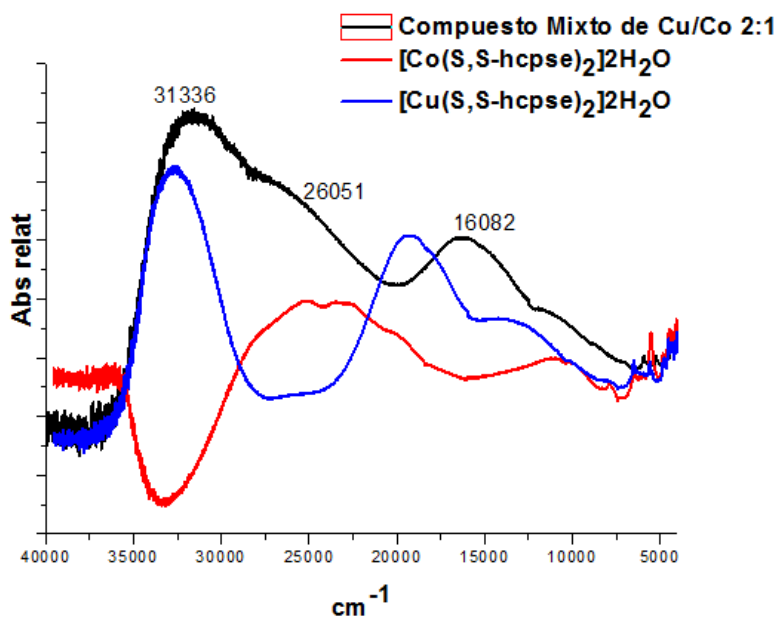


Figura 32. Espectro electrónico de $[\text{Cu}_2\text{Co}(\text{S},\text{S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (11)

6.5. Compuesto heterotrinuclear mixto de $[\text{Cu}_2\text{Ni}(\text{S},\text{S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.(12)

Inicialmente se llevó a cabo la caracterización por absorción atómica del compuesto (12) con la finalidad de verificar la presencia de los dos átomos metálicos y su proporción. Los valores están reportados en la tabla 21, lo cual muestra una relación 2:1 Cu:Ni.

Tabla 21. Absorción atómica $[\text{Cu}_2\text{Ni}(\text{S},\text{S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Compuesto de coordinación	% Cu	%Ni
$[\text{Cu}_2\text{Ni}(\text{S},\text{S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (12)	15.6278	8.7689

- **Sitios de coordinación del ligante al centro metálico**

La banda de vibración en la región del IR correspondiente al grupo alcohol $\nu(\text{C-OH})_{st}$, se desplaza de 1083 cm^{-1} a 1070 cm^{-1} y las banda del grupo carboxilato muestra la coordinación al centro metálico de forma monodentada lo que se concluye por el valor de $\Delta\nu$ como se presenta en la tabla 22.

Tabla 22. $\Delta\nu$ en el IR para el compuesto polinuclear mixto de $\text{Cu}^{2+}\cdot\text{Ni}^{2+}$.

Compuesto de coordinación	ν_{as} (COO^-)- (cm^{-1})	ν_s ($-\text{COO}^-$) (cm^{-1})	$\Delta\nu$ (cm^{-1})
$[\text{Cu}_2\text{Ni}(\text{S},\text{S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (12)	1632	1381	251

- **Geometría del centro metálico.**

El espectro electrónico de la figura 33 representa las transiciones electrónicas de los iones metálicos que conforman el compuesto heterotrinuclear mixto donde se observan traslapadas las bandas de los compuestos de coordinación de Cu^{2+} y Ni^{2+} . La banda localizada en 14480 cm^{-1} se encuentra ubicada en la misma energía que la banda característica a 14137 cm^{-1} para un Cu^{2+} con geometría de pirámide de base cuadrada

tal como se reporta en el caso de $[\text{Cu}_3(\text{R,R}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, por lo que se propone que para los iones metálicos de Cu^{2+} en $[\text{Cu}_2\text{Ni}(\text{S,S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ tienen una geometría es de éste tipo. De las bandas de Ni^{2+} se observan las transiciones ${}^3\text{E}_g \leftarrow {}^3\text{E}_g$ en 5218 cm^{-1} y ${}^3\text{A}_2 \leftarrow {}^3\text{E}_g$ en 7047 cm^{-1} para una geometría de pirámide de base cuadrada el resto de las bandas están traslapadas con la Cu^{2+} y hay alta deslocalización electrónica. Se concluye que están presentes los dos iones metálicos en el sistema con una geometría de pirámide de base cuadrada.

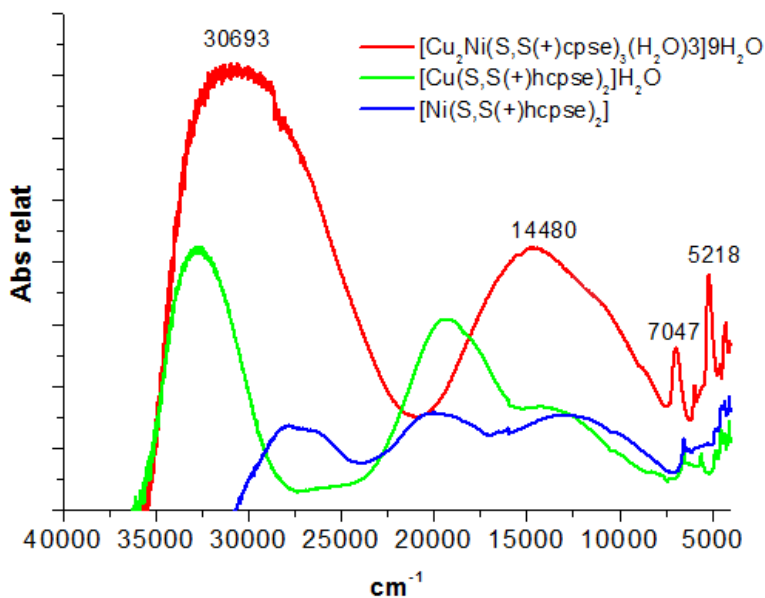
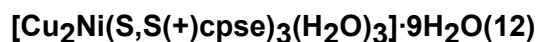
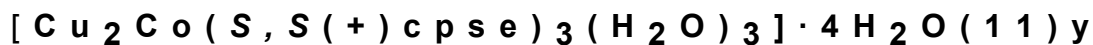


Figura 33. Espectro electrónico de UV-Vis-NIR de $[Cu_2Ni(S,S(+))cpse)_3(H_2O)_3] \cdot 9H_2O$.(12) comparado con los compuestos de coordinación mononucleares.

- **Propuesta estructural para el compuesto**



De acuerdo a la caracterización electrónica, absorción atómica, IR y análisis elemental se propone para éste compuesto: Dos átomos de Cu^{2+} y uno Co^{2+} ó de Ni^{2+} con geometría de pirámide de base cuadrada unidos por puentes oxo y cuya coordinación en cada caso

está comprendida por una molécula de ligante tridentado, y una molécula de agua. Figura 34.

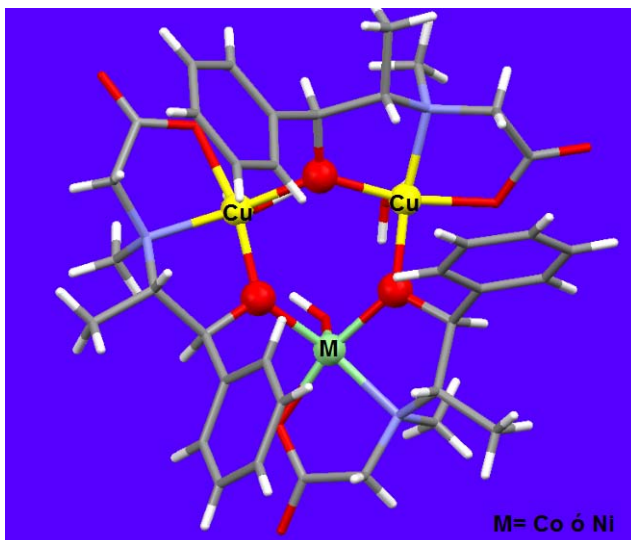


Figura 34. Propuesta estructural para $[Cu_2Co(S,S(+))cpse)_3(H_2O)_3] \cdot 4H_2O(11)$.

7. CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN

En la siguiente tabla se reportan los valores correspondientes al momento magnético efectivo a temperatura ambiente (300 K) obtenido de la balanza de Gouy para cada caso.

Tabla 23. Momento magnético efectivo a temperatura ambiente

Compuesto de coordinación	$\mu_{\text{ef}}(\text{MB})$
$[\text{Cu}(\text{R},\text{R}(-)\text{Hcpse})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1)	2.1
$[\text{Ni}(\text{R},\text{R}(-)\text{Hcpse})_2]$ (2)	3.24
$[\text{Co}(\text{R},\text{R}(-)\text{Hcpse})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3)	4.68
$[\text{Zn}(\text{R},\text{R}(-)\text{Hcpse})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4)	0
$[\text{Mn}(\text{R},\text{R}(\text{Hcpse})(\text{CH}_3\text{COO}))] \cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH}$ (5)	5.76
$[\text{Zn}(\text{S},\text{S}(+)\text{Hcpse})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (6)	0
$[\text{Mn}(\text{S},\text{S}(+)\text{Hcpse})(\text{CH}_3\text{COO})] \cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH}$ (7)	5.81
$[\text{Cu}_3(\text{R},\text{R}(-)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (8)	1.6
$[\text{Co}_3(\text{R},\text{R}(-)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (9)	12.96
$[\text{Cu}_2\text{Co}(\text{R},\text{R}(-)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (11)	5.11
$[\text{Cu}_2\text{Co}(\text{R},\text{R}(-)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (12)	3.18

Para los compuestos mononucleares de Cu^{2+} , Ni^{2+} y Co^{2+} el valor del momento magnético efectivo corresponde se encuentra dentro del intervalo esperado para geometrías octaédricas con 1, 2 y 3 electrones desapareados en configuración de espín alto.

Los compuestos obtenidos con el ión metálico Zn^{2+} tiene un momento magnético efectivo de 0 MB ya que su configuración es d^{10} y por lo tanto no tiene electrones desapareados en su capa de valencia.

El compuesto trinuclear de Cu^{2+} tiene un valor de 1.6 MB por cada átomo de Cobre(II) lo cual es más bajo de lo esperado para un Cu^{2+} con un electrón desapareado en configuración d^9 (Ver anexos), lo que sugiere a temperatura ambiente un acoplamiento antiferromagnético entre los centros metálicos.

El compuesto trinuclear de Co^{2+} tiene un momento magnético efectivo total 12.96 MB por los tres átomos de cobalto(II) lo que sugiere que cada átomo se comporta a favor del campo magnético de forma independiente a temperatura ambiente.

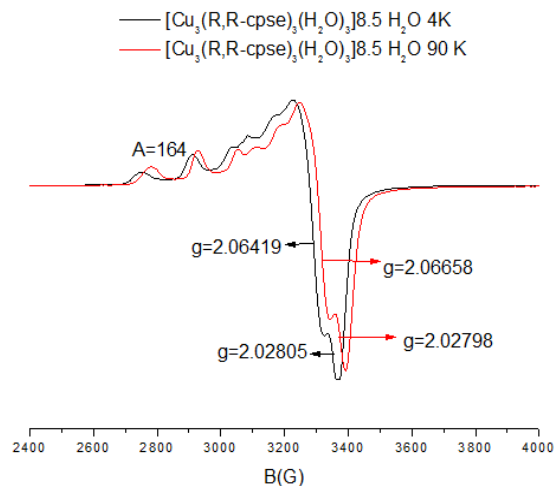
Para el caso de los compuestos heterotrinucleares los valores reportados son más bajos que lo esperado para un momento magnético efectivo correspondiente a la suma de las contribuciones de cada átomo por separado como en el caso anterior, por lo que no se puede concluir que tipo de acoplamiento existe en el sistema y se complementa éste estudio con medidas de susceptibilidad magnética a temperatura variable.

7.1. Compuesto trinuclear $Cu_3(R,R(-)cpse)_3(H_2O)_3 \cdot 7H_2O$ (8)

- **Resonancia paramagnética electrónica**

El espectro de RPE muestra que el electrón desapareado se encuentra sobre el orbital $d_{x^2-y^2}$ y los valores de g serán $g_{||} > g_{\perp}$, en ambos casos son mayores que $g_e = 2.00$ para un electrón libre. El número de señales que se esperan es de 10 de acuerdo a $2nI+1$, donde $n=3$ y corresponde a los tres núcleos equivalentes con $S=1/2$ y $I=3/2$ que es el valor del espín nuclear. Sin embargo, cuando se analizó el sistema a TA no fue posible obtener el desdoblamiento de las señales. Es por esto que se llevó a cabo una dilución del 0.05% peso/peso del sistema trinuclear en una matriz diamagnética del compuesto mononuclear de Zn^{2+} del respectivo isómero. Posteriormente, se bajó la temperatura de

TA a temperaturas de N₂ líquido y de He líquido, donde fue posible obtener un mejor desdoblamiento de las señales, observando el acoplamiento hiperfino del electrón con el núcleo de Cu²⁺ con un valor de $A = -164 \text{ cm}^{-1}$. Figura 35.



**Figura 35. Espectro de RPE del compuesto trinuclear de Cu²⁺
 [Cu(R,R(-)cpse)₃(H₂O)₃]·7H₂O a 4K y 90K**

- **Susceptibilidad magnética**

Esta medida se llevó a cabo en un intervalo de temperatura de 4 a 300K; en donde lo que se observó es que el compuesto trinuclear del isómero *R,R(-)*H₂cpse presenta

acoplamiento antiferromagnético con frustración de espín a bajas temperaturas, en donde dos átomos de cobre(II) de los tres del sistema triangular se aparean y el otro queda sin aparearse. Sin embargo, el valor de $\chi_M T$ esperado para éste tipo de sistemas a 4K es alrededor de $0.4 \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}$ [5], y la curva que se presenta en la figura **36** muestra un valor mucho más bajo alrededor de $0.26 \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}$; por lo que se propone, que existe un camino de superintercambio magnético a través de interacciones intermoleculares por medio de las cuales hay un efecto cooperativo entre dos sistemas trinucleares de Cu^{+2} .

Para confirmar esta propuesta la curva de $\chi_M T$ contra T fue ajustada por medio de un Hamiltoniano expresado en la ecuación **33** cuyos estados electrónicos involucran acoplamiento antiferromagnético entre tres centros paramagnéticos son $S=1/2$ e interacciones intermoleculares.

