



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE  
COMPUESTOS DE COORDINACIÓN CON LIGANTES QUIRALES**

**TESIS**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA:

YENNY PATRICIA AVILA TORRES

TUTOR: Dra. NORÁH BARBA BEHRENS

FACULTAD DE QUÍMICA

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR

Dra. ELIZABETH CHAVIRA

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

Dr. ISRAEL BETANCOURT

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

MÉXICO, D. F. JUNIO 2013



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.

En el trabajo escrito a continuación se resume el proyecto desarrollado para obtener el grado de Doctor en Ciencia e Ingeniería de Materiales, titulado “Síntesis, evaluación y caracterización de las propiedades magnéticas de compuestos de coordinación con ligantes quirales”.

Se llevaron a cabo dos publicaciones internacionales en revistas indexadas, con respecto al contenido del trabajo:

1. Yenny Ávila-Torres, Horacio López-Sandoval, Edgar Mijangos, Liliana Quintanar, Esau E. Rodríguez, Angelina Flores-Parra, Rosalinda Contreras, Ramón Vicente, Geert L.J.A. Rikken, Norah Barba-Behrens. *Polyhedron*. 51, **2013**, 298.
2. Yenny Ávila-Torres, Lázaro Huerta, and Noráh Barba-Behrens. *Journal of Chemistry*. **2013**. En prensa.

El trabajo fue presentado en los siguientes congresos internacionales, encuentros nacionales y seminarios:

1. Synthesis, characterization and magnetic properties of coordination compounds with chiral compounds. EICC-1 First EuCheMS. Inorganic Chemistry Conference. Manchester. UK. 11- 14 Abril del **2011**. Modalidad Poster.
2. Síntesis, caracterización y evaluación de las propiedades magnéticas de compuestos de coordinación con ligantes quirales derivados de aminoalcoholes. Encuentro Nacional de Química Inorgánica. Guadalajara- México. 29-3 Junio **2011**. Conferencia oral.
3. Magneto- optic study of chiral aminoalcohols. Challenges in Inorganic and Materials Chemistry (ISACS8), Toronto- Canadá. 19 - 22 Julio **2012**. Modalidad Poster.
4. Síntesis, caracterización y evaluación de las propiedades ópticas y magnéticas de compuestos de coordinación con ligantes quirales. Importancia del concepto homoquiralidad. Seminario Sotero Prieto. Departamento en estado sólido y materia condensada. Instituto de Física. Universidad Nacional Autónoma de México. 7 de Septiembre del **2011**. Conferencia oral.

5. Correlación magnética de sistemas ópticos con manganeso(II), cobalto(II) y cobre(II).  
Facultad de Ciencias. Grupo de óptica. Universidad Nacional Autónoma de México. 20 de Febrero del **2012**. Conferencia oral.

Finalmente se menciona que se llevó a cabo una estancia de investigación en el Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses. Bajo la asesoría del Prof. Geert Rikken. (Toulouse) Francia. Las actividades realizadas fueron la caracterización magnética de todos los compuestos obtenidos en el presente trabajo. Lo cual implicó las medidas de susceptibilidad magnética a temperatura variable, magnetización a campo variable, resonancia paramagnética electrónica y dicroísmo circular magnético.

## DEDICATORIA

Después de trabajar duro de forma constante y continua, siento que está llegando el momento. Un momento cargado de sueños, de sacrificios, de alegrías, de reflexiones, de emociones y porque no de varias equivocaciones. El momento que soñé desde hace unos años, cuando decidí ir por más. Ahora casi a cinco metros de la meta, miro a mí alrededor y resulta que no voy sola. Al lado mío están esas personitas que han creído en mí. Mis padres, mis hermanos, Santi, Mary y Renata.

Doctorado, puede significar muchas cosas. Seguramente mi abuela pensará que soy médico y se le hará extraño que nunca me haya atrevido a formularle nada. Pues así es, ellos creyeron en mí sin saber bien de que se trataba esto, lo fueron aprendiendo en el camino y yo también. Para mí es importante dedicarles con estas palabras, este pequeño paso que doy en mi vida profesional a mi familia, porque si de algo siempre si he estado segura es que cuento con la mejor.

A mis amigos, que se convierten como muchas veces lo he dicho en hermanos. Esos amigos que están ahí, simplemente en el momento y lugar correcto. Están afuera de un predoctoral esperando que va a pasar, disimuladamente preguntando y cómo le fue en el tutelar?. Queriendo siempre lo mejor para cada uno de nosotros, ¡claro así debe de ser!; de lo contrario, plan de contingencia, beca para dos. A Edwin, Angelita, Nini, Fabián, Jaimico, Vic, Raz , Keny, Sonia, Isra, Oma, Carito y Lázaro una especial dedicatoria. Sólo hay una palabra para reunirlos a todos ustedes y es apoyo incondicional.

A mis compañeros de laboratorio y vecinos que también son mis amigos, Horacio, Lorena, Adri, Rulas, Raulito, Omar, Yoe, Milton, Karla, Dani, Suizo.

A Paty Fierro, que sin lugar a dudas es como una mamá para todos.

Y a la Dra. Norah porque ha confiado en mí, por guiarme, apoyarme y brindarme las herramientas para cumplir con esta meta.

## 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. Geert Rikken, por coordinar y guiar mi estancia de investigación en el Laboratorio Nacional de Campos Magnéticos, en Toulouse (FRANCIA). Se llevaron a cabo las medidas de magnetización, dicroísmo circular magnético y resonancia paramagnética electrónica.

A la Dra. Rosalinda Contreras por el apoyo para la síntesis de los ligantes (N-[2-hidroxi-1(S)-metil-2(S)-feniletil]-N-metilglicina y N-[2-hidroxi-1(R)-metil-2(R)-feniletil]-N-metilglicina) utilizados en el presente proyecto de investigación.

A la Dra. Liliana Quintar, por brindarme asesoría y permitirme hacer las medidas de dicroísmo circular en el laboratorio de Bioinorgánica del CINVESTAV (IPN).

Al Dr. Felipe Bravo y al Dr. Miguel A. González-Fuentes por llevar a cabo las medidas de voltamperometría cíclica.

Al Dr. Miguel Castro y el Dr. Israel Valencia por el apoyo en los estudios electrónicos teóricos de los ligantes y los compuestos de coordinación.

Al Dr. Edgar Mijangos y el Dr. Alfredo Toscano por resolver las estructuras de difracción de rayos-X.

Un especial agradecimiento a los miembros de mi comité tutor, a la Dra. Elizabeth Chavira y el Dr. Israel Betancourt por todas sus correcciones y sugerencias en el desarrollo de éste trabajo.

Al jurado asignado, Dr. Iván Castillo, Dra. Martha Sosa, Dr. Raúl Valenzuela, Dra. Norah Barba y Dr. Francisco Mendez; por aclararme y corregirme en todos los aspectos de mi trabajo de investigación.

Al Dr. Horacio López Sandoval por sus aportes significativos en el desarrollo del trabajo.

A la B. Patricia Fierro porque hace posible que todo se haga de forma ordenada y oportuna en el laboratorio.

A Lázaro Huerta por el apoyo constante en las medidas de XPS, así como a la interpretación.

A Q. Victor Lemos y Nayeli Lopez por llevar a cabo los análisis elementales.

A Q. Marisela L. por su amable apoyo con la realización de los análisis de FTIR.

A Alejandro Solano por brindarme su apoyo en la medición y comprensión de los espectros de resonancia paramagnética electrónica.

A Ester, Isabel y al Dr. Felipe del Castillo; por ayudarme en todos y cada uno de los trámites, por acogerme y brindarme su confianza en cada momento.

Gracias a CONACYT por brindarme el apoyo económico otorgado durante el desarrollo de los estudios de doctorado. Con el No de beca 220366/207791. Así como a la beca mixta que me asignó para llevar a cabo la estancia de investigación en la ciudad de Francia (Toulouse).

## RESUMEN

Se caracterizaron óptica y magnéticamente compuestos de coordinación de manganeso(II), hierro(III), níquel(II) y cobre(II) con aminoalcoholes quirales. Entre estos se encuentran compuestos monoméricos, trinucleares y poliméricos. Las propiedades ópticas y magnéticas evaluadas por separado, permiten sugerir que son buenos candidatos para el estudio de la influencia de las propiedades magnéticas sobre las propiedades ópticas utilizando la técnica de dicroísmo magnético-quiral, a través del siguiente coeficiente anisotrópico.

$$g_{MCA} = g_{NCD} \cdot g_{MCD}$$

La síntesis de un polímero de coordinación con cobre(II) llevó a la estabilización de arreglos helicoidales a partir de la unidad dimérica de cobre(II). La participación del átomo de potasio con geometría octaédrica enlazado a átomos de oxígenos estabilizó la estructura polimérica. Para el caso del compuesto polimérico con manganeso(II) el utilizar un metal alcalino como sodio con átomos donadores como oxígenos, también dio estructura al sistema polimérico.

El compuesto trinuclear de cobre(II) obtenido a partir de la mezcla racémica de la pareja de enantiómeros mononucleares de cobre(II), presenta un comportamiento magnético inusual diferente a sus homólogos estructurales. Se considera que la interacción entre las dos unidades de enantiómeros presentes en la estructura cristalina, genera un arreglo geométrico ideal para un intercambio magnético efectivo. Así mismo, la orientación de los dos arreglos heptadiméricos de moléculas de agua estabiliza la estructura cristalina y participa geométricamente en el proceso de intercambio magnético.

Por medio de la correlación entre el nivel de teoría DFT con el funcional híbrido B3LYP/6-31+G(d,p) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS); no se encontraron diferencias significativas en el comportamiento electrónico entre los ligantes enantioméricos en forma libre; pero si entre parejas de diastereoisómeros. Para el caso de los compuestos de coordinación, si hay un efecto en las transiciones electrónicas de transferencia de carga M-L y d-d por la orientación espacial.

Los compuestos de coordinación con el ligante caboxilato de efedrina son energéticamente más favorables que sus diastereoisómeros los compuestos con el carboxilato de pseudoefedrina. Esto significa que para una conformación *cis* de los protones que están unidos a los centros quirales, hay mayor estabilización en estado sólido que para la configuración *trans*. Así mismo, es interesante encontrar que aunque los compuestos de coordinación; cuya diferencia es únicamente

una relación especular, si hay un pequeño efecto en las propiedades electrónicas, cambiando su energía total, carga total sobre el átomo metálico y momento dipolar.

Finalmente se hace hincapié en que este trabajo contribuye a la propuesta de nuevos candidatos para la evaluación de propiedades magneto- ópticas. Aunque se llevó a cabo la discusión y análisis de cada uno de los sistemas y su caracterización; no es posible inferir el efecto que pueden tener las propiedades magnéticas sobre las ópticas en estos sistemas. Para estimar cuantitativamente este efecto es necesario llevar a cabo posteriormente medidas de dicroísmo magnético quiral en estado sólido.

## ÍNDICE

<b>I. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
<b>II. ANTECEDENTES .....</b>	<b>4</b>
2.1. Compuestos ópticamente activos.	
2.2. Propiedades magnéticas en compuestos de coordinación.	
2.3. Caracterización de las propiedades ópticas.	
2.4. Efecto de las propiedades magnéticas sobre las propiedades ópticas.	
2.5. Aplicaciones tecnológicas de compuestos de coordinación polinucleares con ligantes quirales.	
2.6. Estudios sobre la densidad electrónica de moléculas.	
<b>III. OBJETIVOS.....</b>	<b>43</b>
<b>IV. PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>45</b>
4.1. Reactivos y ligantes.	
4.2. Instrumentación.	
4.3. Síntesis de compuestos mononucleares	
4.4. Síntesis de compuestos trinucleares.	
4.5. Síntesis de compuestos poliméricos.	
<b>V. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....</b>	<b>56</b>
<b>5. Caracterización de los ligantes {(N-[2-HIDROXI-1(R)-METIL-2(R)-FENILETIL]-N-METIL ACETIL GLICINA {R,R(-)H<sub>2</sub>cpse} Y {(N- [2-HIDROXI-1(S)-METIL-2(S)-FENILETIL]-N-METIL ACETIL GLICINA {S,S(+)}H<sub>2</sub>cpse}.</b>	
5.1. Caracterización por espectroscopia IR.	

5.2. Caracterización de UV-Vis-NIR por reflectancia difusa.

**6. Compuestos mononucleares.....65**

**7. Compuestos trinucleares.....72**

7.1. Compuesto trinuclear de cobre(II).

7.2. Compuesto trinuclear con cobalto(II).

**8. Compuestos poliméricos.....85**

8.1. Compuestos poliméricos de cobre(II).

8.2. Compuestos poliméricos con manganeso(II).

8.3. Compuestos poliméricos con hierro(III).

**9. Propiedades ópticas y magnéticas.....125**

9.1. Caracterización óptica utilizando las técnicas de dicroísmo circular(DC) y dicroísmo circular magnético (DCM).

9.2. Caracterización magnética.

9.3. Sistemas poliméricos con cobre(II).

9.4. Sistemas poliméricos con manganeso(II).

9.5. Compuestos poliméricos con hierro(III).

**10. Estudio electrónico de los enantiómeros y distereoisómeros.....138**

10.1. Generalidades.

10.2. Estudio electrónico de los ligantes quirales.

10.3. Estudio electrónico de los compuestos de coordinación con níquel(II).

**VI. CONCLUSIONES.....161**

**ANEXOS**

## I. INTRODUCCIÓN

Los sistemas magnetoquirales, han mostrado gran interés tecnológico en la ciencia e ingeniería de materiales, ya que coexisten a nivel molecular dos propiedades físicas: la quiralidad y el magnetismo.<sup>1,2</sup>

Barron y Vibranchi en 1984<sup>3,4</sup> estudiaron teóricamente el efecto Faraday en sistemas moleculares. Este efecto describe como el plano de polarización de la luz, es afectado proporcionalmente con respecto a la intensidad de la componente de campo magnético, en la dirección de propagación de una onda luminosa. Rikken y Raupach<sup>5</sup> en 1997, verificaron experimentalmente que el efecto magneto óptico en un cristal quiral implica la rotación del plano de la luz polarizada por efecto del campo magnético. Se concluyó que la absorción de luz por éste tipo de materiales es enantioselectiva.<sup>6</sup>

En este sentido, se han sintetizado en estado sólido dos tipos de sistemas; los primeros son sólidos inorgánicos basados en átomos como lo son: óxidos de hierro (multiferroicos, ferritas, magnetitas)<sup>7</sup> y en segundo lugar sistemas moleculares obtenidos a partir de compuestos de coordinación, cuyos arreglos supramoleculares permiten versátilmente arquitecturas multifuncionales en 1D, 2D y 3D.<sup>8</sup> Los sistemas basados en moléculas, presentan ventajas importantes con respecto a los otros sistemas: no poseen brillo metálico, por lo tanto generalmente son transparentes al paso de la luz,<sup>9</sup> tienen tamaños perfectamente definidos, temperaturas de obtención más bajas comparadas con las utilizadas en la síntesis de cerámicos y son solubles en la mayoría de disolventes comunes.<sup>10</sup>

En estos compuestos de coordinación, no hay una interacción directa entre centros metálicos como sucede en los sólidos metálicos, sino que se lleva a cabo de forma indirecta a través de un ligante puente diamagnético. Éste estabiliza el orbital molecular de enlace y desfavorece el orbital molecular de antienlace, en donde los orbitales magnéticos (de no enlace y antienlace) presentan deslocalización sobre el ligante puente.<sup>11</sup> Son diversos los ligantes utilizados hasta el momento, sin embargo, la influencia sobre el carácter magnético depende de la ortogonalidad entre sus orbitales y los orbitales atómicos de los iones metálicos involucrados.<sup>12</sup> Es relevante mencionar que el ligante quiral promueve interacciones diferentes con la luz polarizada, pero la incidencia del puente entre los centros metálicos también constituye un factor determinante en el carácter magnético.<sup>13</sup>

Verdaguer y colaboradores en 2008,<sup>14</sup> publicaron el estudio magnético sobre una pareja enantiomérica de compuestos de coordinación derivados de oxalatos y manganeso(II). Se reporta la coexistencia de asimetría espacial y magnetización en el mismo material. Estos son los primeros ferromagnetos puros que dan evidencia de fuerte dicroísmo magnético-quiral. Al comparar las propiedades ópticas a partir de los espectros de absorción de las medidas de dicroísmo circular y dicroísmo magnético-quiral, se encontró que a la temperatura de transición ferromagnética, el orden de la transmitancia correspondiente a la transición electrónica permitida para estos sistemas, presentaba dos efectos por incidencia del campo magnético. En el primero, la longitud de onda a la cual se presenta el máximo de absorción en dicroísmo circular sufre un desplazamiento a menor energía; en el segundo efecto, son observadas nuevas transiciones electrónicas que obedecen al rompimiento de la simetría temporal por efecto del campo magnético.