(33)

Donde las interacciones intermoleculares se expresan como:

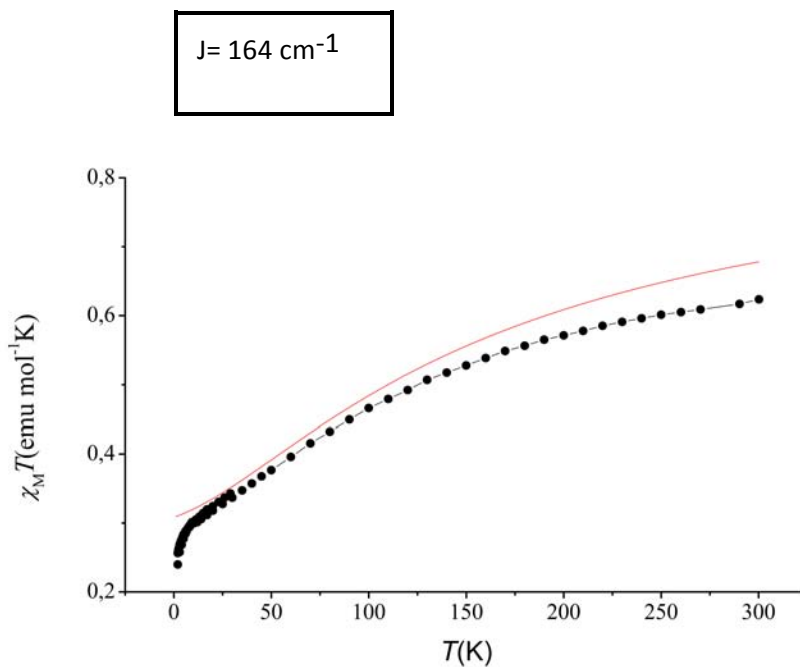


Figura 36. Curva de susceptibilidad magnética a temperatura variable para $[\text{Cu}(\text{R,R}(-)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. a) Curva experimental, b) Curva de ajuste derivada del Hamiltoniano para χT

Los parámetros reportados en la gráfica son: $J = 164 \text{ cm}^{-1}$ el cual corresponde a la constante de acoplamiento para este sistema y el valor de la $g = 1.76$ confirma que existe acoplamiento antiferromagnético.

Como se mencionó anteriormente se propone un camino de superintercambio magnético a través de puentes de hidrógeno, en donde la interacción más fuerte como se concluyó en el capítulo anterior corresponde a la localizada entre el hidrógeno en la molécula de agua coordinada en la posición apical de la pirámide de base cuadrada de cada átomo de Cu^{+2} y el oxígeno del carboxilato del sistema trinuclear siguiente. Como se muestra en la figura 37.

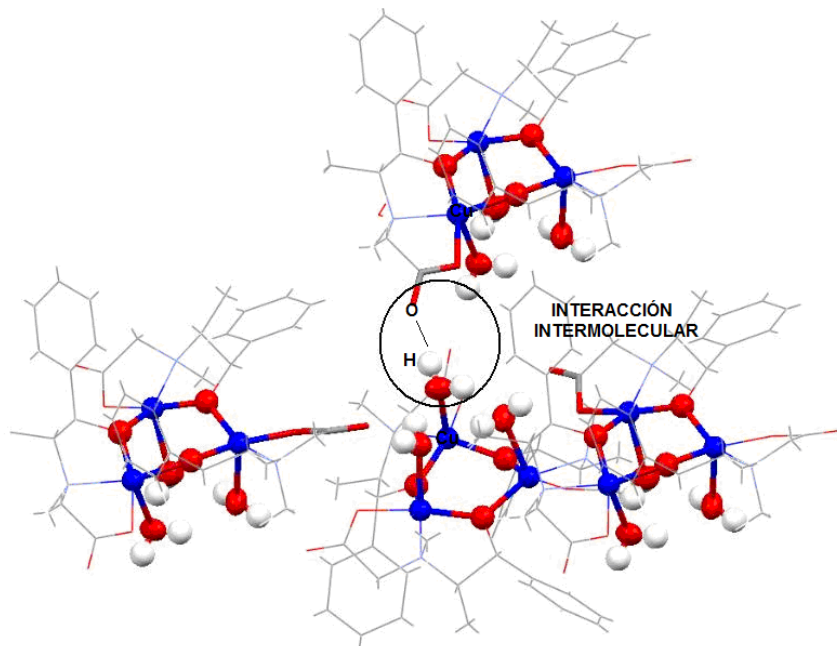


Figura 37. Camino de superintercambio magnético de un átomo de Cu^{2+} con otro átomo de Cu^{2+} que se encuentra en la molécula vecina a través de interacciones intermoleculares.

7.2. Compuesto trinuclear $[\text{Co}_3(\text{S,S}(-)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (9)

La gráfica 38 presenta el comportamiento del campo externo H con respecto a la magnetización a $T=4$ K; se observa que la muestra a un campo de 50000 Oe tiene un máximo de magnetización a 5.32 MB y no llega a la saturación indicando un estado irregular de espín a bajas temperaturas.[59]

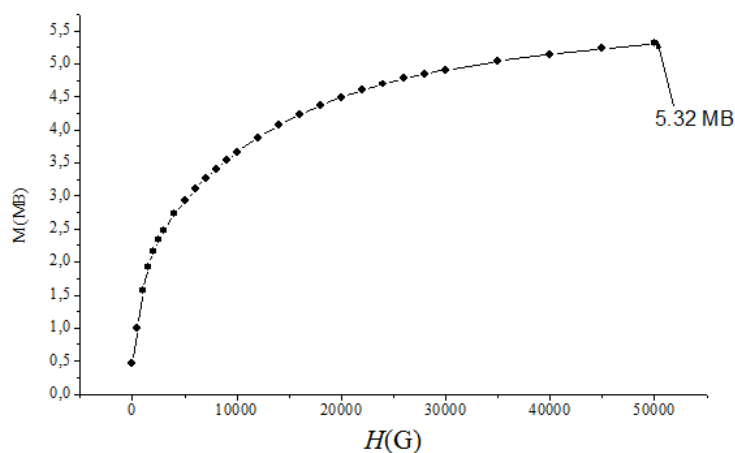
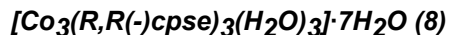


Figura 38. Magnetización Vs campo externo aplicado para $[\text{Co}_3(\text{R,R}(-)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (8)

En la figura 39 se muestra la dependencia del producto de $\chi_M T$ con respecto de T en un campo magnético de 300 Oe observando que hay un cambio brusco en la pendiente de $\chi_M T$ a una temperatura de Curie $T=6.4$ K. Este tipo de curva sugiere que existe ordenamiento de tipo ferrimagnético ó superparamagnético a bajas temperaturas.

Figura 39. Curva de $\chi_M T$ con respecto de T para el compuesto



Para ampliar el estudio sobre este compuesto se llevó a cabo la curva de susceptibilidad magnética a diferentes frecuencias con respecto a la temperatura. Esta es realizada con la finalidad de estudiar efectos dinámicos correspondientes a la relajación de magnetización. Si el vector de la magnetización puede relajarse lo suficientemente rápido, la susceptibilidad magnética medida variará en fase con el campo magnético. Esta componente en fase de la magnetización equivale a la susceptibilidad medida dc. Sin embargo, si la barrera que debe superar la magnetización durante el proceso de relajación es significativa en comparación con la activación térmica (KT) la susceptibilidad en fase disminuirá dando lugar a la aparición de una componente fuera de fase denominada χ_M'' . Por lo que respecta a la susceptibilidad magnética fuera de fase, la medida de temperatura y frecuencia a la que se alcanza el máximo de susceptibilidad permite extraer información acerca de la temperatura de bloqueo por encima de la cual el sistema se comporta como un superparamagneto.[63] En este contexto se observa que la figura 40 presenta una $T = 6.2 \text{ K}$ que corresponde a la componente χ_M'' a 1360 Hz, 98 Hz y 12 Hz, por lo que se concluye que esta es la temperatura de bloqueo por encima de la cual este sistema se comporta como un superparamagneto.

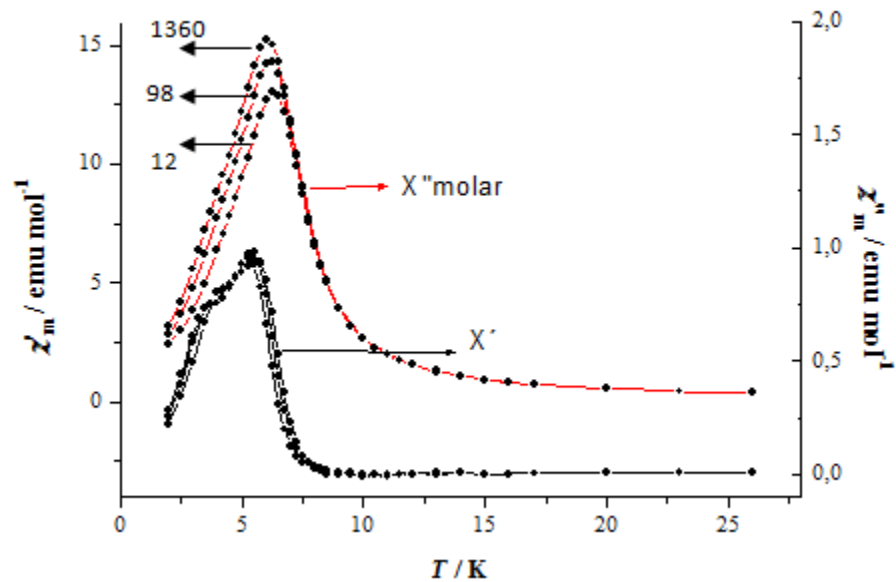


Figura 40. χ_M a diferentes frecuencias contra T para $[\text{Co}_3(\text{R,R}(-)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (8)

Finalmente se llevó a cabo la curva de histéresis como se presenta en la figura 41, en donde se observa magnetización remanente (M_R)= 1 MB y un campo coercitivo= 300 G. También se observa que a 10000 G no hay magnetización de saturación.

Figura 41. Ciclo de Histéresis para $[Co_3(R,R(-)cpse)_3(H_2O)_3] \cdot 7H_2O$ (8) a 4 K

De acuerdo a la propuesta de que este compuesto tiene propiedades superparamagnéticas se considera que el ciclo de histéresis evidencia dominios magnéticos. La propuesta es que cada dominio corresponde a un complejo polinuclear como sucede con otros sistemas superparamagnéticos.

7.3. Compuesto heterotrinuclear mixto de $[Cu_2Co(S,S(+))cpse)_3(H_2O)_3] \cdot 4H_2O$ (11)

Como en los casos anteriores primero se realizó una curva μ_B (MB) con respecto a el campo externo H aplicado a temperatura constante de T=4K. Se observa en la figura 42 un aumento en el valor de μ_B a medida que aumenta el campo, sin embargo no existe

magnetización de saturación a 5000 Oe y el máximo valor de μ_B al que se llega es de $\mu_B=2.72$ MB.

MB

Figura 42. Variación de μ_B con respecto a el campo magnético para el compuesto $[Cu_2Co(S.S(+))cpse)_3(H_2O)_3] \cdot 4H_2O(11)$

Posteriormente se llevó a cabo la curva de χT Vs T como se muestra en la figura 43 en donde se obtiene un cambio brusco en la pendiente al cual se le atribuye una temperatura de Curie de $T_c = 6.78$ K. Éste valor es similar al reportado para el sistema homotrinuclear con Co^{+2} y se sugiere un comportamiento similar pero con un estado de espín electrónico total mucho más bajo que para el caso anterior ya que el valor de $\chi_M T = 13.75$ emu mol⁻¹ K corresponde a 10.53 MB, de acuerdo a:

como se encuentra reportado en los anexos. Es importante mencionar que el valor de momento magnético efectivo determinado a temperatura ambiente utilizando el método de la balanza de Gouy $\mu_{\text{ef}} = 5.11$ MB se encuentra en el orden del valor obtenido a 300

K de la curva de susceptibilidad Vs T con un $\mu_{\text{ef}} = 5.3$ MB.

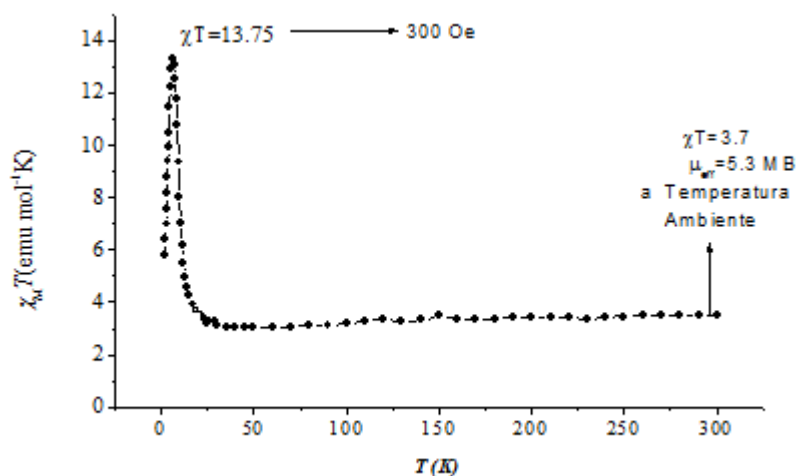
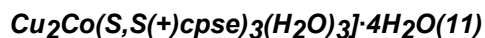


Figura 43. Variación de χT con respecto a la temperatura para el compuesto



7.4. Compuesto heterotrinuclear mixto de $[\text{Cu}_2\text{Ni}(\text{S},\text{S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}(12)$

La curva μ_B con respecto a el campo externo H aplicado a temperatura constante de $T=4K$ muestra un aumento en el valor de μ_B a medida que aumenta el campo, y no hay magnetización de saturación a 5000 Oe con un valor máximo de $\mu_B = 2.01$ MB. Figura 44.

MB

Figura 44. Variación de $M(MB)$ con respecto a el campo magnético en el compuesto $[Cu_2Ni(S,S(+))cpse)_3(H_2O)_3] \cdot 9H_2O(12)$

La curva de χT contra T mostrada en la figura 45 presenta acoplamiento antiferromagnético a bajas temperaturas y a temperatura ambiente no es constante el valor de χT lo cual es congruente con el comportamiento mostrado en la figura 44.

Para determinar el valor del acoplamiento antiferromagnético se realizó el ajuste de la curva experimental derivado de la ecuación de $\chi_M T$ a partir del Hamiltoniano para un sistema Cu-Cu-Ni y sus respectivos estados electrónicos. Ecuación 34.

S

S₁₋₃

E

2	1	-2J	-3J
1	0	-J	-2J
1	1	0	-J
0	1	J	0

Y el hamiltoniano es el siguiente:

(34)

Aplicando este ajuste se determinó un acoplamiento antiferromagnético de $J = -4.9 \text{ cm}^{-1}$

a)

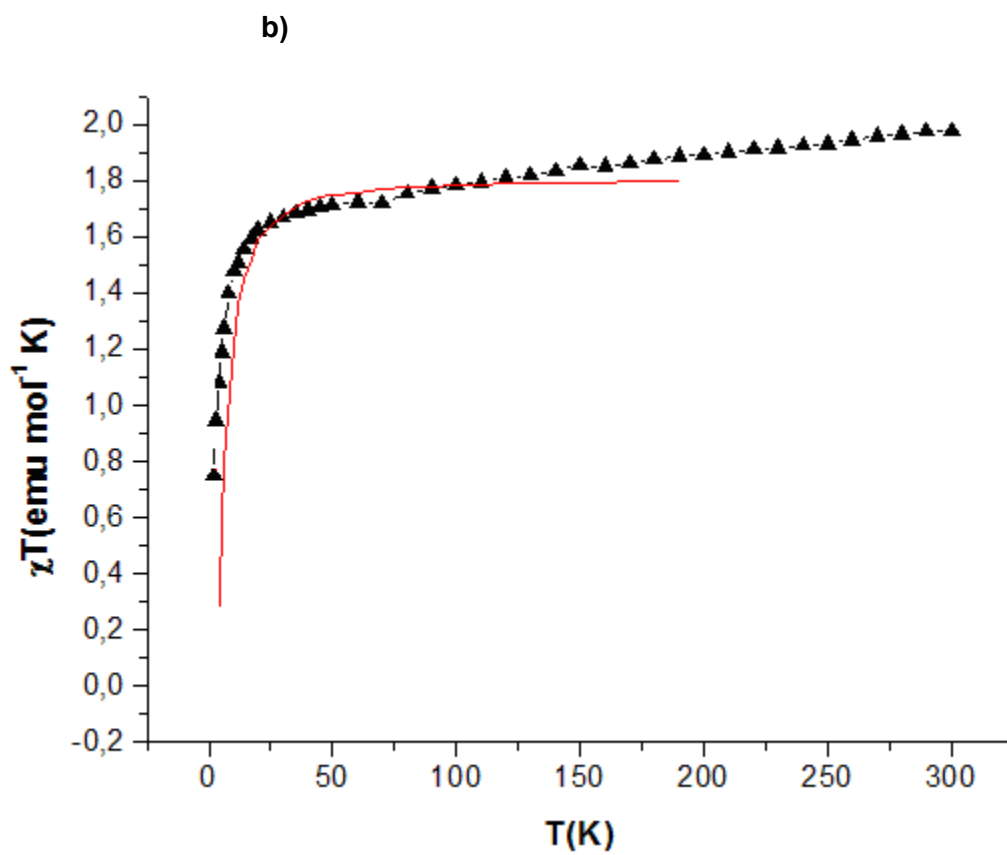


Figura 45. Curva de χT de $[\text{Cu}_2\text{Ni}(\text{S,S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (12) Vs T