A nivel estructural, es interesante llevar a cabo un estudio electrónico de este tipo de sistemas sinérgicos. Se han utilizado herramientas computacionales a partir de TFD (Teoría funcional de la densidad) para ligantes enantioméricos, con el objetivo de estimar diferencias electrónicas entre sistemas isómeros. Sin embargo, para compuestos de coordinación ha sido poco estudiado el efecto del ácido de Lewis en la estabilización de una configuración específica, así como el reporte de un estudio significativo relacionado con las transferencia de carga M-L que pueden afectarse por la orientación del ligante alrededor del centro metálico.

Son diversas las aplicaciones que estos arreglos moleculares pueden tener a nivel tecnológico, entre las cuales se puede citar: moduladores en el almacenamiento de información (imanes unimoleculares)<sup>15,16</sup> y rectificadores ópticos entre otros.<sup>17,18</sup> No obstante, la contribución de las propiedades magnéticas sobre las propiedades ópticas en compuestos de coordinación magnéticos con ligantes quirales es considerablemente baja, como se mencionó anteriormente y el campo de acción se ha limitado a magnetos unimoleculares de manganeso.<sup>19, 20, 21</sup>

Este trabajo de doctorado tiene como objetivo obtener sistemas magnéticos a partir de ligantes quirales derivados de aminoalcoholes, con los iones metálicos manganeso(II), hierro(III), cobalto(II), níquel(II) y cobre(II) modulando las interacciones magnéticas a través de los ligantes puente oxo, carboxilato o mediante cationes como potasio y sodio. Así como su caracterización óptica y magnética. Finalmente, se llevará a cabo un estudio electrónico

teórico y experimental de los ligantes libres y de los compuestos de coordinación, con el objetivo de encontrar diferencias significativas entre sistemas enantioméricos y diastereoisoméricos.

## REFERENCIAS

1. Juaristi. *“Introducción a la Estereoquímica y análisis conformacional”*. CINVESTAV, 2ª Ed. México. **1998**.
2. A. Alberola, E. Coronado, J.R. Galán- Mascarós, C. Giménez- Saiz, C.J. Gómez- García, F.M. Romero. *Synthetic Met.* 133, **2003**, 509.
3. L.D. Barron, J. Vrbancich. *Mol. Phys.* 51, **1984**, 715.
4. L. Barron. *Nature. Mat.* 7, **2008**, 691.
5. G.L.J.A. Rikken, E. Raupach. *Nature.* 390, **1997**, 493.
6. E. Raupach, G.L.J.A. Rikken, C. Train, B. Malézieux. *Chem. Phys.* 261, **2000**, 373.
7. M. Kurmoo. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* 357, **1999**, 3041.
8. A. K. Sharma, A. De, R. Mukherjee. *Solid State and Materials Science.* 13, **2009**, 54.
9. J. Kishine, K. Inoue, Y. Yoshida. *Progress of Theoretical Physics Supplement.* 159, **2005**, 82.
10. K. Inoue, K. Kikuchi, M. Ohba, H. Okawa. *Angew. Chem. Int. Ed.* 42, **2003**, 4810.
11. O. Kahn, C.J. Martínez. *Science.* 44, **1998**, 279.
12. O. Kahn. *“Molecular Magnetism”*, VCH Publishers. Inc. **1993**, 126.
13. O. Kahn, J.S. Miller, A.J. Epstein., *“Molecule- Based Magnets” (EDS). MRS Bulletin.* 25, **2000**, 1270.
14. T. Cyrille, R. Gheorghe, V. Krstic, L-M. Chamoreau, N. Ovanesyan, G. Rikken, M. Gruselle, M. Verdaguer. *Nature Mat.* 7, **2008**, 729.
15. D. Gatteschi, R. Sessoli. *Angew. Chem. Int. Ed.* 42, **2003**, 268.
16. M. Leuenberger, F. Meier, D. Loss. *Monats. Chem.* 134, **2003**, 217.
17. Keigo Lizuka. *“Elements of photonics. In Free Space and Special Media”*. John Wiley & Sons, Inc. **2002**.
18. A. Yaresko, A. Perlov, V. Antonov, B. Hormon. *Phys.* 697, **2006**, 121.
19. P. Gerbier, N. Domingo, J. Gómez-Segura, D. Ruiz- Molina, D. Amabilino, J. Tejada, B. Williamson, J. Veciana. *Mat. Chem.* 14, **2004**, 2455.
20. P. Gerbier, D. Ruiz- Molina, N. Domingo, D. Amabilino, J. Vidal- Gancedo, J. Tejada, D. Hendrickson, J. Veciana. *Monants. Chem.* 134, **2003**, 265.
21. J. Ribas - Gisper. *“Coordination Chemistry”*. Editions Willey. **2008**, 495.

## II. ANTECEDENTES

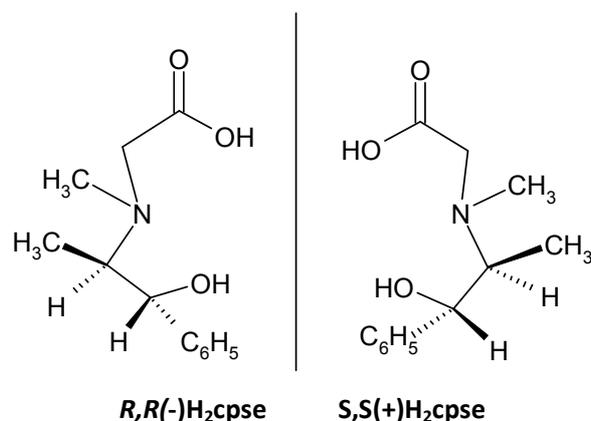
La familia de compuestos magneto- quirales que se han sintetizado en el presente trabajo, requiere como antecedente la fundamentación de las propiedades ópticas y magnéticas por separado. Se discutirán los antecedentes encontrados acerca de los compuestos de coordinación derivados de N- acetil pseudoefedrinas, las propiedades magnéticas en diferentes tipos de sólidos inorgánicos, la correlación entre estas dos propiedades físicas y las generalidades acerca de la estimación de propiedades electrónicas en sistemas complejos por medio de cálculos teóricos.

### 2.1. COMPUESTOS ÓPTICAMENTE ACTIVOS.

Los compuestos ópticamente activos pertenecen a una familia de compuestos isómeros. La descripción de isomería se refiere al griego isos + meros, que significa hecho de las mismas partes, por ende son compuestos que tienen el mismo número y tipo de átomos pero difieren en la forma en que éstos se arreglan. Para el caso específico de los compuestos enantiómeros son isómeros ópticos, los cuales presentan la misma fórmula molecular, pero diferente arreglo espacial; son imágenes especulares no superponibles el uno del otro.<sup>1</sup>

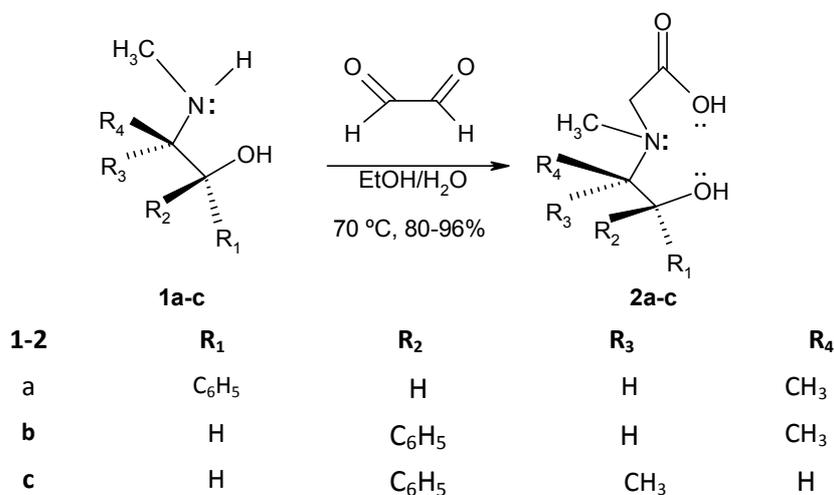
Físicamente los isómeros ópticos presentan una propiedad interesante que es la quiralidad. Es la condición necesaria y suficiente para la existencia de enantiómeros. Un compuesto cuyas moléculas son quirales puede existir como enantiómero, un compuesto cuyas moléculas son aquirales no puede existir como enantiómero. Al incidir luz polarizada sobre un sistema quiral, la componente circular puede desviarse a la derecha o la izquierda, dependiendo del carácter del sistema quiral. Un compuesto levógiro desvía el plano de la luz polarizada a la izquierda y un compuesto dextrógiro a la derecha.<sup>2</sup>

Los ligantes quirales que se han utilizado en este trabajo, son la pareja de enantiómeros: **R,R(-)H<sub>2</sub>cpse** {N-[2-hidroxi-1(R)-metil-2(R)-feniletil]-N-metilglicina} y **S,S(+H<sub>2</sub>cpse**{N-[2-hidroxi-1(S)-metil-2(S)-feniletil]-N-metilglicina}, los cuales son derivados carboxilados de aminoalcoholes. La disponibilidad de estos isómeros ópticamente activos, que pertenecen a la familia de las efedrinas, ha contribuido a su uso en diversas reacciones de catálisis estereoselectiva, síntesis asimétrica en la formación de enlaces C-C y generación de nuevos centros quirales,<sup>3</sup> **figura 2.1.**



**Figura 2.1.** Ligantes quirales derivados de aminoalcoholes.<sup>3</sup>

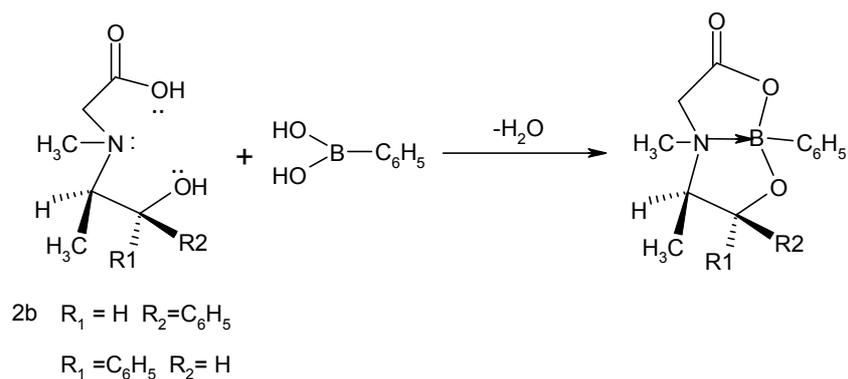
La síntesis estereoselectiva (reacción que produce predominantemente un par de enantioméros de varias posibilidades de diastereoisómeros)<sup>4</sup> de estos compuestos N-Acetil sustituidos, fue reportada en 1987 por Contreras y colaboradores; a partir de N-(2-hidroxi-etil)-N-alkil glicinas; **esquema 2.1.**



**Esquema 2.1.** Reacción de síntesis de los derivados carboxílicos de N-(2-hidroxi-etil)-N-alkil glicinas.

Con el objeto de observar el efecto sobre las propiedades químicas al coordinar este tipo de moléculas quirales a centros metálicos, fueron obtenidos en 1986 y 1988<sup>5</sup> compuestos de coordinación bicíclicos a partir de organoboranos quirales. El ligante tridentado se coordinó al ácido de Lewis, a través de los pares de electrones libres del alcóxido, oxígeno del grupo carboxilo

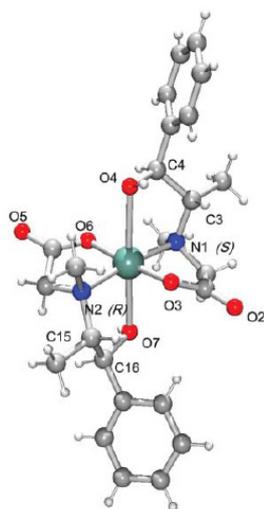
y nitrógeno, **esquema 2.2**. Es importante mencionar que en el ligante la configuración de los carbonos quirales fue *R, R*, y en los compuestos de coordinación con boro fue igual; por lo tanto, la síntesis fue enantioselectiva. El átomo de nitrógeno que no era un átomo quiral en el ligante libre, al coordinarse al metal adquirió quiralidad, conformando un centro estereogénico;<sup>6</sup> cabe resaltar que un centro no quiral por efecto de una reacción o formación de nuevos enlaces se convierte en un nuevo centro quiral.



**Esquema 2.2.** Reacción del ligante tridentado  
 N- [2-hidroxi-1(S)-metil-2(S)-fenietil]-N-metilglicinaconácido fenilborónico.

### 2.1.1. COMPUESTOS MONONUCLEARES CON N-ACETIL PSEUDOEFEDRINA

Barba-Behrens y colaboradores en 1997,<sup>7</sup> sintetizaron una serie de compuestos mononucleares con los iones metálicos de cobre(II), cobalto(II) y níquel(II), **figura 2.2**. La geometría alrededor de los centros metálicos fue octaédrica distorsionada.



**Figura 2.2.** Compuesto mononuclear  $[\text{Cu}(\text{S,S}(+)\text{Hcpse})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Sin embargo, la descripción del tipo de isomería de estos compuestos depende de los átomos donadores alrededor del centro metálico. En un compuesto octaédrico, el isómero facial presenta tres de los átomos donadores del ligante tridentado de referencia en la misma cara de del octaedro;<sup>8</sup> de forma contraria en un isómero meridional los tres átomos donadores del ligante tridentado se encuentran alrededor de un perímetro o meridiano del octaedro.<sup>9</sup> A continuación se ejemplifica con estructuras, las isomerías descritas anteriormente para diferentes tipos de ligantes: **facial (-*fac*)** en algunos aminoácidos y sus derivados, **figura 2.3 a**; **meridional (-*mer*)** en glicilglicinas, **figura 2.3 b**; o ambas como en el caso del ácido iminodiacético, **figura 2.3 c**.<sup>10</sup>

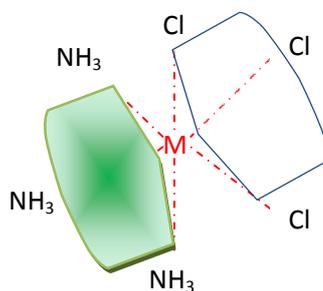


Figura 2.3 a. *fac*-[M(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>]

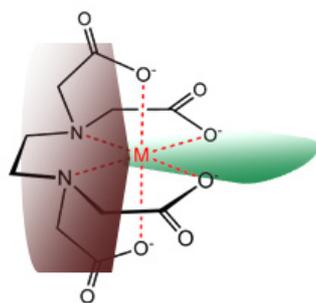


Figura 2.3 b. *mer*-[M(Glicilglicina-H)(Bg)]

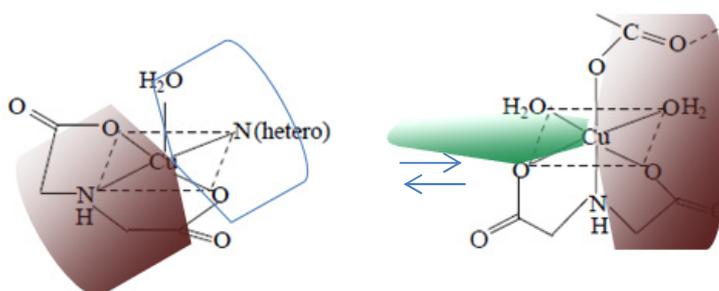
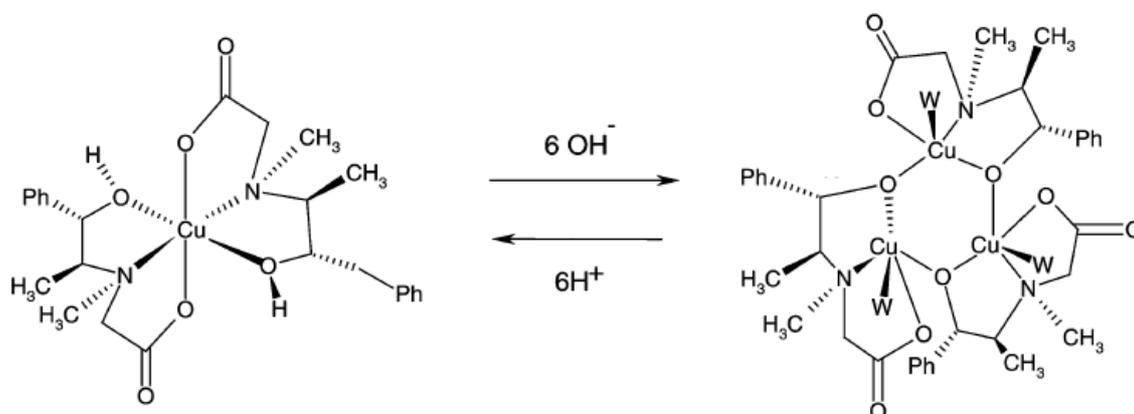


Figura 2.3 c. *fac*-[Cu(ida)(N-hetero)] y *mer*-[Cu(ida)(N-hetero)]

De forma análoga que los compuestos obtenidos con boro la configuración del ligante,<sup>11</sup> se conservó en los compuestos de coordinación. La síntesis fue enantioselectiva, ya que condujo a la estabilización de isómeros únicamente faciales.

En 2009, la desprotonación del grupo alcohol en los sistemas mononucleares previamente sintetizados, **esquema 2.3**; estabilizó compuestos trinucleares con cobre(II), cobalto(II) y níquel(II). Se obtuvo la estructura del compuesto trinuclear de cobre(II) a partir de la difracción de rayos-X de monocristal, lo cual evidenció retención de la configuración del compuesto trinuclear obtenido con respecto al compuesto mononuclear de partida. Los átomos de nitrógeno y los oxígenos de los grupos alcohol y carboxilato se encuentran *trans* uno con respecto al otro, y la isomería es de tipo *fac*.<sup>12</sup>



**W= Moléculas de agua coordinadas en la posición apical**

**Esquema 2.3.** Síntesis de compuestos trinucleares con cobalto(II), níquel(II) y cobre(II).<sup>12</sup>

### 2.1.2. COMPUESTOS TRINUCLEARES CON N-ACETIL PSEUDOEFEEDRINA

**Compuesto trinuclear con cobre(II):** La estructura de rayos-X de monocristal obtenida para  $[\text{Cu}_3(\text{R,R}(-)\text{-cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ; mostró una unidad asimétrica compuesta por una molécula ópticamente activa, con un eje de rotación  $C_3$ . En el centro del sistema un anillo de seis miembros conformado por los tres átomos de cobre(II) y los tres oxígenos, estabilizó una conformación tipo silla. Los átomos de oxígeno actuaron como ligante puente entre centros metálicos. Las distancias Cu-Cu (Cu1-Cu2 = Cu2-Cu3= Cu3-Cu1= 3.526 Å) fueron similares, los tres cobres formaron un triángulo equilátero. Cada átomo de cobre(II) pentacoordinado, presentó geometría de pirámide de base cuadrada. Las longitudes de enlace entre los iones de cobre y el átomo de oxígeno puente Cu(1)-O(3) 1.995(2)Å , Cu(1)-O(4) 1.949(2)Å, Cu(1)-O(4) 1.949(2) Å, fueron más pequeñas que la correspondientes a la posición apical entre el Cu(1) y el oxígeno de la molécula de agua Cu(1)-O(7) que es de 2.339(2) Å, **figura 2.4**.

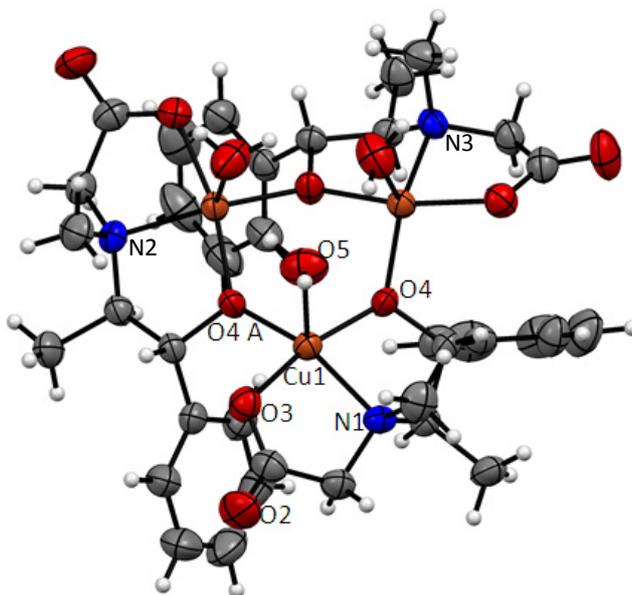


Figura 2.4. Estructura de rayos-X de  $[\text{Cu}_3(\text{R,R}(-)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

## 2.2. PROPIEDADES MAGNÉTICAS EN COMPUESTOS DE COORDINACIÓN

Cuando una muestra de un compuesto que tiene electrones desapareados se introduce en un campo magnético ( $H$ ), dicho campo magnético crea magnetización en el interior de la muestra ( $M$ ). La suma del campo externo más la magnetización creada por el campo externo se llama inducción magnética ( $B$ ):

$$B = H + 4\pi M \quad \text{Ecuación 2.1}$$

( $B$ = inducción magnética;  $H$ = campo magnético aplicado;  $M$ = magnetización)

La magnetización es propiamente lo que sucede en el interior de la muestra cuando se aplica el campo magnético. Las unidades en las que puede expresarse son: magnetización por unidad de volumen (Gauss= G), magnetización por unidad de masa ( $\text{G}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ ) y magnetización por mol ( $\text{G}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ ).<sup>13</sup> En un compuesto paramagnético la magnetización creada por el campo magnético externo es positiva. Para un compuesto diamagnético, donde los electrones se encuentran totalmente apareados, la magnetización creada por el campo magnético externo es negativa. Sin embargo, en un compuesto paramagnético hay una contribución diamagnética debido a los electrones apareados en las capas internas.

En compuestos moleculares la magnetización molar total será  $M= N\langle\mu\rangle$ , siendo N el número de Avogadro y  $\langle\mu\rangle$  la magnetización (momento magnético) promedio de todas las moléculas. Si se aplica el factor de probabilidad de Boltzmann  $\langle\mu\rangle= \sum\mu_n P_n$ , siendo  $\mu_n= -\delta E_n/\delta H$ , entonces:

$$M= N \frac{\sum \mu_n P_n = N \sum_n (-\delta E_n/\delta H) \exp (-E_n/KT)}{N \sum_n \exp (-E_n/KT)} \quad \text{Ecuación 2.2}$$

Al considerar un único electrón:

$$\mu_{1/2} = -m_s g B \quad (m_s = \pm 1/2) \quad \text{Ecuación 2.3}$$

La expresión de magnetización será:

$$M= N \times \frac{\sum_{m_s = -1/2}^{m_s = 1/2} \mu_n \exp (-E_n/KT)}{\sum_{m_s = -1/2}^{m_s = 1/2} \exp (-E_n/KT)} \quad \text{Ecuación 2.4}$$

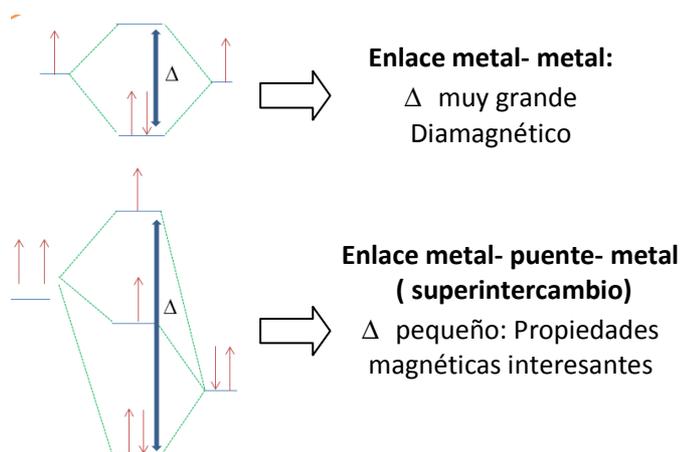
Para determinar los estados energéticos, en 1932 Van Vleck utilizó la descomposición de la energía en función de las perturbaciones añadidas.

$$E_n = E_n^0 + H E_n^{(1)} + H^2 E_n^{(2)} + \dots \quad \text{Ecuación 2.5}$$

Donde,  $E_n$ = energía final del sistema perturbado,  $E_n^0$ = energía del sistema antes de la perturbación de Zeeman (es la energía del término del campo de los ligantes),  $H E_n^{(1)}$ = Perturbación Zeeman de primer orden, siendo H el campo magnético externo y  $E_n^{(1)}$  el momento magnético de cada uno de los estados desdoblados por el campo magnético externo:  $H^2 E_n^{(2)}$  es el término Zeeman de segundo orden y así sucesivamente. Si  $H/KT \ll 1$  (H no muy grande y T no muy pequeña). Con estas aproximaciones se llega matemáticamente a la siguiente expresión de susceptibilidad magnética ( $\chi$ ):

$$\chi = N \frac{\sum_n [ E_n^{(1)2}/KT - 2 E_n^{(2)} ] \exp (-E_n^{(0)})}{\sum_n \exp (-E_n^{(0)}/KT)} \quad \text{Ecuación 2.6}$$

Los compuestos de coordinación polinucleares son interesantes en magnetoquímica ya que no son cúmulos con enlaces metal-metal, sino agregados policristalinos con enlaces metal- ligante- metal. Entre los centros metálicos hay un ligante puente diamagnético que reduce eficazmente el solapamiento entre los orbitales de los iones metálicos, pero permite cierto solapamiento indirecto, **figura 2.5**.



**Figura 2.5.** Dos tipos de posibilidades de enlace entre dos centros paramagnéticos: enlace M-M y enlace M-L-M (superintercambio).<sup>14</sup> Adaptación tomada de: J. Ribas. "Química de Coordinación" Edicions universitat de Barcelona. 2000. Pag 469.

Los dos electrones pueden colocarse en un único orbital molecular (el de mínima energía) o en los dos orbitales moleculares diferentes. Si se colocan en un único orbital el estado final es un singulete de espín  $S_T=0$  dando lugar a un fenómeno antiferromagnético.<sup>15</sup> Si se colocan en los dos orbitales el estado final es un triplete  $S_T=1$ , y se da lugar a un fenómeno ferromagnético.<sup>16</sup> En el **esquema 2.4**, se muestran tres posibles disposiciones ordenadas de los espines:



Un cuerpo ferromagnético posee un momento magnético espontáneo incluso en ausencia de campo magnético, en donde existe una interacción interna que tiende a alinear paralelamente los momentos magnéticos. El momento magnético espontáneo sugiere que los espines electrónicos y los momentos magnéticos están dispuestos de una manera regular. Todas las representaciones del **esquema 2.4** tienen un momento magnético espontáneo conocido como momento de saturación,

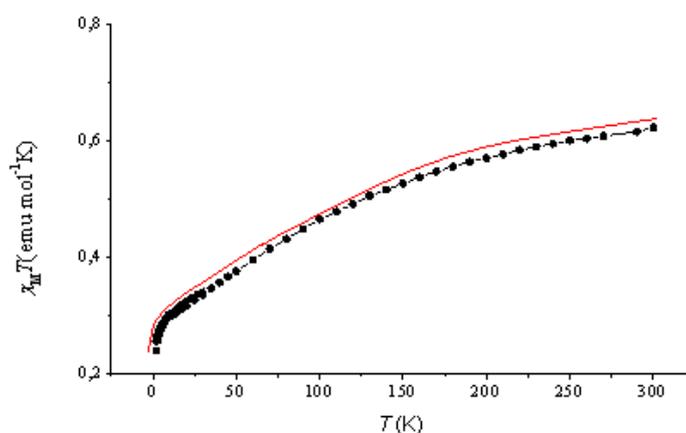
excepto el antiferromagnético. Para el caso de disposiciones de tipo ferrimagnético el ordenamiento es descompensado con contribuciones paralelas y antiparalelas.<sup>17</sup>

En los sistemas ferromagnéticos la magnetización frente al campo magnético aplicado, cíclico a temperaturas en que la activación térmica es mínima, constituye un ciclo de histéresis. En la descripción de este ciclo la muestra ferromagnética es imanada y desimanada. Para desimanarla se aplica un campo exterior suficiente, de sentido opuesto al anterior llamado campo coercitivo. Si la imanación es no nula a campo cero, el ciclo de histéresis es descrito a partir del campo remanente en la muestra como consecuencia del proceso de imanación.<sup>18</sup>

### 2.2.1. COMPORTAMIENTO MAGNÉTICO DE SISTEMAS TRINUCLEARES CON N-ACETIL PESUDOEFDRIINAS

#### Compuesto trinuclear con cobre(II).

El valor calculado de momento magnético efectivo ( $\mu_{\text{ef}}$ ) a partir del método de Gouy para este sistema trinuclear fue de  $\mu_{\text{ef}} = 1.6$  MB por cada átomo de cobre(II). El valor fue bajo con respecto al valor esperado para un  $\text{Cu}^{+2}$  con un electrón desapareado en configuración  $d^9$  (valor teórico  $\mu_{\text{ef}} \sim 2.0$  MB). Esto sugirió interacciones electrónicas entre centros metálicos a temperatura ambiente.<sup>19</sup> Posteriormente, la medida de susceptibilidad magnética a temperatura variable en un intervalo de temperatura de 4 K a 300 K mostró que el compuesto trinuclear del isómero  $R,R(-)\text{H}_2\text{cpse}$  presenta acoplamiento antiferromagnético con un perfil gráfico de frustración de espín<sup>20</sup> a bajas temperaturas (el término frustración de espín se utiliza para la descripción de especies moleculares discretas con al menos un componente magnético). El valor de  $\chi_{\text{M}}T$  esperado para este tipo de sistemas con frustración de espín a 4 K es alrededor de  $0.4 \text{ emol}^{-1} \text{ K}$ . Sin embargo, el valor obtenido en este caso a la misma temperatura es mucho más bajo  $\chi_{\text{M}}T = 0.26 \text{ emol}^{-1} \text{ K}$ . En ese sentido se propuso un camino de superintercambio magnético a través de interacciones intermoleculares, por medio de las cuales hay un efecto cooperativo entre dos moléculas trinucleares de  $\text{Cu}^{+2}$ . El ajuste teórico con base en el Hamiltoniano fenomenológico de espín para los estados energéticos implicados presentó valores para  $g = 1.76$  y  $J = -164 \text{ cm}^{-1}$ , **figura 2.6**.



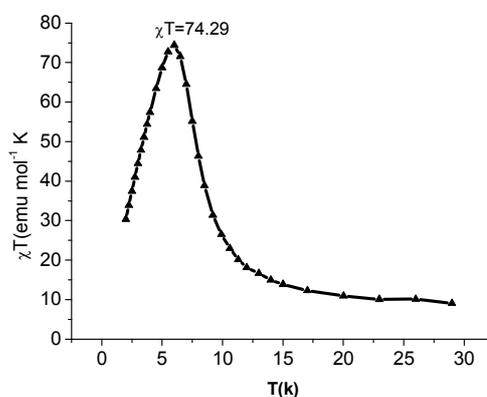
**Figura 2.6.** Susceptibilidad magnética a temperatura variable para  $[\text{Cu}_3(\text{S,S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

### Compuesto trinuclear con cobalto(II).

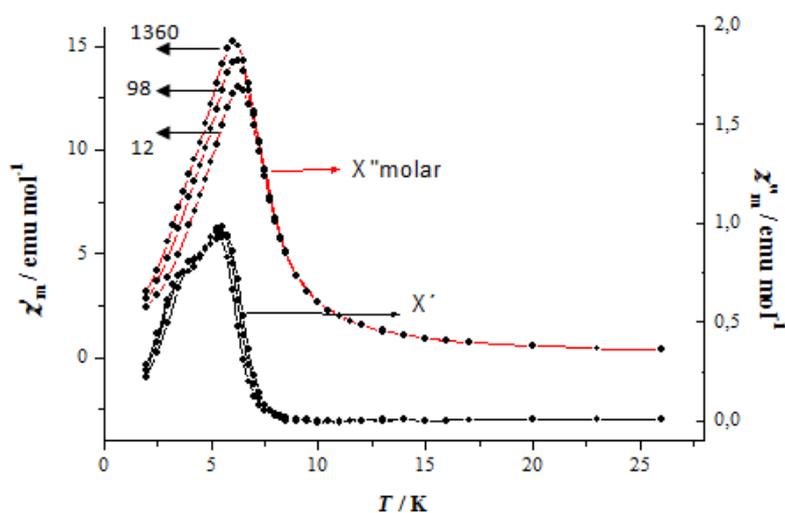
El comportamiento magnético a temperatura ambiente, presentó un momento magnético efectivo calculado total de 12.96 MB para los tres átomos de cobalto(II). El valor para cada átomo de cobalto(II) se encuentra dentro del intervalo teórico para configuración  $d^7$ . La dependencia de la magnetización a temperatura variable, mostró un aumento en la susceptibilidad magnética a medida que disminuye la temperatura. Esto manifiesta que existe una disposición ordenada de los espines electrónicos que conforman el sistema. A  $T = 6.4$  K se observó un cambio brusco en la pendiente de la curva  $\chi_M T$  vs.  $T$ , disminuyendo abruptamente la susceptibilidad por debajo de esta temperatura. Se estimó en general que el ordenamiento es de tipo ferrimagnético, ya que hay una disposición no compensada de los espines electrónicos al pasar un límite de temperatura de  $T = 6$  K, **figura 2.7 a**.<sup>21</sup> Para ampliar el estudio sobre este compuesto se llevó a cabo la curva de susceptibilidad magnética AC.<sup>22</sup> Esta gráfica de absorción de la energía con respecto a la temperatura a diferentes frecuencias, permite conocer el fenómeno de la relajación magnética expresado como:  $\chi_{AC}(\omega) = \chi'(\omega) - i''(\omega)$ ;  $\chi'$  = dispersión magnética como respuesta en fase con  $H(t)$  y  $\chi''$  = componente fuera de fase. La susceptibilidad en fase disminuyó, dando lugar a la aparición de una componente fuera de fase denominada  $\chi_M''$ , **figura 2.7 b**. Finalmente la magnetización remanente fue tan pequeña que el ciclo de histéresis de imanación y desimanación es superponible. Las anteriores medidas y el tipo de ciclo de histéresis permitieron sugerir que el compuesto trinuclear de cobalto(II) tiene comportamiento de superparamagneto, en donde hay

un monodominio magnético y  $T = 6.2$  K es la temperatura de bloqueo a la cual se vence la activación térmica ( $kT$ ).

a)



b)



**Figura 2.7.** a). Susceptibilidad magnética a temperatura variable, b). Susceptibilidad magnética ac para  $[\text{Co}_3(\text{S,S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Es importante mencionar que de acuerdo a la caracterización estructural de los compuestos obtenidos con cobre(II) y cobalto(II), tanto los enlaces intramoleculares a través del ligante puente diamagnético como los enlaces de hidrógeno intermoleculares, juegan un papel importante en la descripción magnética del sistemas. En el caso del compuesto con cobre(II), son precisamente las interacciones intermoleculares las que permiten la comunicación a través de un camino de superintercambio magnético entre centros trinucleares, **figura 2.8**.