a). Curva experimental, b) Curva de ajuste

8. CONCLUSIONES

- En los compuestos mononucleares de Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} los iones metálicos presentan geometría octaédrica y tienen coordinadas de forma tridentada dos moléculas de ligante a través de los pares de electrones libres de los oxígenos de los grupos alcohol y carboxilo. El nitrógeno y el centro metálico se convierten en centros estereogénicos posterior a la coordinación.
- El compuesto mononuclear de $[\text{Zn}(\text{S,S}(+)\text{hcpse})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ presenta isomería diferente a los compuestos homólogos con Cu^{2+} , Co^{2+} y Ni^{2+} ; ya que su isomería es ***mer cis-cis-trans*** y no ***facial todo trans***.
- Los compuestos homopolinucleares y heterotrinnucleares fueron sintetizados a partir de los compuestos mononucleares en donde la posición de coordinación fue favorecida por la acidez del hidrógeno del grupo alcohol. Estas síntesis fueron enantioselectivas ya que no se obtuvo otro isómero.
- El compuesto trinuclear de $[\text{Cu}_3(\text{R,R}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ presenta acoplamiento antiferromagnético que corresponde, a un mecanismo de frustración de espín a bajas temperaturas y a la interacción de superintercambio a través de puentes de hidrógeno entre el hidrógeno de la molécula de agua coordinada en la posición apical de la pirámide de base cuadrada del átomo de Cobre(II) y el oxígeno del carboxilato del sistema trinuclear vecino. Este acoplamiento es determinado a partir de los parámetros derivados del Hamiltoniano y su valor es de $J = -164 \text{ cm}^{-1}$.
- Para el compuesto trinuclear propuesto de Co^{2+} $[\text{Co}_3(\text{S,S}(+)\text{hcpse})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ se sugiere un comportamiento superparamagnético con una temperatura de Bloqueo = 6.7 K y una temperatura de Curie $T_c = 6.2 \text{ K}$.

- Para los compuestos heterotrinucleares sintetizados con los ligantes quirales mencionados se concluyó que al sustituir un átomo de cobre(II) por un átomo de níquel(II) en un sistema trinuclear se obtiene un sistema antiferromagnético y si se sustituye por un átomo de cobalto(II) se obtiene un sistema superparamagnético

9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. C. Juniak., *Angew. Chem Int. Ed. Engl. Vol. 36 (1997)* 1431.
2. M. Munata, L.P. Wu, T.K. Sowa. *Adv. Inorg. Chem. Vol 46 (1999)* 173.
3. Y.K. Shan, R.H. Huang, S.D. Huang. *Angew.Chem. Int. Ed. Engl. Vol 38 (1999)* 1751.
4. J. Ribas - Gisper. "Coordination Chemistry". Editions Omega. (2000)
5. J. Ribas - Gisper. "Coordination Chemistry". Editions Omega. (2008)
6. O. Kahn, C.J. Martínez. *Science. Vol 44 (1998)*, 279.
7. O. Kahn. "Molecular Magnetism", VCH Publishers. Inc. (1993).
8. O. Kahn, J.S. Miller, A.J. Epstein., "Molecule- Based Magnets" (EDS). *MRS Bulletin. Vol 25 (2000)* 1270.
9. M. Ohba, K. Okawa. *Coord. Chem. Rev. Vol 198 (2000)* 318.
10. E. Coronado, A. Forment-Aliaga, J.R. Galán-Mascaros, C. Martínez- Ferrero, A. Nuez, F.M. Romero. *Solid State Sciences. Vol 5 (2003)* 917.
11. K. Inove. " Magnetism: Molecule to Materials". *Vol 41 (2004)* 69.
12. A. Dei. *Angew. Chem. Int. Ed. Vol 44 (2005)* 1560.
13. H. Imai, K. Inove, K. Kikuchi, Y. Yoshida, M. Ito, T. Sunahara, S. Osaka. *Angew. Chem. Int. Ed. Vol 43 (2004)* 5518.
14. K. Okawa. *Coord. Chem. Rev. Vol 198 (2000)* 313.
15. R. Contreras, A. Flores-Parra, H. López-Sandoval, N. Barba-Behrens. *Coord. Chem. Rev. Vol 251 (2007)* 1852.

16. Y. Nakamura, S. Takeuchik, K. Okumura, Y. Ohgo. *Tetrahedron*. Vol 57 (2001) 5565.
17. H. López-Sandoval, N. Barba-Behrens, S. Bernès, N. Farfán-García, H. Höpft. J. *Chem. Soc. Dalton Trans*. Vol 17 (1997) 3415.
18. H. López-Sandoval, R. Contreras, A. Escuer, R. Vicente, S. Bernés, H. Nöth, G. Jeffery-Leigh, N. Barba-Behrens. *J. Chem. Soc. Dalton Trans*. Vol 12 (2002) 2648.
19. Huheey, Keiter y Keiter. "Química Inorgánica". Principios de Estructura y Reactividad, 4th Ed. Edit. OUP-HARLA. (1993).
20. Mc. Murry J. "Química Orgánica". International Thompson Editores; 5ª Ed. (2001).
21. Juaristi. "Introducción a la Estereoquímica y análisis conformacional". CINVESTAV, 2ª Ed. México (1998).
22. Y. Amano, K. Osaki, T. Watanabe. *Bull Chem Soc Jpn*. Vol 37 (1964) 1363.
23. T. Uno, Y. Amano. *Yakugaku Zasshi*. Vol 87 (1962) 1176.
24. N. Farfán, R. Contreras. *Heterocycles*. Vol 23 (1985) 2589.
25. N. Farfán, L. Cuellar, J.M. Aceves, R. Contreras. *Synthesis*. Vol 14 (1987) 927.
26. T. Mancilla, R. Contreras. *Organomet. Chem*. Vol 321(1987) 191.
27. T. Mancilla, L. Carrillo. *Main Group Metal Chemistry*. Vol 17 (1995) 363.
28. J.S. Miller, M. Drillon (EDS). "Magnetism: Molecule to Materials". (2001).
29. A. Bencini, C. Benelli, A. Dei, D. Gatteschi. *Inorg. Chem*. Vol 24 (1985) 695.
30. M. Angoroni, G.A. Ardizzola, T. Beringhelli, La Monica, D. Gatteschi, N. Masciocchi, M. Moret, *J. Chem. Soc Dalton Trans*. Vol 6 (1990), 3305.
31. Y. Journaux, J. Sletten, O. Kahn. *Inorg. Chem*. Vol 25 (1986) 439.