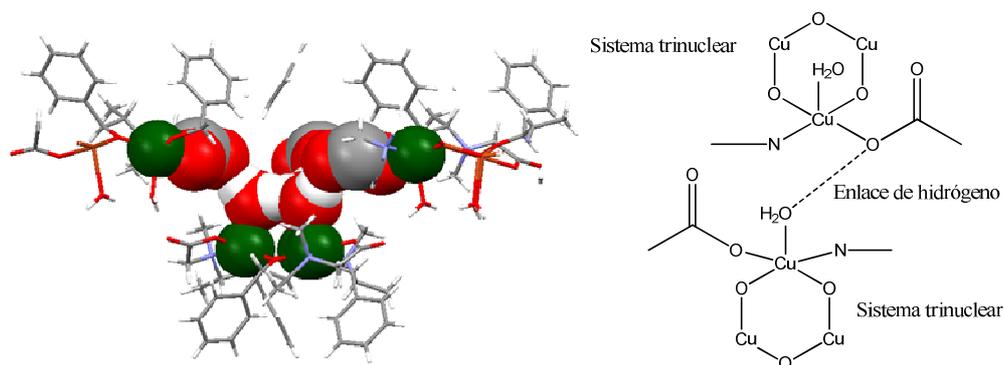


Figura 2.8. Camino de superintercambio magnético entre sistemas trinucleares.

### 2.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS

#### Técnica utilizada para diferenciar sistemas ópticos. Dicroísmo circular (DC).

La espectroscopia de dicroísmo circular ofrece una herramienta útil para obtener información estructural sobre compuestos de coordinación con ligantes ópticamente activos. Un rayo de luz polarizado en un plano puede considerarse formado por dos componentes polarizadas circularmente, una a la derecha y otra a la izquierda. Estas dos componentes en fase que son de la misma amplitud al pasar por un medio ópticamente activo, cada componente interactúa de manera diferente con los centros quirales que conforman el medio. Esta interacción induce un desfase y un cambio de magnitud en ambas componentes. Lo que provoca una rotación del plano de polarización, denominado elipticidad ( $\theta$ ) el cual varía con respecto a la longitud de onda, **figura 2.9.**<sup>23,24</sup>

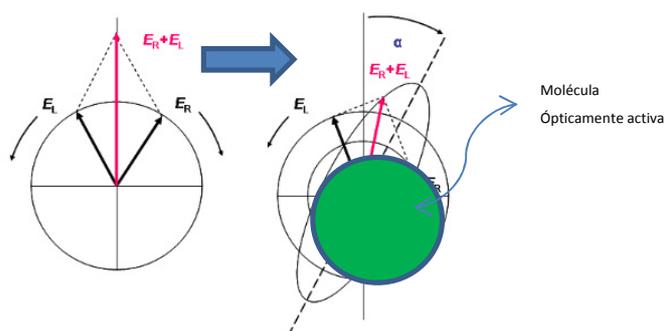
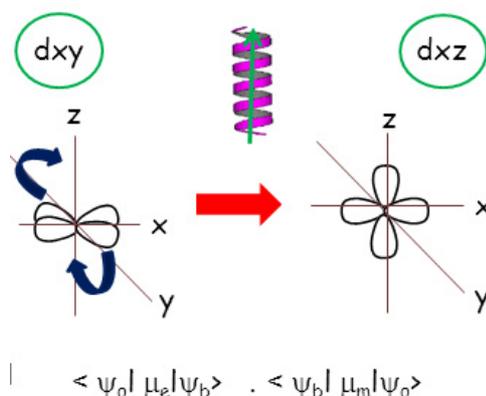


Figura 2.9. Efecto de la incidencia de la luz polarizada sobre una molécula ópticamente activa.

Las reglas de selección de DC difieren de los espectros de absorciones isotrópicas. La condición para que una transición sea permitida en DC implica un movimiento helicoidal de las cargas

eléctricas (movimiento de rotación y traslación). El dipolo magnético (representado como un vector axial) se combina con un dipolo eléctrico (vector polar), **figura 2.10**.<sup>25</sup>



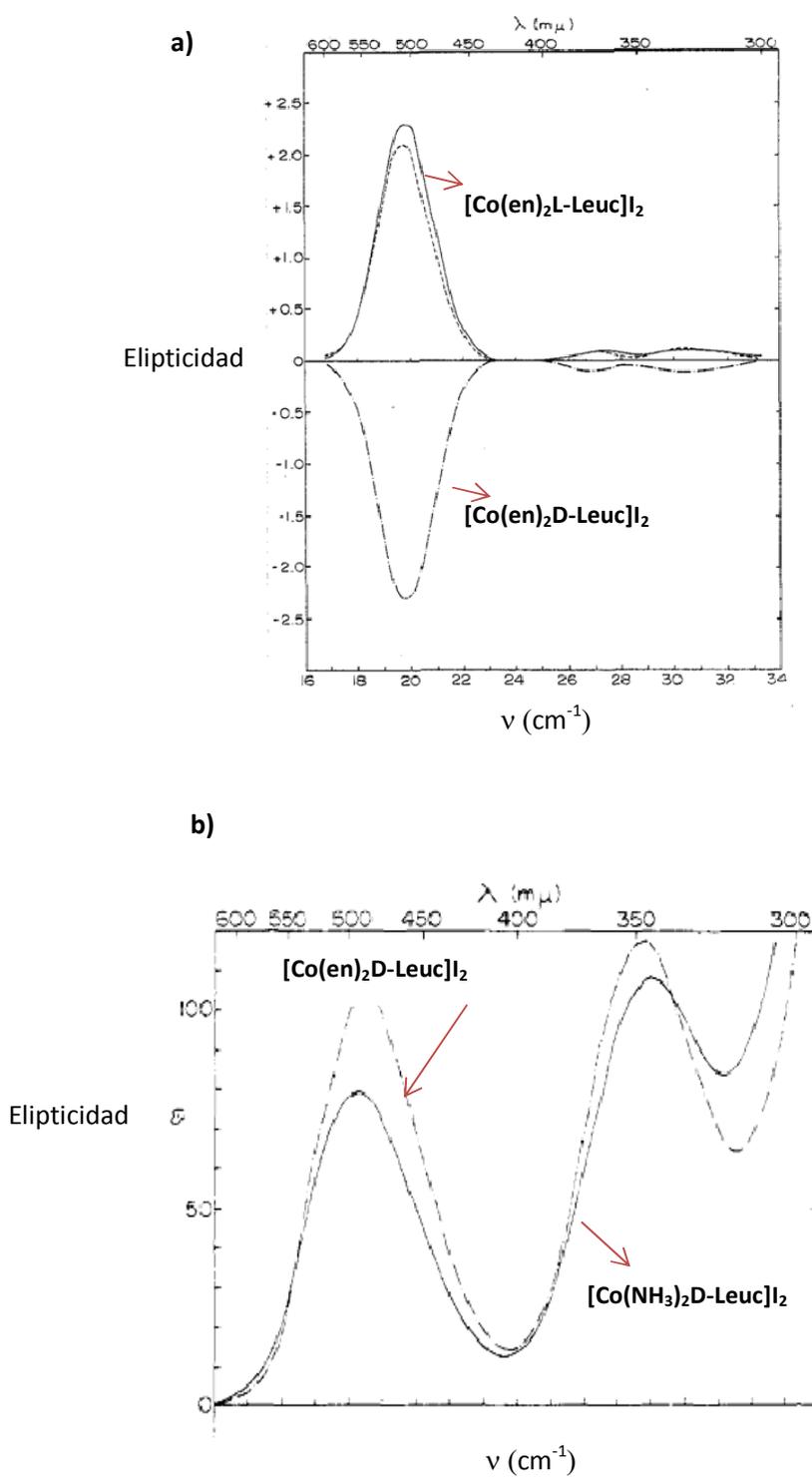
**Figura 2.10.** Transición electrónica permitida en DC de los orbitales  $d_{xy}$  a  $d_{xz}$

La elipticidad medida puede presentar valores positivos o negativos, dependiendo del tipo de sustancia quiral que desvíe el plano de la luz polarizada. Si el ángulo de rotación que determina un cromóforo ópticamente activo es positivo, se observa una banda con efecto Cotton positivo; si el ángulo es negativo el efecto Cotton es negativo y por ende su banda de absorción se encuentra ubicada sobre las ordenadas negativas.

### 2.3.1. DICROÍSMO CIRCULAR EN COMPUESTOS DE COORDINACIÓN CON COBRE(II), COBALTO(II) y MANGANESO(II).

En los compuestos de coordinación octaédricos del tipo  $[M(AA)_3]^{n+}$  o  $[M(AA)_2X_2]^{m+}$ , fue evaluado el arreglo del anillo quelato formado por el ligante AA. Pfeiffer en 1938,<sup>26</sup> demostró que la transición electrónica en metales coordinados a ligantes ópticamente activos exhibe efecto Cotton en la región del visible. Los ligantes ópticamente activos, inducen asimetría alrededor del centro metálico. Shimura en 1958,<sup>27</sup> mostró que en el compuesto  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{L-Leuc}](\text{ClO}_4)_2$  [ $\text{Leuc}=\text{NH}_2\text{CH}(\text{CO}_2-\text{C}_2\text{H}_3(\text{CH}_3)_2)$ ], la presencia del ligante con actividad óptica causa un efecto a baja frecuencia; asimetría por un efecto vecinal. Las contribuciones de la actividad óptica en un compuesto de coordinación que contiene dos o más ligandos quelatos y uno o más ligandos ópticamente activos, genera configuración disimétrica y/o efectos vecinales importantes. Dado este comportamiento, es difícil separar estos efectos usando dispersión rotatoria (**ORD**) debido a

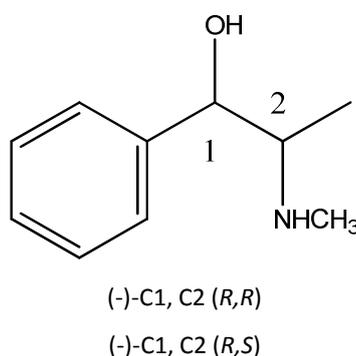
que aparecen en regiones del espectro electromagnético similar, razón por la cual los espectros de dicroísmo circular (**DC**) permiten discernir de forma más clara las causas de las bandas. Tan Liu y colaboradores en 1964,<sup>28</sup> reportaron el estudio configuracional y vecinal comparando la técnica espectroscópica de dicroísmo circular con ORD en complejos del tipo **[Co(en)<sub>2</sub>aa]** [aa (aminoácidos desprotonados) <L-alanina, D-alanina, L-leucina, D-leucina, L-fenilalanina y D-fenilalanina)]. Se encontró que para cada pareja de enantiómeros (ejemplo: **[Co(en)<sub>2</sub>L-Leuc]I<sub>2</sub>** y **[Co(en)<sub>2</sub>D-Leuc]I<sub>2</sub>**), los espectros de **DC** son imágenes especulares uno del otro, lo que no sucede con los espectros obtenidos de **ORD**, **figura 2.11 a**. La contribución de la configuración y la contribución del efecto vecinal son aditivos **[Co(en)<sub>2</sub>L-Leuc]I<sub>2</sub>** y **[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>L-Leuc]I<sub>2</sub>**. Hay aumento en la intensidad en la absorción en los espectros con el ligante en [en= etilendiamina] con respecto a NH<sub>3</sub>, lo cual es importante mencionar por el efecto vecinal, **figura 2.11 b**.



**Figura 2.11. a).** Estudio de DC para  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{L-Leuc}]\text{I}_2$  y  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{D-Leuc}]\text{I}_2$ ,  
**b).** Espectro de DC para  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{L-Leuc}]\text{I}_2$  y  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{L-Leuc}]\text{I}_2$

### 2.3.2. DICROÍSMO CIRCULAR EN COMPUESTOS DE COORDINACIÓN CON DERIVADOS DE AMINOALCOHOLES.

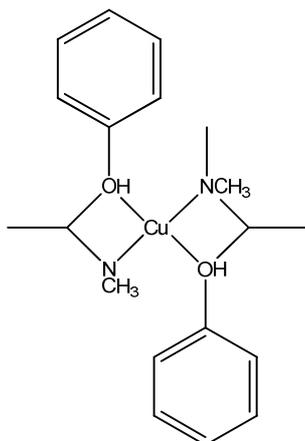
En 1978 Hawkins y colaboradores,<sup>29</sup> motivados por la importancia biológica de ligantes como adrenalina, glucosamina y efedrina llevaron a cabo el estudio espectroscópico de compuestos de coordinación con cobre(II) y cobalto(II) y derivados de los aminoalcoholes no acetilados: (-)-eph [*R,S*, *pseudoefedrina*] y (-)-peph [*R,R* *fenilefrina*], **figura 2.12**.



**Figura 2.12.** Ligantes derivados de aminoalcoholes.

El espectro de dicroísmo circular de los compuestos [Cu(-)peph<sub>2</sub>] y [Cu(-)eph<sub>2</sub>] mostró el mismo signo correspondiente al efecto Cotton para las transiciones d-d. Los compuestos homólogos con cobalto(III), presentaron signos opuestos a los compuestos obtenidos con cobre(II), lo cual pudo ser explicado en términos de diferentes poblaciones de conformeros,<sup>30</sup> (compuestos que se diferencian uno del otro en la orientación en el espacio, debida a giros alrededor de enlaces sencillos) para los sistemas con los respectivos iones metálicos. En [Cu(-)eph<sub>2</sub>] la configuración del C1 y C2 fue *R* y la coordinación fue plano cuadrada con ambos anillos quelatos en conformación λ (C-CH<sub>3</sub>, N-CH<sub>3</sub> y C-Phen ecuatorial), **figura 2.13 a**. El estudio de la dependencia del disolvente determinó los efectos de la solvatación estereoselectiva, encontrando que a mayor carácter polar, menor elipticidad, **figura 2.13 b**.

a)



b)

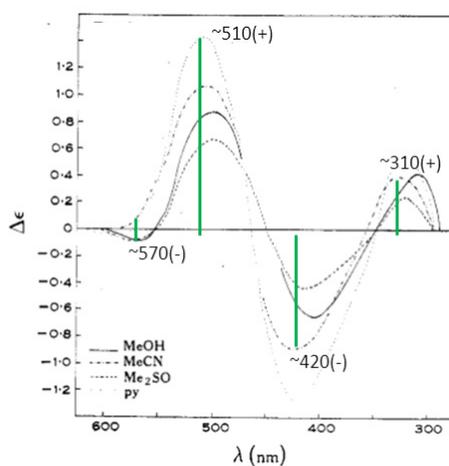


Figura 2.13. a). Configuración de  $[\text{Cu}(-)\text{eph}_2]$ , b). Efecto de la solvatación

No han sido correlacionadas las propiedades ópticas con el comportamiento magnético en compuestos de coordinación con derivados de aminoalcoholes. Sin embargo, a partir de 2008 hay trabajos sobre compuestos de coordinación ferromagnéticos con ligantes quirales.

## 2.4. EFECTO DE LAS PROPIEDADES MAGNÉTICAS SOBRE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS

### 2.4.1. DICROÍSMO MAGNÉTICO QUIRAL (DMCh)

El efecto de la actividad óptica o el efecto del campo magnético sobre cristales quirales, tiene orígenes diferentes. Ambos involucran una diferencia en absorción y refracción entre la luz

polarizada izquierda y derecha, el primero en medios quirales y el segundo en un medio sujeto a un campo magnético **B** paralelo al vector de onda de la luz **K**. Los orígenes físicos, son completamente diferentes. La actividad óptica natural (**AON**) es un resultado de la respuesta óptica no local en un medio no simétrico, mientras que la actividad óptica magnética (**AOM**) resulta del rompimiento de la inversión de la simetría temporal por un efecto del campo magnético. Bajo estas dos condiciones ambas simetrías se rompen y efectos ópticos son observados. A partir de la discriminación realizada entre enantiómeros en 1962, el nombre que describe este comportamiento es “**Anisotropía magnetoquiral**, denominada como  **$g_{MChA}$** ”.