32. B. Lippard. "Principles of Bioinorganic Chemistry". University Science Book USA. (1994).
33. R. Drago. "Physical Methods for Chemists". 2ª Ed. (1992)
34. H. López- Sandoval. Síntesis y Caracterización de compuestos de Coordinación Ópticamente Activos con derivados de Efedrina. Tesis de Doctorado. Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México (2003).
35. R. Carlin en Magnetochemistry, Springer-Verlag, L. Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo. (1986).
36. V.B. Vleck, J.H. "In the Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities". Oxford University Press. (1932).
37. B. Bleaney, K. D. Proc. Roy. Soc. London A. Vol 2 (1952) 214.
38. H.A. Kramers. *Physica*. Vol 1 (1934) 182.
39. P.W, Anderson. *Phys. Rev.* Vol 79 (1950) 350.
40. P.W, Anderson, *Phys.Rev.* Vol 1 (1959) 115.
41. P.W. Anderson. "Theory of the Magnetic Interaction: Exchange in insulators and super conductors". (1963).
42. P.J. Huy, J.C. Thibeaulty, J.C. Hoffmann. *J Ame. Chem. Soc.* Vol 97 (1975) 4884.
43. C.K. Jorgensen. "Absortion Spectra and Chemical Bonding in Complexes, Pergamon Press" Oxford (1962).
44. C.K. Jorgensen. "Modern Aspects of Ligand Fiel Theory, North Holland Publishing Co". Amnsterdam (1971).
45. Jothan, R. W, Kette, S. F. A. *Inorg Chem.* Vol 9 (1970) 1390.
46. O. Kahn. J. Briat. *Chem. Soc. Faraday Trans.2.* Vol 72 (1976) 268.

47. L. Noodleman, J. G. Norman, J. G. Jr. *J. Chem Phys. Vol 70 (1979)* 4903.
48. L. Noodleman. *J. Chem Phys. Vol 74 (1981)* 5737.
49. L. Noodleman, C. Peny, D. Case, D.A. Mouesca, J. M. *Coord. Chem. Rev. Vol 144 (1995)* 199.
50. K. Nakamoto. "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds". 4th Ed., Jhon Wiley & Sons, USA. (1986).
51. A. B. P. Lever. "Inorganic Electronic Spectroscopy" 2^a Ed., Elsevier. The Netherlands (1986).
52. N. W. Greenwood, A. Earnshaw. "Chemistry of the Elements", 4th Ed. Canada. Edit Pergamon Press (1984).
53. W. H. Zachanasen, R. C. L. Mooney. *J. Chem. Phys. Vol 2 (1634)* 34.
54. G. A. Jeffrey. "An Introduction to Hidrogen Bonding" Ed. Oxford University Press, New York.(1998).
55. R. Aylor, O. Kenar, W. Versichel. *Acta Cryst. Vol 1340 (1984)* 280.
57. A. Gerard, V. Alcibada, I. Mutikainen, O. Roubeau, U. Turpeinen, J. Reedijk., *J. Inorg. Chem. Vol 18 (2000)* 2179.
58. J. Clifford, G. Hawkins, A. Lawrance, A. Palmer. *J. Chem. Phys. Vol 31 (1978)* 2339.
59. Z. Tomkowicz, S. Ostrovsky, H. Muller-briunz, A. J. Hussein Eltmimi, M. Rams, D. A. Brown, and W., Haase. *Inorg. Chem. Vol 47 (2008)* 6956.
60. T. Yi, C. Ho-Chol, G. Song, S. Kitagawa. *J. Inorg. Chem. Vol 17 (2006)* 138.
61. D. Gatteschi, S. Roberta, J. Villain. "Molecular nanomagnets". Oxford University (2006).

62. M. Kurmo., *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A. Vol 357 (1999)* 3041.
63. P. Gerbier, N. Domingo, D. Gómez- Segura, D. Ruiz- Molina, D. Amabilino. *J. Materials Chemistry. Vol 14 (2004)* 2455.

10. ANEXOS

Apéndice 1. Información cristalográfica del compuesto de coordinación*a). Datos del cristal y refinamiento de la estructura de difracción de rayos-X.*

Fórmula	$\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_6$
Peso fórmula	511.92
Temperatura	293 K
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	$P2_1 P2_1 P2_1$
Dimensiones de la celda unitaria	$a=7.96620(10) \text{ \AA} \quad \alpha=90^\circ$ $b=12.8995(2) \text{ \AA} \quad \beta=90^\circ$ $c=24.3648(4) \text{ \AA} \quad \gamma=90^\circ$
Volumen de la celda (\AA^3)	2503.73
No. de unidades (Z)	1

b) Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros en desplazamientos isotrópicos equivalentes ($A^2 \times 10^3$).

	x	y	z	B_{iso}^*/B eq
C3	0.7364 (8)	0.4040 (4)	0.14760 (19)	
C4	0.7617 (7)	0.5201 (4)	0.13384 (18)	
C5	0.8553 (8)	0.6839 (4)	0.1775 (2)	
C6	0.8689 (6)	0.7300 (4)	0.2340 (2)	
C7	0.7927 (8)	0.4134 (4)	0.3563 (2)	
C8	0.6482 (7)	0.4900 (4)	0.36694 (19)	
C9	0.4495 (7)	0.6021 (4)	0.3166 (2)	
C10	0.4150 (6)	0.6438 (3)	0.2592 (2)	
C11	1.0350 (6)	0.5343 (5)	0.1829 (2)	
C12	0.4366 (8)	0.4183 (4)	0.3020 (2)	
C13	0.5970 (8)	0.3548 (4)	0.11422 (19)	
C14	0.6318 (9)	0.2847 (5)	0.0730 (2)	
C15	0.4978 (10)	0.2355 (5)	0.0459 (2)	

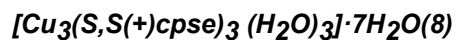
C16	0.3341 (10)	0.2543 (6)	0.0605 (3)
C17	0.3001 (9)	0.3249 (6)	0.1012 (3)
C18	0.4265 (8)	0.3760 (5)	0.1276 (2)
C19	0.9058 (8)	0.4088 (4)	0.4059 (2)
C20	1.0045 (9)	0.4934 (6)	0.4212 (3)
C21	1.0999 (11)	0.4916 (8)	0.4692 (3)
C22	1.1015 (15)	0.4090 (9)	0.5013 (4)
C23	1.0099 (15)	0.3219 (8)	0.4870 (4)
C24	0.9094 (12)	0.3193 (6)	0.4391 (3)
C25	0.8386 (9)	0.5335 (6)	0.0759 (2)
C26	0.5440 (9)	0.4568 (6)	0.4163 (2)
H1	0.680 (9)	0.344 (6)	0.213 (3)
H2	0.933 (9)	0.413 (5)	0.298 (3)
H3	0.8407	0.365	0.1407
H4	0.6499	0.5499	0.1334
H7	0.7492	0.3442	0.3485
H8	0.7	0.5575	0.3756
H14	0.743	0.2698	0.0634

H15	0.5209	0.1887	0.0183
H16	0.2485	0.2179	0.043
H17	0.1883	0.3381	0.1108
H18	0.4006	0.4249	0.1553
H20	1.0087	0.5518	0.3986
H21	1.161	0.5501	0.4788
H22	1.1665	0.4089	0.5333
H23	1.0126	0.264	0.51
H24	0.848	0.2606	0.429
H51	0.9461	0.7077	0.1554
H52	0.7497	0.706	0.1612
H91	0.5111	0.6544	0.3363
H92	0.343	0.59	0.3356
H111	1.0362	0.4602	0.1865
H112	1.0957	0.5553	0.1505
H113	1.0848	0.5647	0.2145
H121	0.3481	0.414	0.3291
H122	0.3869	0.4278	0.266

H123	0.4993	0.3547	0.3025
H251	0.7658	0.5069	0.048
H252	0.9428	0.497	0.0742
H253	0.8582	0.6057	0.0688
H261	0.6126	0.4602	0.4489
H262	0.4488	0.5035	0.4197
H263	0.5031	0.387	0.4111
N1	0.8605 (5)	0.5696 (3)	0.17867 (17)
N2	0.5497 (5)	0.5058 (3)	0.31580 (17)
O1	0.6983 (5)	0.3990 (3)	0.20434 (13)
O2	0.8801 (4)	0.4520 (2)	0.30934 (13)
O3	0.8201 (5)	0.6744 (2)	0.27446 (14)
O4	0.4987 (5)	0.6060 (3)	0.22011 (15)
O5	0.9192 (5)	0.8207 (2)	0.23905 (18)
O6	0.3033 (4)	0.7118 (2)	0.2549 (2)
Zn1	0.72364 (6)	0.53299 (3)	0.25179 (2)
H71	1.0152	0.7268	0.3835
H72	0.9535	0.6884	0.3304

O7	1.0552 (11)	0.7028 (6)	0.3520 (4)
H81	0.4091	0.6458	0.1508
H82	0.4487	0.716	0.1151
O8	0.368 (3)	0.6819 (15)	0.1273 (7)

Apéndice 2. Información cristalográfica del compuesto de coordinación



a). Datos del cristal y refinamiento de la estructura de difracción de rayos-X.

a). Datos de celda unidad.