Si el tensor dieléctrico de un medio quiral es sujeto a un campo magnético a primer orden **K** y **B** se establece que: <sup>31</sup>

$$\epsilon_{ij}(\omega, K, B) = \epsilon_{ij}(\omega) + \alpha_{ij}(\omega)K_i + \beta_{ij}(\omega)B_j + \gamma_{ijlm}(\omega)k_l B_m,$$

**$\alpha$  y  $\beta$  = Naturaleza óptica y magnética de la luz.** *Ecuación 2.7*

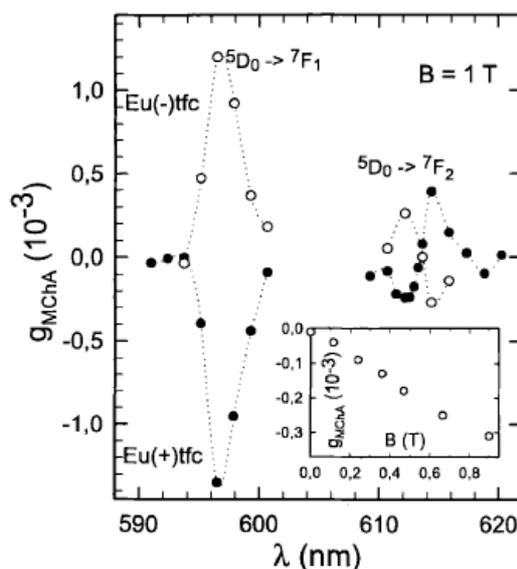
En 1982, Wagnière y Meier predijeron que un medio quiral, la luz que se absorbe paralela a un campo magnético es diferente si lo hace de forma antiparalela; hecho que fue llamado dicroísmo magnetoquiral (**DMCh**).<sup>32</sup> Las características esenciales de DMCh son: (i) la dependencia de la orientación relativa de **K** y **B**, (ii) dependencia de la quiralidad del medio (enantioselectivo) e (iii) independencia del estado de polarización de la luz.

Hasta este momento el efecto era débil y no se tenía evidencia experimental más allá que la aproximación teórica realizada por Baranova y colaboradores en 1979.<sup>33</sup> Rikken y Raupach en 1998 y 2002,<sup>34,35</sup> lograron demostrar experimentalmente este efecto en compuestos de coordinación quirales con iones de tierras raras como el europio(III). Se midió la diferencia de intensidad en tres casos diferentes: luminiscencia, refracción y absorción. Para luminiscencia en las direcciones paralela y antiparalela a **B**; fue expresado el factor de anisotropía luminiscente como:

$$g(McHD) = \frac{\sigma}{2E} \frac{(I_{BTK} - I_{BT\bar{K}})}{I_{BTK} + I_{BT\bar{K}}} \quad \text{Ecuación 2.8}$$

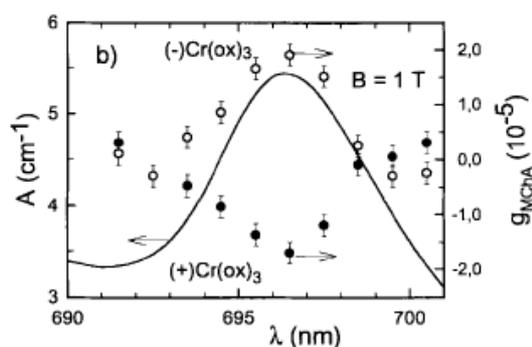
encontrando en la pareja enantiomérica [Eu((+/-)tfc)<sub>3</sub>], tfc= tris(3-trifluoroacetil-f-canforato), que en las transiciones electrónicas  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  y  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  hay una dependencia lineal del campo con

respecto al factor de anisotropía, obteniendo espectros especulares de  $g_{MChA}$  con respecto a  $\lambda$  de un enantiómero con respecto a otro, **figura 2.14**.



**Figure 2.14.** Espectro de luminiscencia para la pareja de enantiómeros  $[Eu((+/-)tfc)_3]$

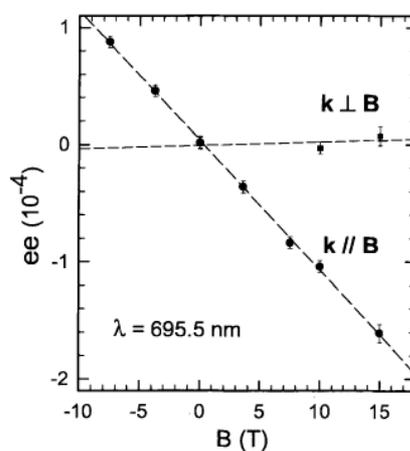
Para absorción, se estudiaron los sistemas quirales de cromo(III) en disolución  $[(-)Cr(oxalato)_3]$  y  $[(+ )Cr(oxalato)_3]$ . En ambos casos los espectros de DC y DMC eran conocidos, específicamente en la transición  ${}^4A_{2g} \leftarrow {}^2E_g$ ,  $g_{DC} = 2.2 \times 10^{-3}$  T y  $g_{MCD}/B = 1.2 \times 10^{-3}$  T. Al determinar  $g_{MChD} = 1.3 \times 10^{-1}$  T, en el cual se combinan los dos efectos evidentemente hay un aumento en el valor esperado para la anisotropía debido al efecto magnético- quiral, **figura 2.15**.



**Figure 2.15.** Espectro de absorción para la pareja de enantiómeros de tris-oxalato de cromo(III)

Corroborado experimentalmente este efecto, surge la pregunta ¿Qué se espera para  $g_{MChD}$  si la interacción es sobre un compuesto racémico?. Para esto se realizaron experimentos irradiando

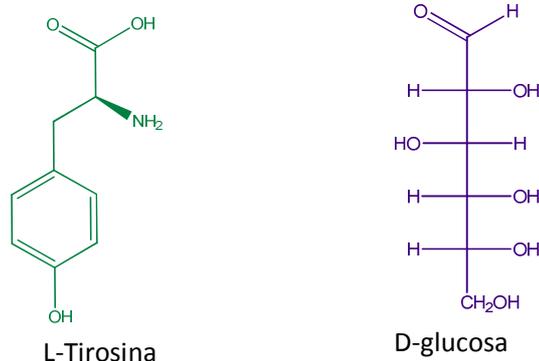
sobre la mezcla racémica del compuesto de cromo(III), luz no polarizada y campo magnético paralelo a la dirección de la irradiación. Se encontró exceso enantiomérico(ee) en función de B, el campo aplicado, **figura 2.16**.



**Figura 2.16.** Exceso enantiomérico obtenido después de irradiar la mezcla racémica de tris-oxalato de cromo(III) con luz no polarizada a  $\lambda = 695.5$  nm, con respecto al campo magnético paralelo // y perpendicular  $\perp$  a la dirección de irradiación.

La existencia de anisotropía magneto-quiral es importante desde diferentes puntos de vista de la interacción luz- materia y puede sugerir la explicación de la homoquiralidad de la vida. A partir de fotoquímica enantioselectiva se puede plantear un acercamiento con el objetivo de comprender, ¿Por qué las biomoléculas vitales prefieren un tipo de configuración específica?. Las proteínas están formadas por aminoácidos de configuración levógira, mientras que los carbohidratos como almidón, glucógeno, etc; contienen azúcares de preferencia dextrógira. La homoquiralidad es tan importante y necesaria que es un concepto aplicado para las formas precisas de las enzimas y la doble hélice del ADN, **figura 2.17**.<sup>36,37</sup>

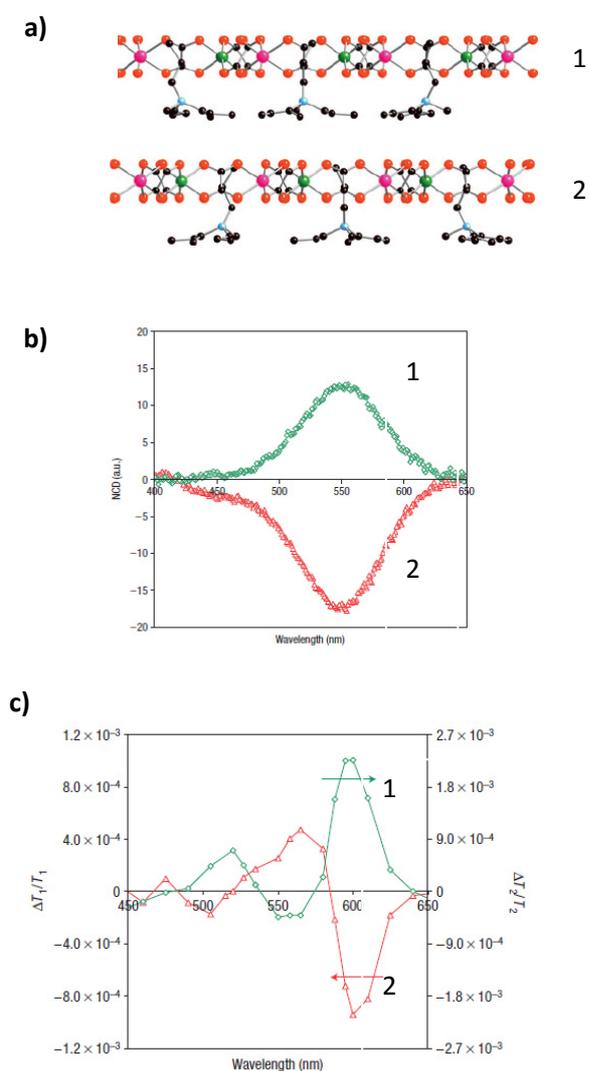
De acuerdo con los trabajos en este campo, en los cuales se ha recreado la replicación del RNA bajo las condiciones ambientales del planeta tierra, en las cuales se dio origen a la vida; se cree hay una incorporación selectiva en la síntesis de una cadena homoquiral. Se deduce entonces que debió existir algún mecanismo prebiótico que facilitara la incorporación de un solo y determinado enantiómero.



**Figura 2.17.** Biomoléculas importantes en el desarrollo de la vida

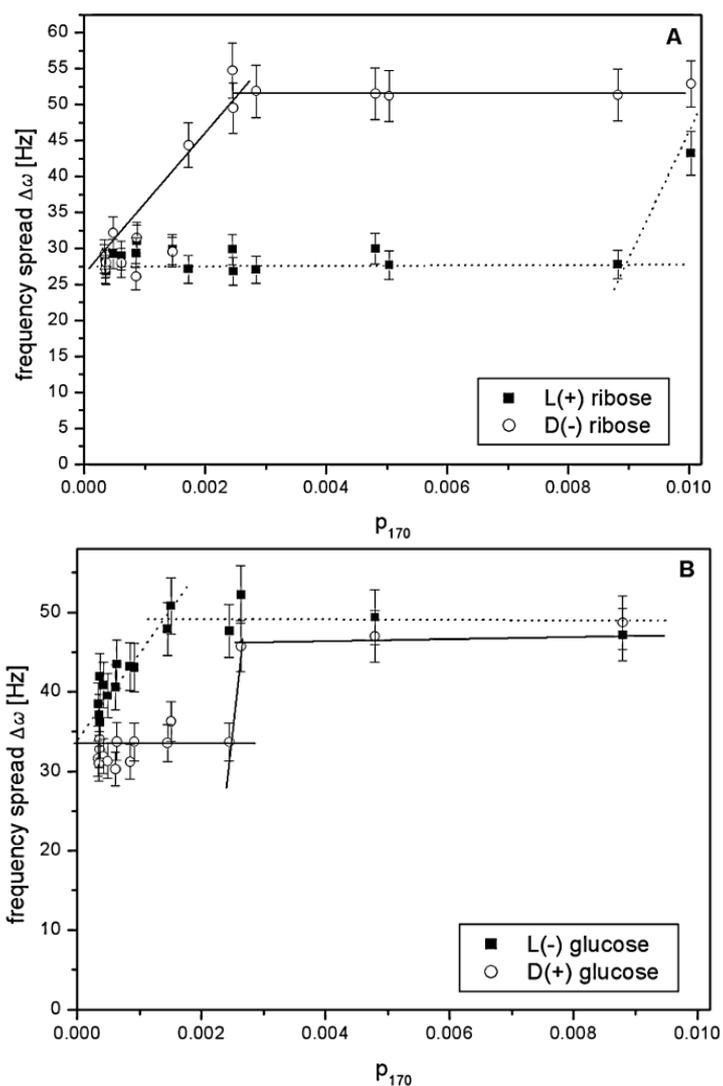
Sin embargo, son múltiples los esfuerzos y mecanismos experimentales que se han hecho para entender o siquiera acercarse a entender este hecho. Entre estos podemos encontrar, la fotólisis asimétrica como consecuencia de varios efectos: incidencia de radiación sincrotrónica o incidencia de campo magnético que genere el rompimiento de la simetría espacial-temporal y dé lugar a un exceso enantiomérico, como es planteado por Rikken y colaboradores. Lo cierto es que las condiciones del planeta Tierra, estiman un campo magnético alrededor de  $B = 10^{-4}T$ , lo cual difiere de las magnitudes utilizadas en estos experimentos alrededor de  $B = 1T$ . Hasta el momento es evidente que la cuestión del origen de la homociralidad de la vida está lejos de ser contestada.

Verdaguer y colaboradores en 2008,<sup>38</sup> publicaron dos compuestos correspondientes a la pareja enantiomérica de  $[N(CH_3)(n-C_3H_7)_2((S)-5-C_4H_9)][(\Lambda)-Mn(\Delta)-Cr(ox)_3]$  y  $[N(CH_3)(n-C_3H_7)_2((R)-5-C_4H_9)][(\Delta)-Mn(\Lambda)-Cr(ox)_3]$ , **figura 2.18 a**. Coexiste asimetría espacial y magnetización en el mismo material. Este es el reporte de la primera medida de fuerte dicroísmo magnetoquiral, en una pareja de ferromagnetos enantioméricamente puros. La síntesis del ferromagneto quiral, es basado en un ensamble enantioselectivo y la interacción ferromagnética entre los iones de Cr(III) y Mn(II) presenta una  $T_c = 7 K$ . La diferencia entre las medidas de dicroísmo circular, **figura 2.18 b** y dicroísmo magnetoquiral, **figura 2.18 c** mostró el efecto del magnetismo sobre las propiedades ópticas con un aumento de la transmitancia, por un factor de 17. El cambio se presentó en la transición paramagnética-ferromagnética a 615 nm, es decir alrededor de  $T_c$ .



**Figura 2.18. a). 1.** Estructura de  $[N(CH_3)(n-C_3H_7)_2((S)-s-C_4H_9)][(\Lambda)-Mn(\Delta)-Cr(ox)_3]$  y **2.**  $[N(CH_3)(n-C_3H_7)_2((R)-s-C_4H_9)][(\Delta)-Mn(\Lambda)-Cr(ox)_3]$ , **b).** Dicroísmo circular para la pareja de enantiómeros, **c).** Dicroísmo magnetoquiral para la pareja de enantiómeros ferromagnéticos.

Scorei y colaboradores en 2007,<sup>39</sup> demostraron un efecto similar por efecto de un campo magnético, utilizando  $^1H$ -RMN para caracterizar el intercambio del protón entre agua y diferentes concentraciones de  $H_2^{17}O$  en azúcares enantiómeros ((+) ribosa, (-) ribosa, (+) glucosa, (-) glucosa). Los enantiómeros levógiros mostraron disociación significativamente alta a altas concentraciones de  $H_2^{17}O$ , con respecto a sus respectivos enantiómeros dextrógiros, **figura 2.19**. La hipótesis alrededor de esta diferencia, es que los enantiómeros tienen polarización eléctrica diferente, al aplicar un campo magnético  $\sim 0.6$  T.



**Figure 2.19.** Disociación enantioselectiva de ribosa y glucosa con  $\text{H}_2^{17}\text{O}$  por RMN

Las medidas de resonancia magnética nuclear, así como el estudio magnético de compuestos de coordinación quirales; han sido algunos avances en el contexto de homoquiralidad y enantioselectividad en ligantes y compuestos de coordinación quirales. Son diversas las aplicaciones que estos sistemas tienen. A continuación se mostrarán algunas de las aplicaciones que los compuestos polinucleares tienen con manganeso, cobalto y cobre.