Fórmula	$\text{C}_{36}\text{H}_{51}\text{Cu}_3\text{N}_3\text{O}_{12}$
Peso fórmula	1053.11
Temperatura	293 K
Sistema cristalino	Trigonal R32
Grupo espacial	R 3 2
Dimensiones de la celda unitaria	$a=15.1844(2) \text{ \AA} \quad \alpha=90^\circ$ $b=15.1844(2) \text{ \AA} \quad \beta=90^\circ$ $c=37.5659(7) \text{ \AA} \quad \gamma=120^\circ$
Volumen de la celda (\AA^3)	7501 \AA^3
No. de unidades (Z)	3

b) Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros en desplazamientos isotrópicos equivalentes ($\text{Å}^2 \times 10^3$).

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$ Occ. (<1)
C3	0.0087 (3)	-0.1926 (3)	0.25639 (10)	0.0361
C4	0.1185 (3)	-0.1580 (3)	0.26732 (10)	0.0366
C5	0.2930 (3)	-0.0310 (3)	0.24778 (12)	0.0448
C6	0.3411 (3)	0.0654 (3)	0.22544 (11)	0.0462
C11	0.1763 (4)	-0.1535 (4)	0.20526 (11)	0.0531
C13	-0.0622 (3)	-0.2385 (3)	0.28786 (10)	0.0398
C14	-0.0668 (3)	-0.1777 (4)	0.31431 (11)	0.0528
C15	-0.1294 (4)	-0.2211 (5)	0.34387 (15)	0.074
C16	-0.1874 (4)	-0.3252 (5)	0.34659 (16)	0.077
C17	-0.1848 (4)	-0.3852 (4)	0.32062 (17)	0.0782
C18	-0.1221 (3)	-0.3441 (3)	0.29141 (12)	0.0533
C25	0.1339 (3)	-0.2459 (3)	0.27874 (13)	0.0515
H3	-0.0059	-0.2435	0.2385	0.0309*
H4	0.1322	-0.1218	0.2896	0.0341*
H10	0.4563	0.4402	0.5155	0.1179*

H11	0.0558	0.0244	0.4279	0.169*	0.667
H14	-0.0276	-0.1078	0.3128	0.0467*	
H15	-0.13	-0.1782	0.3613	0.0743*	
H16	-0.2279	-0.3548	0.367	0.0807*	
H17	-0.2259	-0.4554	0.322	0.0755*	
H18	-0.1203	-0.3872	0.2738	0.0433*	
H51	0.317	-0.0716	0.2377	0.0419*	
H52	0.3002	-0.0135	0.2725	0.0404*	
H71	0.0954	0.0494	0.1632	0.0643*	
H72	0.1457	0.0014	0.1537	0.064*	
H81	0.2129	0.1177	0.4634	0.2006*	
H82	0.1276	0.0651	0.4861	0.2007*	
H91	0.3781	0.275	0.4638	0.1347*	
H92	0.3842	0.2031	0.449	0.1347*	
H111	0.1049	-0.1918	0.1978	0.0483*	
H112	0.1991	-0.2014	0.2092	0.0485*	
H113	0.2162	-0.1074	0.1871	0.048*	
H251	0.0963	-0.275	0.3006	0.0477*	
H252	0.1084	-0.2986	0.2604	0.0464*	

H253	0.2055	-0.2221	0.283	0.0469*
N1	0.1851 (2)	-0.0947 (2)	0.23739 (8)	0.0363
O1	0.00474 (18)	-0.10711 (19)	0.24223 (8)	0.0394
O3	0.2803 (2)	0.09667 (19)	0.21551 (7)	0.0447
O5	0.4325 (2)	0.1091 (3)	0.21892 (10)	0.0687
O7	0.1055 (3)	0.0024 (3)	0.16810 (8)	0.0672
O8	0.1581 (7)	0.0815 (6)	0.4680 (3)	0.1982
O9	0.3507 (6)	0.2300 (5)	0.45029 (15)	0.131
O10	0.4108 (4)	0.4108 (4)	0.500000 (10)	0.122
O11	0.000000 (10)	0.000000 (10)	0.4177 (4)	0.1704
Cu1	0.13645 (3)	0.00492 (3)	0.229203 (10)	0.0349

c). Parámetros de desplazamientos anisotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$). Los parámetros anisotrópicos tienen la forma de factor exponencial $2\pi^2[h^2 a^2 U^{11} + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
C3	0.0363 (18)	0.0318 (17)	0.044 (2)	0.0200 (15)	-0.0005 (15)	0.0016 (15)
C4	0.0365 (19)	0.0340 (19)	0.042 (2)	0.0193 (16)	-0.0023 (15)	0.0020 (15)
C5	0.0343 (19)	0.046 (2)	0.056 (2)	0.0216 (18)	-0.0002 (16)	0.0039 (19)
C6	0.037 (2)	0.049 (2)	0.048 (2)	0.0189 (18)	0.0011 (16)	0.0003 (18)
C11	0.060 (3)	0.055 (2)	0.052 (2)	0.034 (2)	0.009 (2)	-0.0038 (19)
C13	0.0338 (19)	0.040 (2)	0.050 (2)	0.0220 (16)	0.0019 (16)	0.0046 (16)
C14	0.049 (3)	0.058 (3)	0.057 (3)	0.031 (2)	0.006 (2)	-0.004 (2)

C15	0.064 (3)	0.109 (5)	0.066 (3)	0.056 (4)	0.010 (3)	-0.007 (3)
C16	0.067 (3)	0.104 (5)	0.072 (3)	0.052 (3)	0.028 (3)	0.028 (3)
C17	0.069 (3)	0.064 (3)	0.101 (4)	0.032 (3)	0.027 (3)	0.039 (3)
C18	0.053 (3)	0.043 (2)	0.065 (3)	0.024 (2)	0.015 (2)	0.010 (2)
C25	0.044 (2)	0.053 (2)	0.066 (3)	0.030 (2)	-0.002 (2)	0.012 (2)
N1	0.0339 (16)	0.0415 (18)	0.0379 (15)	0.0222 (14)	-0.0018 (12)	-0.0007 (12)
O1	0.0317 (13)	0.0290 (12)	0.0591 (15)	0.0165 (11)	0.0010 (11)	0.0086 (12)
O3	0.0436 (15)	0.0410 (15)	0.0491 (15)	0.0209 (12)	0.0066 (12)	0.0066 (11)