## 2.5. APLICACIONES TECNOLÓGICAS DE COMPUESTOS DE COORDINACIÓN POLINUCLEARES CON LIGANTES QUIRALES

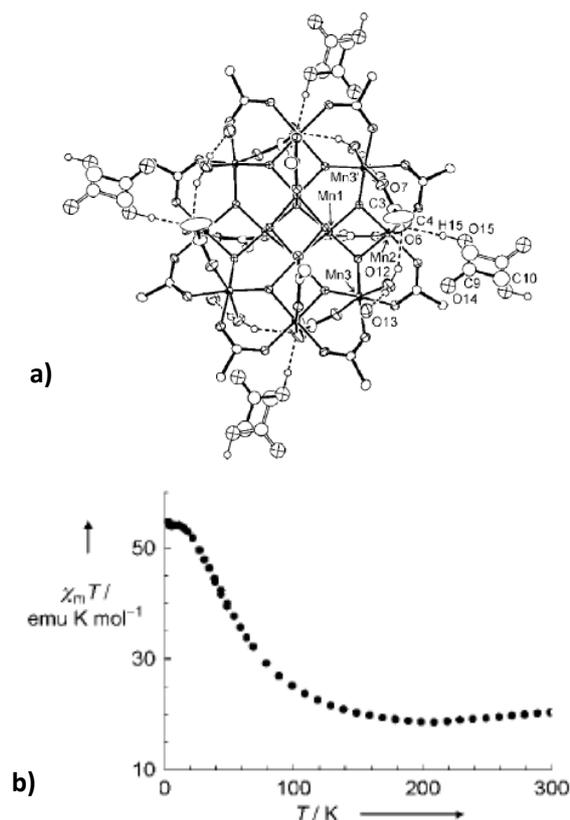
A nivel tecnológico, entre las aplicaciones de estos sistemas se encuentran: moduladores en el almacenamiento de información (imanes unimoleculares)<sup>40,41</sup> y sensores ópticos entre otros.<sup>42,43</sup> Los compuestos de coordinación magnéticos con ligantes quirales obtenidos, no han mostrado un gran efecto óptico por incidencia de un campo magnético. No obstante, se ha observado que las propiedades magnéticas afectan las propiedades ópticas. El efecto anisotrópico ( $g_{MCD}$ ) será mayor si la naturaleza de los compuestos de coordinación es un ordenamiento ferromagnético, superparamagnético o de imán molecular. En este sentido, a continuación se presentará un panorama general de sistemas con propiedades magnéticas considerables con metales de transición objeto de estudio.

### 2.5.1. COMPUESTOS DE COORDINACIÓN POLINUCLEARES CON LOS METALES DE TRANSICIÓN.

#### IMANES UNIMOLECULARES<sup>44,45</sup>

Los sistemas moleculares en los cuales hay un gran número de centros paramagnéticos, son particularmente interesantes; ya que muestran propiedades en las cuales son intermediarias entre paramagnetos simples y magnetos macroscópicos. En ese caso, manifiestan efectos cuánticos considerables como lo son: efecto túnel cuántico,<sup>46,47</sup> coherencia cuántica<sup>48</sup> y oscilación cuántica. Estos términos se refieren a la posibilidad no clásica que tiene un electrón para cruzar una zona prohibida o un pozo de potencial, así como a los efectos cooperativos entre éstos. Estas características, han promovido el interés científico y tecnológico ya que pueden existir con estos sistemas, nuevas formas de almacenamiento de información. Lys en 1980,<sup>49</sup> logró sintetizar y elucidar por difracción de rayos-X de monocristal, el primer magneto unimolecular de manganeso. El compuesto  $[Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_{16}](H_2O)_4$ , **figura 2.20 a**, presenta doce átomos de manganeso; de los cuales cuatro son iones metálicos de manganeso(IV) y ocho son iones metálicos de manganeso(III). El grupo carboxilato actúa como puente entre centros metálicos y el estado total de espín electrónico a bajas temperaturas es  $S=10$ , de acuerdo a las medidas de susceptibilidad magnética a temperatura variable, **figura 2.20 b**. Si en el sistema hubiese ordenamiento

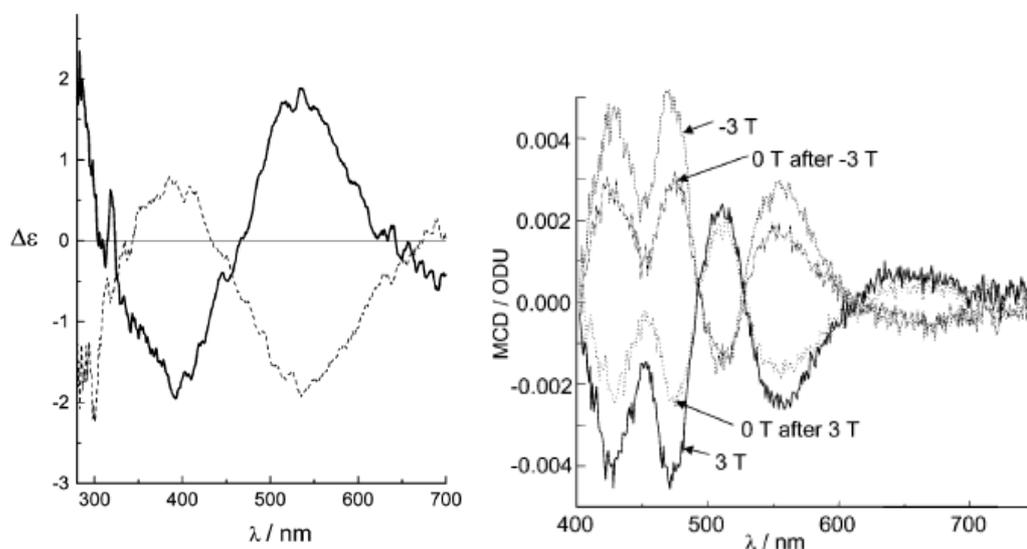
ferromagnético únicamente, se esperaría que a bajas temperaturas el aporte de los electrones desapareados del sistema fuera  $S=22$ . Sin embargo, como se observa en la gráfica este valor es mucho menor de lo esperado, lo que sugiere un comportamiento ferrimagnético. A partir de las medidas de histéresis y estudios de relajación magnética, se observaron tiempos de relajación de la magnetización muy lentos a baja temperatura, alrededor de 2 meses; lo cual sin lugar a duda es importante en la tecnología informática.



**Figura 2.20.** a). Diagrama de ORTEP de  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})]$ , b). Susceptibilidad magnética a temperatura variable.

A partir del reporte anterior, se llevaron a cabo sistemas análogos. La ruta de síntesis fue el mismo, con la variable del carboxilato utilizado.<sup>46,47,50</sup> Para estabilizar estados de oxidación mixtos de manganeso se adicionó  $\text{KMnO}_4$ <sup>51,52</sup> en diferentes medios como ácido acético y diclorometano. Los ciclos de histéresis escalonados en estos compuestos indican la presencia de efecto túnel electrónico y tiempos de relajación superior a dos días.<sup>53, 54</sup> En 2004, Veciana y colaboradores<sup>55</sup> reportan el primer nanomagnetismo unimolecular quiral, derivado de 2-cloropropionato como ligante periférico. En DCM (Dicroísmo Circular Magnético), el ciclo de histéresis a bajas temperaturas

mostró magnetización remanente, propiedades importantes para ser evaluado por DMCh posteriormente, **figura 2.21**.



**Figure 2.21.** Pareja de enantiómeros derivados de 2- cloropropionato (Enantiómeros R y S)  
**a).** Espectro DC en disolución de diclorometano **b).** Espectro DCM a 3T y campo reverso.

Una vez que se determinaron las condiciones esenciales para que los sistemas de manganeso presentaran un comportamiento de imán unimolecular (anisotropía magnética, estado total de espín grande), Murrie en 2010<sup>56</sup> muestra como iones con configuración  $d^7$ , específicamente cobalto(II) pueden ser considerados dentro del grupo de SMM (Imanes unimoleculares, en inglés Single Molecular Magnet). En este caso, para distorsiones tetragonales o geometrías tetraédricas, el desdoblamiento a campo cero contribuye a una interacción grande de intercambio entre el estado basal  $^2A_{2g}$  y los estados excitados, contrario a lo que sucede en manganeso(III) en donde, la gran diferencia es atribuida básicamente a anisotropía magnética, **figura 2.22**. En la **tabla 2.2**, se resumen los compuestos reportados hasta 2010, enfatizando en el uso de grupos azida como ligante puente entre centros metálicos.

Tabla 2.2. Compuestos de cobalto(II) reportados como SMM hasta 2010.<sup>52</sup>

No de átomos de Cobalto	T <sub>B</sub> (K)	Susceptibilidad magnética (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> K)	Ciclo de histéresis	Campo coercitivo (Oe)	S Total	Anisotropía	Clase de ligante	Clase de ligante puente
4	15	12.4	Si	105	S=6	Magnetoanisotropía negativa	Hidroximetilpiridinas	N <sub>2</sub>
5	1.8	-----	-----	-----	S=5/2	-----	Pivalato	Azida
6	6	-----	-----	-----	S=3	-----	Citrato	Citrato
7	14	63.8	Si	-----	S=7/2	-----	Benzoilpiridinas	Azida
8	84	-----	Si	-----	S=4	-----	Hidroxipiridinas	Fosfato
12	-----	-----	No	-----	S=6	-----	Bencimidazol	Nitrato

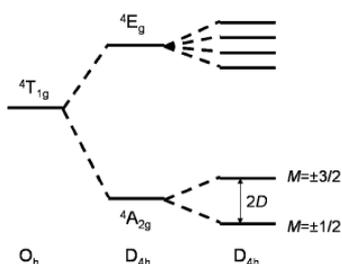
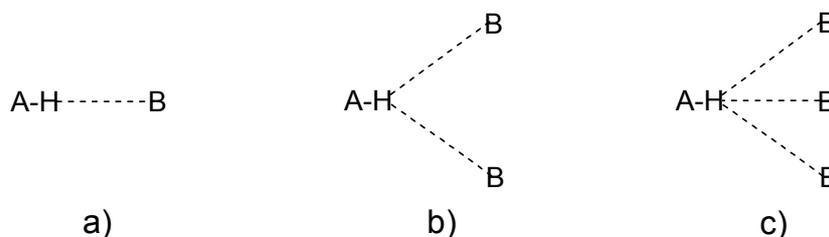


Figura 2.22. Efectos combinados de distorsión tetragonal y acoplamiento espín- orbita sobre los niveles energéticos de alto espín de cobalto(II).

### 2.5.2. COMPUESTOS POLIMÉRICOS

Las estructuras de este tipo pueden extenderse en la red cristalina en 1D, 2D o 3D; a través de enlaces covalentes e interacciones intermoleculares de puente de hidrógeno o interacciones tipo  $\pi$ , **figura 2.23**. 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.<sup>57</sup> 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  $\pi$  con dos o tres átomos, como se muestra en el **esquema 2.3**.



Esquema 2.3. 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.<sup>58</sup> 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.

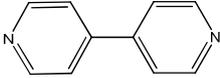
Las características de los distintos tipos de enlaces de hidrógeno se encuentran agrupadas en la **tabla 2.3** y pueden considerarse los siguientes parámetros: la longitud del enlace de hidrógeno H...B y la distancia A...B, así como el ángulo del enlace de hidrógeno A-H...B. Sólo en un enlace de hidrógeno fuerte este ángulo es cercano a 180°.

**Tabla 2.3.** Características de enlaces de hidrógeno fuertes, moderados y débiles

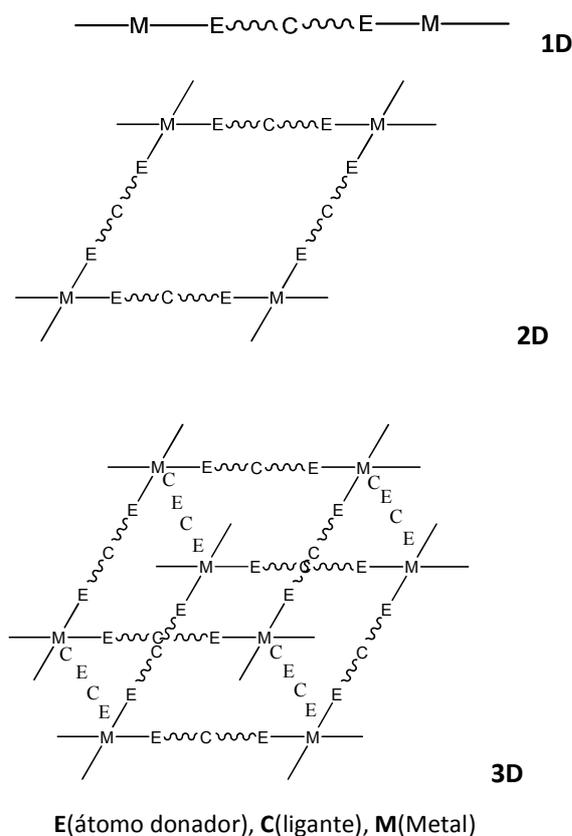
A-H...B		Fuerte	moderado	débil
		covalente principalmente	electrostático principalmente	electrostático
longitud de enlace	H...B (Å)	~ 1.2 - 1.5	~ 1.5 - 2.2	2.2 - 3.2
	A...B (Å)	2.2 - 2.5	2.5 - 3.2	3.2 - 4.0
ángulos de enlace (°)		170 - 180	130 - 170	90 - 130
Direccionalidad		fuerte	moderada	débil
energía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

En un polímero la estabilización está asociada al carácter del ligante orgánico que actúa como puente entre centros metálicos. Para ligantes con átomos donadores como oxígeno y nitrógeno, se han reportado estructuras versátiles en diseño y topología. En la **tabla 2.4**, se muestran algunos ejemplos de ligantes utilizados en compuestos poliméricos, con sus respectivas aplicaciones.<sup>59</sup>

**Tabla 2.4.** Ligantes utilizados en estructuras poliméricas con aplicaciones<sup>59</sup>

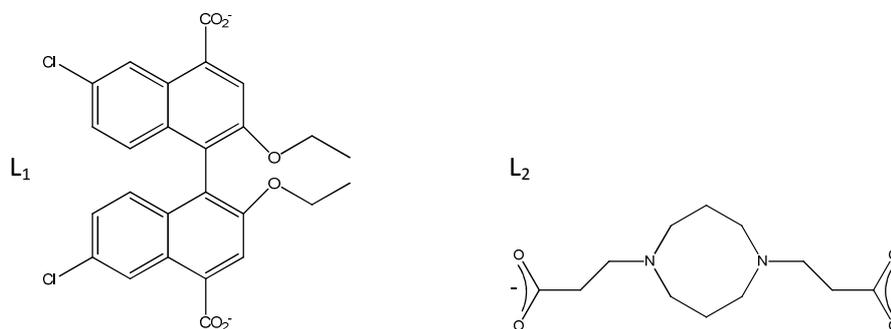
Ligante	Aplicaciones
 4,4' Biperidina	Catálisis, luminiscencia, conductividad, NLO, porosidad. <sup>60</sup>
 Dabco	Conductividad, luminiscencia, porosidad.
 Pirazina	Conductividad, magnetismo, transición de espín.
 Oxalato	Luminiscencia, porosidad

Se pueden encontrar diferentes arreglos metal-ligante que no necesariamente conforman estructuras poliméricas. Las estructuras estabilizadas a partir interacciones de enlace de hidrógeno forman estructuras supramoleculares, pero no polímeros de coordinación. En la **figura 2.24** se ejemplifican algunos tipos de polímeros que se pueden encontrar:



**Figura 2.24.** Estructuras de polímeros de coordinación

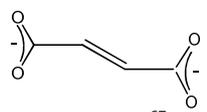
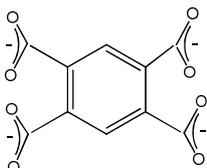
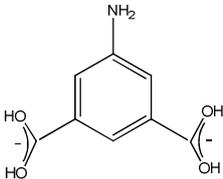
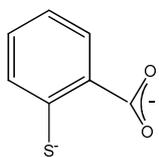
Siendo la quiralidad un elemento importante para la vida, hay un gran interés en la formación de polímeros de coordinación que sean quirales. Las arquitecturas supramoleculares podrían jugar un papel muy importante en dispositivos ópticos. Así mismo, los materiales microporosos quirales han sido contemplados en la separación de enantiómeros y síntesis quiral. En el aspecto de la homoquiralidad, el interés está focalizado en la preparación de cadenas helicoidales (zig-zag ó doble hélice) en una dimensión, lo cual no es usual. Por lo general se obtienen hélices formadas con la mezcla racémica y arreglos en 2D a 3D. Ejemplos de compuestos helicoidales no racémicos, en donde la quiralidad es inducida por un centro estereogénico de un ligante ópticamente puro, se encuentra en reportes de compuestos tales como:  $\{[\text{Ag}\{(\text{Co-L-cisteinato-N,S})(\text{en})_2\}(\text{NO}_3)]_n\}$ ,<sup>61</sup> donde hay una conformación de hoja plegada, derivados carboxilados  $\{[\text{M}_2(\text{L}_1)_2(\mu\text{-H}_2\text{O})(\text{py})_3(\text{dmf})] \cdot \text{dmf} \cdot \text{XH}_2\text{O}\}_n$  ( $\text{M} = \text{Mn, Co, Ni}$ ) con arreglos en 2D,<sup>62</sup> compuestos con unidades de perclorato como  $[\text{Cu}(\text{HL}_2)(\text{H}_2\text{O})_{0.5}]_{4n} \cdot (\text{ClO}_4)_4$  y  $\{[\text{H}_3\text{O}]_2[\text{Cu}_3(\text{L}_2)_2\text{Cl}] \cdot (\text{ClO}_4)_2(\text{Cl})\}_n$  con arreglos homoquirales de doble cadena,<sup>63</sup> **figura 2.25.**



**Figura 2.25.** Estructuras de ligandos carboxilados utilizados en polímeros de coordinación con arreglos helicoidales

Dentro del campo de las propiedades magnéticas de polímeros, son numerosos los reportes de sistemas antiferro, ferri y ferromagnéticos; con derivados carboxilados como ligandos y contraiones como bromuros, nitratos, cloruros y grupos perclorato, **tabla 2.5**. Sin embargo, en los resultados presentados a continuación, se incluyen compuestos de metales de transición poliméricos en cuya estructura participan iones metálicos del grupo s. La química de los iones metálicos de los grupos 1 y 2 no está limitada al comportamiento clásico iónico en medio acuoso, sino que pueden exhibir características similares de coordinación a los metales de transición. Dependiendo del número de átomos donadores y de la orientación en el enlace, estos pueden estabilizar estructuras 1D, 2D y 3D.<sup>64,65</sup> Con ligandos que presentan oxígenos como átomos donadores, el ion sodio juega un papel importante en la formación de redes poliméricas. Esta facilidad ha sido utilizada como estrategia en la síntesis de polímeros ferromagnéticos 2D con ligandos carboxílicos.<sup>66</sup> Cabe mencionar que, la utilización de elementos del bloque s en síntesis representa ventajas como: baja toxicidad, economía y solubilidad en medio acuoso.

**Tabla 2.5.** Polímeros de coordinación con ligantes carboxilados y centros metálicos como manganeso(II), hierro(III), cobalto(II) y cobre(II).

Ligante	Compuesto	Comportamiento magnético
 <b>Fumarato</b> <sup>67</sup>	[CuL] <sub>n</sub>	Ferro- antiferromagnetismo
 <b>Piromelitato</b> <sup>68</sup>	[Co <sub>2</sub> (L)] <sub>n</sub>	Ferromagnetismo inducido y antiferromagnetismo
 <b>5- aminoisofalato</b> <sup>69</sup>	Interacción entre [Co(L)(H <sub>2</sub> O)] y [Ni(L)(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )] <sub>n</sub>	Ferromagnetismo
	[CoL] <sub>n</sub>	Antiferromagnetismo

Finalmente se concluye de acuerdo a estos antecedentes, que la necesidad de diferenciar entre sistemas enantioméricos, ha llevado a la síntesis, caracterización y comprensión de compuestos moleculares complejos; en los cuales coexisten efectos ópticos y magnéticos. Esto representa una amplia gama de posibilidades a nivel tecnológico, al encontrar nuevos materiales bifuncionales, que pueden ser aplicados en sistemas de almacenamiento de información y sensores ópticos, entre otros. A continuación se plantean los objetivos de este trabajo; en los cuales se busca principalmente, diferenciar sistemas enantioméricos bifuncionales con la mayor nuclearidad posible y la determinación indirecta de las contribuciones al fenómeno de dicroísmo magneto quiral.

## 2.6. ESTUDIOS SOBRE LA DENSIDAD ELECTRÓNICA DE MOLÉCULAS.

Un estudio electrónico del ligante y sus respectivos compuestos de coordinación en la evaluación de las propiedades ópticas y magnéticas, es útil para determinar a partir de patrones de densidad electrónica parámetros como la reactividad.

A continuación se dará un panorama general del tratamiento *ab initio* y del funcional de la densidad de moléculas.

### 2.6.1. MÉTODOS AB INITIO, DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD, SEMIEMPÍRICOS Y DE MECÁNICA MOLECULAR.

La función de onda electrónica de una molécula poliatómica depende de varios parámetros: las distancias de enlace, ángulos de enlace y ángulos diedros de rotación en torno a enlaces simples que definen la conformación molecular. Un tratamiento teórico completo de una molécula poliatómica incluye el cálculo de la función de onda electrónica para un intervalo de cada uno de los parámetros. Las distancias y ángulos de enlace de equilibrio se obtienen como aquellos valores que minimizan la energía electrónica incluyendo la repulsión nuclear. Las cuatro aproximaciones más importantes para calcular las propiedades moleculares son: los métodos **ab initio**, los métodos semiempíricos, el método del funcional de la densidad y el método de mecánica molecular.

El operador Hamiltoniano utiliza la aproximación Born- Oppenheimer para describir las interacciones en una estructura molecular:

$$H = [-(\hbar^2/2) \sum_{\alpha} (1/m_{\alpha}) \Delta_{\alpha}^2] - [(\hbar^2/2m_e) \sum_i \nabla_i^2] + [\sum_{\alpha, \beta > \alpha} (Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2)/r_{\alpha\beta}] - [\sum_{\alpha} \sum_i (Z_{\alpha} e^2/r_{i\alpha})] + [\sum_i \sum_{i > j} e^2/r_{ij}]$$

*Ecuación 2.9*

Donde  $\alpha$  y  $\beta$  denotan los núcleos, e i y j denotan los electrones. El primer término de la ecuación es el operador energía cinética de los núcleos. El segundo término es el operador energía cinética de los electrones. El tercer término es la energía potencial de las repulsiones entre los núcleos, siendo  $r_{\alpha\beta}$  la distancia entre los núcleos  $\alpha\beta$ , cuyos números atómicos son  $Z_{\alpha}$  y  $Z_{\beta}$ . El cuarto término es la

energía potencial de las atracciones entre los electrones y el núcleo, siendo  $r_{ij}$  la distancia entre los núcleos  $ij$ .

Los métodos semiempíricos usan un Hamiltoniano más simple que el Hamiltoniano molecular correcto, y emplean parámetros cuyos valores se ajustan para concordar con los datos experimentales. Un cálculo **ab initio** usa el Hamiltoniano correcto y no emplea otros datos experimentales que no sean los valores de las constantes físicas fundamentales. El método de funcional de la densidad no intenta calcular la función de onda molecular, sino que calcula la densidad de probabilidad electrónica molecular y la respectiva energía electrónica molecular a partir de la densidad. El método de mecánica molecular no es un método mecanocuántico y no usa un operador Hamiltoniano o función de onda molecular. En lugar de eso, visualiza las moléculas como un conjunto de átomos que se mantienen unidos por enlaces, y expresa la energía molecular en términos de constantes de fuerzas para la flexión y tensión del enlace y otros parámetros.

Los ligantes optimizados y los respectivos compuestos de coordinación utilizados en los cálculos teóricos en el presente trabajo, fueron optimizados por Hartree- Fock y las bases B3LYP y 6-31+g(dip) respectivamente; para el conjunto de átomos H, C, N y O.

Un cálculo SCF Hartree- Fock busca el producto antisimetrizado  $\Phi$ , de funciones de un electrón que minimizan  $\int \Phi^* H \Phi dT$ , donde H es el Hamiltoniano verdadero y por lo tanto, es un cálculo ab initio. Un cálculo OM SCF ab initio emplea la aproximación de tomar  $\psi$  como un producto antisimetrizado de espín de orbitales de un electrón y usa una base finita. Las funciones de onda SCF pueden ser consideradas de capa cerrada, capa abierta restringida y capa abierta sin restringir. El método implementado de capa abierta o sin restringir permite que los orbitales espaciales de los electrones con espín  $\alpha$  difieran de aquellos electrones que tienen espín  $\beta$ . La base 6-31G (definida para átomos comprendidos entre H y Zn) son series de bases de valencia desdoblada CGTF (función tipo gaussiana contraída para cada orbital atómico de cada capa interna y para cada orbital atómico de la capa de valencia) que es una combinación lineal de seis gaussianas primitivas en cada CGTF con tres primitivas, una gaussiana en cada CGTF de capa interna y una gaussiana difusa simple (1s para H; 2s y los 2p para Li- Ne;...; 4s y los 4p para K, Ca y Ga- Kr; 4s, los 4p y los cinco 3d para el Sc- Zn). En la serie 6-31 G los exponentes orbitales de valencia del H y desde el Li

hasta el O, están escalados para que sean más apropiados para los cálculos moleculares. Cabe mencionar que estas herramientas computacionales son importantes ya que se pueden estimar parámetros como: momento dipolar, distancias atómicas, energías correspondientes a los orbitales de enlace y antienlace; así como la asignación de las transiciones electrónicas en espectros electrónicos para cada sistema.

## REFERENCIAS

1. Morrision- Boyd. "Química Orgánica" Editorial Pearson Addison Wesley. Quinta edición. **1990**, 131.
2. N. L. Alligner. "Química orgánica" Edición Reverté, **1984**, 152.
3. T. Mancilla, R. Contreras, B. Wrackmeyer. *J. Organomet. Chem.* **1**, **1986**, 307.
4. N. L. Alligner. "Química orgánica" Edición Reverté, **1984**, 152.
5. N. Farfán, P. Joseph- Nathan, L. M. Chiquete, R. Contreras. *J. Organomet. Chem.* **348**, **1988**, 149.
6. R. H. Crabtree. "Química Organometálica de los metales de transición". Biblioteca de la Universitat Jaume. **1997**, 489.
7. H. López- Sandoval, N. Barba- Behrens, S. Bernès, N. Farfan, H. Höpfl. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 3215.
8. R. Cini, A. Sabatini, A. Vacca, F. Zanobini. *Can. J. Chem.* **75**, **1997**, 212.
9. T.R. Barman, G.N Mukherjee. *Indian J. Chem.* **48**, **2009**, 38.
10. S. Bandyopadhyay, G.N. Mukherjee. *Indian J. Chem.* **115**, **2003**, 249.
11. K. T. Weaver. "Química y reactividad química". Sexta Edición. Thomson, **1998**, 943.
12. Y. Avila. "Síntesis, caracterización y evaluación de compuestos de coordinación mononucleares, polinucleares y mixtos de Mn<sup>II</sup>, Co<sup>II</sup>, Ni<sup>II</sup>, Zn<sup>II</sup> Y Cu<sup>II</sup> con N- [2-hidroxi-1(S)-metil-2(S)-Feniiletil]-N-metil glicina y N- [2-hidroxi-1(R)-metil-2(R)-feniiletil]-N-metil glicina". Tesis de maestría. UNAM. **2008**.
13. J. Ribas. "Química de Coordinación" Edicions universitat de Barcelona. **2000**, 467.
14. P.W. Anderson. *Phys. Rev.* **79**, **1950**, 350.
15. P.W. Anderson. "Concepts in solids. Lectures on the theory of solids". **1997**, 256.
16. S. A. Kettle. "Physical Inorganic Chemistry. A coordination chemistry Approach". Oxford University Press. **1998**, 204.
17. C. Kittel. "Introducción a la física del estado sólido". Editorial Reverté S.A. **2003**, 503.

18. E. Lèvi. "Diccionario Akal de física". **1992**. Ediciones AKAL. 417.
19. S. Banerjee, A. K. Tyagi. "*Functional Materials. Preparation, processing and applications*". Elsevier Insights. **2012**, 198.
20. O. Kahn. *Chem. Phys. Let.* 265, **1997**, 109.
21. W. Callister. "*Propiedades Magnéticas. Ciencia e Ingeniería de los Materiales*". Editorial Reverté. S.A. 2, **1995**, 686.
22. B. Wang, S. Jiang, X. T. Wang, S. Gao. *Sci China Ser. B- Chem.* 52, **2009**, 1739.
23. A. Rodger, B. Nordén. "*Circular Dichroism & Linear Dichroism*". Oxford University Press. **1997**, 20.
24. J. Costa-Pessoa, I. Correia, G. Goncalves, I. Tomas. *J. Argent. Chem. Soc.* 97, **2009**, 151.
25. K. Nakanishi. "*Circular Dichroic Spectroscopy (Exciton coupling in organic stereochemistry)*". University Science Books. **1983**, 87.
26. H. Peiffer, W. Christeleit, T. Hesse, H. Pftzner, H. Thierlert. *J. Prakt. Chem.* 261, **1938**, 1456.
27. Y. Shimura, B. *Chem. Soc. Japan.* 31, **1956**, 315.
28. C. Tan Liu, B. E. Douglas. *Inorg. Chem.* 3, **1964**, 1356.
29. C. Hawkins, G.A. Lawrance, J. A. Palmer. *Aust. J. Chem.* 31, **1978**, 2399.
30. E. Juaristi. "*Introducción a la estereoquímica y análisis conformacional*". El colegio Nacional. **2007**.
31. G. L. J. A. Rikken, E. Raupach. *Nature.* 390, **1997**, 493.
32. G. Wagnère, A. Meier. *Chem. Phys. Lett.* 93, **1982**, 78.
33. N.B. Baranova, B. Zeldovich. *Molec.Phys.*38, **1979**, 1085.
34. G. L. J. A. Rikken, E. Raupach. *Phys. Rev.* 58, **1998**, 5081.
35. G.L. J. A. Rikken, E. Raupach, V. Kristic, S. Roth. *Molec. Phys.* 100, **2002**, 1155.
36. W.A. Bonner. *Chirality.* 12, **2000**, 114.
37. J. Sarfaty. *J. CEN Tech.* 12, **1998**, 281.
38. T. Cyrille, R. Gheorghe, V. Kristic, L-M.Chamoreau, N. Ovanesyan, G. Rikken, M. Gruselle, M. Verdaguer. *Nature Mat.* 7, **2008**, 729.
39. R. Scorei, V.M. Cimpoiasu, R. Popa. *Astrobiology.* 7, **2007**, 733.
40. D. Gatteschi, R. Sessoli. *Angew.Chem. Int. Ed.* 42, **2003**, 268.
41. M. Leuenberger, F. Meier, D. Loss. *Monats.Chem.* 134, **2003**, 217.

42. Keigolizuka. "Elements of photonics. In Free Space and Special Media". John Wiley & Sons, Inc. **2002**.
43. A. Yaresko, A. Perlov, V. Antonov, B. Hormon. *Phys.* 697, **2006**, 121.
44. D. Gatteschi, R. Sessoli. *Angew. Chem. Int. Ed.* 42, **2003**, 268.
45. M.N. Levenberger, F. Mier, D. Loss. *Monatshefte für Chemie.* 134, **2003**, 217.
46. Atkins. "Química Física". Editorial médica panamericana. **2006**, 359.
47. Levich. "Mecánica Cuántica". Vol 3. Editorial Reverté S.A. Barcelona. **2003**, 196.
48. S.G. Brush. "Introduction to concepts and Theories in Physical Science". Segunda Edición. Addison- Wesley Publishing Company. Massachusetts. USA. **2004**.
49. T. Lys. *Acta Crystallogr. Sect B.* 36, **1980**, 2042.
50. R. Sessoli, H. Tsai, A. R. Schake, S. Wang, J. B. Vincent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou, D. Hendrickson. *J. Am. Chem. Soc.* 5, **1993**, 115.
51. P. Gerbier, N. Domingo, J. Gómez-Segura, D. Ruiz- Molina, D. Amabilino, J. Tejada, B. Williamson, J. Veciana. *Mat. Chem.* 14, **2004**, 2455.
52. P. Gerbier, D. Ruiz- Molina, N. Domingo, D. Amabilino, J. Vidal- Gancedo, J. Tejada, D. Hendrickson, J. Veciana. *Monants. Chem.* 134, **2003**, 265.
53. J. Yoo, A. Yamaguchi, M. Nakano, J. Krzystek, W. E. Streib, L-C. Brunel, H. Ishimoto, G. Christou, D. Hendrickson. *Inorg. Chem.* 40, **2001**, 4604.
54. V.Gómez, M. Corbella. *Eur.J. Inorg. Chem.* **2009**, 447.
55. P. Gerbier, N. Domingo, J. Gómez- Segura, D. Ruiz- Molina, D. Amabilino, J. Tejada, B. E. Williamson, J. Veciana. *J. Mater. Chem.* 14, **2004**, 2455.
56. M. Murrie. *Chem. Soc. Rev.* 3, **2010**, 1986.
57. G. A. Jeffrey. "An Introduction to Hidrogen Bonding" Ed. Oxford University Press, New York. **1998**, 235.
58. N. W. Greenwood, A. Earnshaw. "Chemistry of the Elements", 4<sup>th</sup> Ed. Canada. Edit Pergamon Press. **1984**.
59. C. Janiak. *Dalton Trans.* **2003**, 2781.
60. S. Leininger, B. Olenyuk and P. J. Stang, *Chem. Rev.* 100, **2000**, 853.
61. T. Konno, T. Yoshimura, K. Aoki, K. Okamoto, M. Hirotsu. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 40, **2001**, 1765.
62. Y. Cui, O. R. Evans, H. L. Ngo, P. S. White, W. Lin. *Angew.Chem., Int. Ed. Engl.* 41, **2002**, 1159.