C3—Cu1 ⁱ	2.849□(4)	C14—H14	0.923
C3—C4	1.532□(5)	C15—C16	1.376□(8)
C3—C13	1.514□(5)	C15—H15	0.927
C3—H3	0.963	C16—C17	1.349□(9)
C3—O1	1.431□(4)	C16—H16	0.944
C3—Cu1	2.825□(4)	C17—C18	1.380□(7)
C4—C25	1.528□(5)	C17—H17	0.93
C4—H4	0.963	C18—H18	0.941
C4—N1	1.496□(5)	C25—H251	0.97
C4—Cu1	2.751□(4)	C25—H252	0.977
C5—C6	1.521□(6)	C25—H253	0.973
C5—H51	0.939	H10—O10	0.84
C5—H52	0.958	H11—O11	0.83
C5—N1	1.480□(5)	H71—O7	0.823
C5—Cu1	2.781□(4)	H72—O7	0.822
C6—O3	1.286□(5)	H81—O8	0.752
C6—O5	1.227□(5)	H82—O8	0.788
C6—Cu1	2.768□(4)	H91—O9	0.785
C11—H111	0.981	H92—O9	0.797

C11—H112	0.961	N1—Cu1	2.011□(3)
C11—H113	0.948	O1—Cu1 ⁱ	1.949□(2)
C11—N1	1.468□(5)	O1—Cu1	1.932□(2)
C13—C14	1.382□(6)	O3—Cu1	1.983□(3)
C13—C18	1.399□(6)	O7—Cu1	2.339□(3)
C14—C15	1.395□(7)	Cu1—Cu1 ⁱⁱ	3.5257□(6)
Cu1 ⁱ —C3—C4	147.3□(2)	C4—N1—Cu1	102.4□(2)
Cu1 ⁱ —C3—C13	87.3□(2)	C5—N1—Cu1	104.6□(2)
C4—C3—C13	110.5□(3)	C11—N1—Cu1	112.1□(2)
Cu1 ⁱ —C3—H3	94.8	C3—O1—Cu1 ⁱ	114.1□(2)
C4—C3—H3	103.7	C3—O1—Cu1	113.5□(2)
C13—C3—H3	110.5	Cu1 ⁱ —O1—Cu1	130.62□(14)
C4—C3—O1	108.7□(3)	C6—O3—Cu1	114.0□(2)
C13—C3—O1	111.4□(3)	H71—O7—H72	109.3
H3—C3—O1	111.8	H71—O7—Cu1	109.2
Cu1 ⁱ —C3—Cu1	76.83□(9)	H72—O7—Cu1	120.1
C4—C3—Cu1	71.4□(2)	H82—O8—H81	133.5
C13—C3—Cu1	136.4□(2)	H92—O9—H91	106.9
H3—C3—Cu1	111.1	H10—O10—H10 ⁱⁱⁱ	94.8
C3—C4—C25	113.1□(3)	H11 ⁱⁱ —O11—H11	100.2
C3—C4—H4	108.4	H11 ⁱⁱ —O11—H11 ⁱ	100.2
C25—C4—H4	99.8	H11—O11—H11 ⁱ	100.2
C3—C4—N1	106.8□(3)	O7—Cu1—Cu1 ⁱⁱ	80.62□(8)
C25—C4—N1	115.0□(3)	O7—Cu1—N1	106.49□(12)
H4—C4—N1	113.6	Cu1 ⁱⁱ —Cu1—N1	164.31□(8)
C3—C4—Cu1	76.71□(19)	O7—Cu1—C4	124.54□(13)

C25—C4—Cu1	160.5□(3)	Cu1 ⁱⁱ —Cu1—C4	132.58□(8)
H4—C4—Cu1	92.4	O7—Cu1—C6	97.94□(12)
N1—C4—Cu1	45.55□(15)	Cu1 ⁱⁱ —Cu1—C6	135.01□(10)
C6—C5—H51	104.7	N1—Cu1—C6	58.95□(12)
C6—C5—H52	109.6	C4—Cu1—C6	85.14□(12)
H51—C5—H52	123	O7—Cu1—O3	84.18□(12)
C6—C5—N1	109.0□(3)	Cu1 ⁱⁱ —Cu1—O3	111.95□(8)
H51—C5—N1	97.6	N1—Cu1—O3	83.02□(11)
H52—C5—N1	111.8	C4—Cu1—O3	110.24□(11)
C6—C5—Cu1	73.6□(2)	C6—Cu1—O3	25.11□(11)
H51—C5—Cu1	132.8	O7—Cu1—C5	115.30□(13)
H52—C5—Cu1	100.3	Cu1 ⁱⁱ —Cu1—C5	156.96□(9)
C5—C6—O3	115.3□(3)	N1—Cu1—C5	30.99□(12)
C5—C6—O5	119.9□(4)	C4—Cu1—C5	53.36□(11)
O3—C6—O5	124.7□(4)	C6—Cu1—C5	31.81□(12)
C5—C6—Cu1	74.6□(2)	O7—Cu1—O1 ⁱⁱ	97.62□(12)
O5—C6—Cu1	165.5□(3)	Cu1 ⁱⁱ —Cu1—O1 ⁱⁱ	24.57□(7)
H111—C11—H112	107.8	N1—Cu1—O1 ⁱⁱ	155.65□(11)
H111—C11—H113	109.9	C4—Cu1—O1 ⁱⁱ	131.09□(12)
H112—C11—H113	109.3	C6—Cu1—O1 ⁱⁱ	114.99□(13)
H111—C11—N1	109.5	O7—Cu1—C3	108.15□(12)
H112—C11—N1	112.1	Cu1 ⁱⁱ —Cu1—C3	107.27□(7)
H113—C11—N1	108.2	N1—Cu1—C3	57.44□(11)
C3—C13—C14	121.0□(3)	C4—Cu1—C3	31.86□(10)
C3—C13—C18	120.5□(4)	C6—Cu1—C3	115.58□(12)
C14—C13—C18	118.5□(4)	O7—Cu1—O1	97.07□(12)
C13—C14—C15	120.4□(5)	Cu1 ⁱⁱ —Cu1—O1	80.54□(7)

C13—C14—H14	120.5	N1—Cu1—O1	84.65□(12)
C15—C14—H14	119.1	C4—Cu1—O1	58.85□(10)
C14—C15—C16	119.7□(5)	C6—Cu1—O1	143.26□(12)
C14—C15—H15	118.3	O7—Cu1—C3 ⁱⁱ	108.75□(12)
C16—C15—H15	121.9	Cu1 ⁱⁱ —Cu1—C3 ⁱⁱ	51.27□(7)
C15—C16—C17	120.2□(5)	N1—Cu1—C3 ⁱⁱ	134.59□(11)
C15—C16—H16	119.9	C4—Cu1—C3 ⁱⁱ	126.70□(11)
C17—C16—H16	119.8	C6—Cu1—C3 ⁱⁱ	88.41□(12)
C16—C17—C18	121.1□(5)	O3—Cu1—C5	56.88□(11)
C16—C17—H17	120.4	O3—Cu1—O1 ⁱⁱ	96.32□(11)
C18—C17—H17	118.5	C5—Cu1—O1 ⁱⁱ	132.40□(12)
C13—C18—C17	120.0□(5)	O3—Cu1—C3	140.34□(11)
C13—C18—H18	120.1	C5—Cu1—C3	84.36□(11)
C17—C18—H18	119.9	O1 ⁱⁱ —Cu1—C3	118.16□(12)
C4—C25—H251	108.8	O3—Cu1—O1	167.44□(10)
C4—C25—H252	110.3	C5—Cu1—O1	111.96□(10)
H251—C25—H252	108.8	O1 ⁱⁱ —Cu1—O1	95.90□(15)
C4—C25—H253	110.6	C3—Cu1—O1	27.70□(10)
H251—C25—H253	108.9	O3—Cu1—C3 ⁱⁱ	73.13□(10)
H252—C25—H253	109.4	C5—Cu1—C3 ⁱⁱ	106.12□(12)
C4—N1—C5	113.2□(3)	O1 ⁱⁱ —Cu1—C3 ⁱⁱ	27.30□(10)
C4—N1—C11	113.6□(3)	C3—Cu1—C3 ⁱⁱ	131.96□(15)
C5—N1—C11	110.4□(3)	O1—Cu1—C3 ⁱⁱ	117.84□(12)

Apéndice 3. Fórmula para determinar el momento magnético efectivo.