- 
63. M. Du, X.-H. B, Y.-M. Guo, J. Ribas, C. Diaz, *Chem. Commun.* **2002**, 2550.
64. K. M. Fromm. *Coord. Chem. Rev.* 252, **2008**, 856.
65. K. M. Fromm, E. D. Gueneau. *Polyhedron.* 23, **2004**, 1479.
66. A. Misiolek, R. Huang, B. Kahr, J.E. Jackson. *Chem. Commun.* **1996**, 2119.
67. P. S. Mukherjee, S. Dalai, G. Mostafa, E. Zangrando, T.-H. Lu, G. Rogez, T. Mallah and N. R. Chaudhuri. *Chem. Commun.* **2001**, 1346.
68. H. Kumagai, C. J. Kepert, M. Kurmoo. *Inorg. Chem.* 41, **2002**, 3410
69. Ti. Al, T. Sawaki, T. Dewa, Y. Aoyama. *J. Am. Chem. Soc.* 120, **1998**, 8539.

### III. OBJETIVOS

#### OBJETIVO GENERAL

Sintetizar, caracterizar y evaluar las propiedades magnéticas de compuestos de coordinación con ligantes quirales.

#### OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Caracterizar los ligantes quirales derivados de N- acetil pseudoefedrinas, mediante las siguientes técnicas: resonancia magnética nuclear (RMN), espectroscopia fotoelectrónica de rayos- X (XPS), absorción electrónica UV- Vis- NIR en estado sólido y en disolución, infrarrojo (IR) y dicroísmo circular (DC).
2. Llevar a cabo la síntesis de compuestos de coordinación con más de un átomo metálico, con los metales de transición de manganeso(II), hierro(III), cobalto(II), níquel(II) y cobre(II) y los ligantes quirales derivados de N- acetil pseudoefedrinas. Dada la relación directa entre el parámetro de desdoblamiento de campo cristalino ( $\Delta$ ) y el valor de J (parámetro de intercambio magnético), se plantean dos mecanismos de síntesis:
  - a. Modificación del ligante puente: El objetivo es modificar la naturaleza del ligante puente variando la electronegatividad de sus átomos, su tamaño y el carácter más o menos difuso de sus orbitales. Se sintetizarán compuestos mononucleares con los ligantes tiocianato y azida, con la finalidad de evaluar la tendencia de éstos a formar compuestos de mayor nuclearidad.
  - b. Modificación del ligante terminal: En este caso se modifica es la naturaleza del ligante terminal, para conseguir distancias M-L diferentes y la modificación de los orbitales donde se encuentran los electrones desapareados. En este sentido, se utilizará el compuesto de coordinación trinuclear  $[\text{Cu}_3(\text{R,R}(-)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  sintetizado previamente y se cambiará la molécula de agua coordinada en la posición apical de cada átomo de cobre(II), la cual promueve un camino de superintercambio magnético por otro ligante terminal como tiocianato.

3. Evaluar de forma indirecta la anisotropía magneto quirál a través de sus contribuciones independientes en disolución (DC y DCM) en compuestos poliméricos con manganeso(II), hierro(III) y cobre(II). Se utilizarán las técnicas espectrofotométricas de dicroísmo circular, dicroísmo circular magnético, resonancia paramagnética electrónica y susceptibilidad magnética a temperatura variable.
  
4. Comparar el comportamiento electrónico del nivel de teoría DFT con el funcional híbrido B3LYP/6-31+G(d,p) y las medidas experimentales, obtenidas por espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X en compuestos ópticamente activos. La finalidad es evaluar si hay diferencias electrónicas en compuestos enantiómeros y diastereoisómeros, como consecuencia de la orientación espacial.

## IV. 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%),  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (98%); los disolventes (metanol, etanol, acetona) y los pseudohaluros  $\text{KSCN}$ ,  $\text{NaClO}_4$  utilizados en este trabajo, fueron de grado analítico de marca Aldrich y Merck. Los ligantes N-[2-hidroxi-1(*R*)-metil-2(*R*)-feniletil]-N-metil-acetil glicina y N-[2-hidroxi-1(*S*)-metil-2(*S*)-feniletil]-N-metil-acetil 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 de los compuestos de coordinación obtenidos, se llevó a cabo mediante diversas técnicas espectroscópicas y analíticas. Las técnicas analíticas fueron: resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , resonancia paramagnética electrónica, susceptibilidad magnética a temperatura variable, espectroscopia (IR), espectroscopia de absorción electrónica en estado sólido (UV-Vis-NIR), análisis elemental, conductividad eléctrica y difracción de rayos-X.

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  $\text{N}_2$  líquido (78 K). Este equipo se encuentra ubicado en la Unidad de Servicios de Apoyo a la investigación (USAI) de la Facultad de Química de la UNAM.

La susceptibilidad magnética de los compuestos se determinó en una balanza Johnson Matthey modelo MK II 13094-3002 a temperatura ambiente, empleando el método de Gouy. Este equipo 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- 4 K se midió en un equipo SQUID Bruker B E15 en la Universidad de Toulouse (Francia). Las medidas de magnetismo a diferentes campos magnéticos se llevaron a cabo en el Laboratorio Nacional de Campos Magnéticos, con el Dr. Geert Rikken en Toulouse (Francia).

Los espectros en el infrarrojo se obtuvieron en un espectrofotómetro Perkin Elmer FTIR modelo 1605, en el intervalo de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , 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. Estos 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 40000-5000  $\text{cm}^{-1}$ ), se obtuvieron en un espectrofotómetro Cary 5E UV-Vis-NIR de Varian. Este equipo se encuentra en el laboratorio 211 de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la UNAM.

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 (IPN).

### 4.3. SÍNTESIS DE COMPUESTOS MONONUCLEARES.

El ligante utilizado para el siguiente compuesto de coordinación no se encuentra carboxilado (**Hpse**), razón por la cual presenta sólo un protón ácido del grupo alcohol.

**[Ni(S,S(+))Hpse)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (1)**. Se disolvieron 0.205 g (1.07 mmol) del ligante S,S(+)-H<sub>2</sub>pse en metanol (10 mL), a esta solución se agregaron 0.258 g de Ni(AcO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (1.07 mmol) disuelto en metanol (15 mL). Posteriormente se adicionó NaSCN en relación 3:1 con respecto al ligante, 0.262 g (3.21 mmol). La mezcla se dejó 15 minutos en agitación a temperatura ambiente, observando la formación de un precipitado color verde oscuro, el cual se filtró a vacío y se lavó con agua destilada. Este precipitado se disolvió nuevamente en metanol: agua en relación 1:1 y se dejó por 6 semanas en refrigeración, tiempo después del cual se obtuvieron agujas aptas para difracción de rayos-X de color verde. Análisis elemental encontrado: C, 45.92 %; H, 4.68

%; N, 11.47 %; S, 17.51 %. Calculado para una fórmula mínima  $\text{Ni}(\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2)_2$ : C, 45.63 %; H, 4.38 %; N, 11.20 %; S, 18.01 %. Con un rendimiento de: 45.7 %.

**[Co(S,S(+))Hcpse)N<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)]·H<sub>2</sub>O (2).** Se disolvieron 0.239 g (1.13 mmol) del ligante S,S(+)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>cpse en metanol (10 mL), a esta solución se agregaron 0.241 g de Co(AcO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (1.13 mmol) disuelto en metanol (15 mL). Posteriormente se adicionó NaN<sub>3</sub> en relación 1:1 con respecto al ligante, 0.073 g (1.13 mmol). La mezcla se dejó 15 minutos en agitación a temperatura ambiente, observando la formación de un precipitado color rosa fuerte, el cual se filtró a vacío y se lavó con agua destilada. Análisis elemental encontrado: C, 42.16 %; H, 5.46 %; N, 15.49 %. Calculado para una fórmula mínima Co(C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>): C, 41.63; H, 5.18; N, 16.15. Con rendimiento de: 62.7 %.

#### 4.4. SÍNTESIS DE COMPUESTOS TRINUCLEARES.

El método de síntesis utilizado para los compuestos trinucleares fue utilizado por Barba y colaboradores en 2009, para compuestos enantioméricamente puros con cobre(II).<sup>1</sup> A continuación se reportan dos nuevos compuestos, el primero obtenido con la mezcla racémica de compuestos mononucleares de cobre(II) y el segundo un compuesto enantioméricamente puro con cobalto(II).

**[Cu<sub>3</sub>(S,S(+))cpse)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>][Cu<sub>3</sub>(R,R(-))cpse)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]·17H<sub>2</sub>O (3).** A una solución de los compuestos mononucleares [Cu(R,R(-))Hcpse]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (339 mg, 0.65 mmol) y [Cu(S,S(+))Hcpse]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (343 mg, 0.66 mmol) en metanol (20 mL) se adicionó NaOH (4 equivalentes, 104 mg) y Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (264 mg, 1.2 mmol). Se obtuvo una disolución translúcida de color azul oscuro, la cual fue dejada a refrigeración alrededor de 5°C por cuatro semanas; obteniendo cristales aptos para la difracción de rayos-X de color azul en forma romboédrica. Estos se filtraron y se recolectaron para la difracción de rayos-X. Análisis elemental encontrado: C, 35.59 %; H, 7.05 %; N, 3.45 %. Calculado para una fórmula mínima C<sub>36</sub>H<sub>85</sub>Cu<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>29</sub>: C, 36.1 %; H, 6.87 %; N, 3.52 %. Con un rendimiento de: 78.7 %.

**[Co<sub>3</sub>(R,R(-))cpse)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]·7H<sub>2</sub>O (4).** Se disolvieron 0.207 g (0.37 mmol) de [Co(R,R(-))Hcpse]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O en metanol (25 mL), a esta solución se agregaron 0.095 g de Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (0.37 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:H<sub>2</sub>O (1:1) y se obtuvo un precipitado de color verde oscuro a las 5 semanas. Análisis elemental encontrado: C, 43.10 %; H, 6.57 %; N, 3.34 %. Calculado para una fórmula mínima C<sub>36</sub>H<sub>54</sub>Co<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>21</sub>: C, 42.36 %; H, 6.41 %; N, 4.11 %. Con un rendimiento de: 48.9 %.

#### 4.5. SÍNTESIS DE COMPUESTOS POLIMÉRICOS.

**{{Cu(S,S(+))Hcpse)Cl(H<sub>2</sub>O)}·4H<sub>2</sub>O}**<sub>n</sub> (5). Se disolvieron 0.205 g (1.07 mmol) del ligante S,S(+))H<sub>2</sub>cpse en metanol (10 mL), a esta solución se agregaron 0.092 g de CuCl<sub>2</sub> (0.54 mmol) disuelto en metanol (15 mL). La mezcla se dejó 15 minutos en agitación a temperatura ambiente, observando la formación de un precipitado color verde claro, el cual se filtró a vacío y se lavó con agua destilada. Análisis elemental encontrado: C, 28.52; H, 5.39; N, 2.77. Calculado para una fórmula mínima Cu(C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>NO<sub>8</sub>)Cl(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>: C, 29.09 %; H, 5.9 %; N, 2.82 %. Con un rendimiento de: 69.6 %.

**{{Cu(R,R(-))Hcpse)Cl(H<sub>2</sub>O)}·4H<sub>2</sub>O}**<sub>n</sub> (6). Se disolvieron 0.210 g (1.08 mmol) del ligante S,S(+))H<sub>2</sub>cpse en metanol (10 mL), a esta solución se agregaron 0.097 g de CuCl<sub>2</sub> (0.55 mmol) disuelto en metanol (15 mL). La mezcla se dejó 15 minutos en agitación a temperatura ambiente, observando la formación de un precipitado color verde claro, el cual se filtró a vacío y se lavó con agua destilada. Análisis elemental encontrado: C, 28.34 %; H, 5.11 %; N, 2.67 %. Calculado para una fórmula mínima Cu(C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>NO<sub>8</sub>)Cl(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>: C, 29.09 %; H, 5.9 %; N, 2.82 %. Con un rendimiento de: 65.4 %.

**{{Cu(S,S(+))Hcpse)Br(H<sub>2</sub>O)}<sub>n</sub>** (7). Se disolvieron 0.210 g (1.08 mmol) del ligante S,S(+))H<sub>2</sub>cpse en metanol (10 mL), a esta solución se agregaron 0.183 g de CuBr<sub>2</sub> (0.55 mmol) disuelto en metanol (15 mL). La mezcla se dejó 15 minutos en agitación a temperatura ambiente, observando la formación de un precipitado color café oscuro, el cual se filtró a vacío y se lavó con agua destilada. Análisis elemental encontrado: C, 32.63; H, 3.91; N, 3.36. Calculado para una fórmula mínima Cu(C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>8</sub>)Br(H<sub>2</sub>O): C, 30.87; H, 4.53; N, 3.09. Con un rendimiento: de 46.8 %.

**{{Cu(R,R(-))cpse)Br(H<sub>2</sub>O)}<sub>n</sub>** (8). Se disolvieron 0.211 g (1.08 mmol) del ligante S,S(+))H<sub>2</sub>cpse en metanol (10 mL), a esta solución se agregaron 0.188 g de CuBr<sub>2</sub> (0.55 mmol) disuelto en metanol (15 mL). La mezcla se dejó 15 minutos en agitación a temperatura ambiente, observando la formación de un precipitado color café oscuro, el cual se filtró a vacío y se lavó

con agua destilada. Análisis elemental encontrado: C, 31.27 %; H, 3.67 %; N, 3.13 %. Calculado para una fórmula mínima  $\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{NO}_8)\text{Br}(\text{H}_2\text{O})$ : C, 30.87 %; H, 3.67 %; N, 3.13 %. Con un rendimiento de: 43.5%

**$\{\text{K}_2[\text{Cu}_2(\text{S,S}(+)\text{cpse})_2(\text{SCN})_2]\}_n$  (9).** Al compuesto trinuclear de cobre(II) (665 mg, 0.65 mmol) con el ligante  $\text{S,S}(+)\text{H}_2\text{cpse}$  en metanol (20 mL), fueron adicionados 3 mmoles de KSCN (189 mg, 1.95 mmol) y puesto a reflujo por 6 horas. Después de este tiempo, la disolución cambio de color azul oscuro a verde oscuro. Dicha disolución en metanol, se dejó a evaporación lenta y temperatura ambiente. Después de dos semanas, se obtuvieron pequeñas agujas de color verde aptas para la difracción de rayos-X. Análisis elemental encontrado: C, 43.21 %; H, 5.30 %; N, 7.75 %; S, 8.85 %. Calculado para una fórmula mínima  $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{Cu}_2\text{K}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2$ : C, 44.31 %; H, 5.15 %; N, 7.95 %; S, 9.08 %. Con un rendimiento de: 62.5 %.

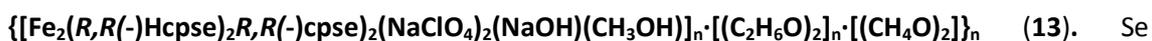
**$\{\text{Mn}_2(\text{S,S}(+)\text{Hcpse})_4(\text{NaClO}_4)_2(\text{NaOH})(\text{CH}_3\text{OH})\}_n \cdot [(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_2]_n \cdot [(\text{CH}_4\text{O})_2]_n$  (10).** Se disolvieron 0.237 g (1.07 mmol) del ligante  $\text{S,S}(+)\text{H}_2\text{cpse}$  en metanol (15 mL), se adicionó NaOH(s) hasta  $\text{pH} = 8.5$ . Con un cambio de color de la disolución de transparente a amarillo. Posteriormente, se agregó 0.265 g de  $\text{Mn}(\text{AcO})_2$  (1.08 mmol) disuelto en metanol (15 mL), tornándose la disolución café claro. Después fue agregado 1 mmol de  $\text{NaClO}_4$  dejando 15 minutos en agitación a temperatura ambiente, obteniendo después de éste tiempo, una solución final completamente transparente de color café oscuro. Esta se dejó en refrigeración por dos semanas, tiempo después del cual se obtienen cristales en forma de aguja de color café, aptos para difracción de rayos-X de monocristal. Análisis elemental encontrado: C, 43.15 %; H, 5.77 %; N, 3.13 %. Calculado para una fórmula mínima  $\text{Mn}_2\text{C}_{54.1}\text{H}_{87.3}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Na}_3\text{O}_{26}$ : C, 44.53 %; H, 6.03 %; N, 3.84 %. Con un rendimiento de: 84.4 %

**$\{\text{Mn}_2(\text{R,R}(+)\text{Hcpse})_4(\text{NaClO}_4)_2(\text{NaOH})(\text{CH}_3\text{OH})\}_n \cdot [(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_2]_n \cdot [(\text{CH}_4\text{O})_2]_n$  (11).** Se disolvieron 0.245 g (1.16 mmol) del ligante  $\text{R,R}(+)\text{H}_2\text{cpse}$  en metanol (15 mL), se adicionó NaOH(s) hasta  $\text{pH} = 8.5$ . Con un cambio de color de la disolución de transparente a amarillo. Posteriormente, se agregó 0.269 g de  $\text{Mn}(\text{AcO})_2$  (1.09 mmol) disuelto en metanol (15 mL), tornándose la disolución café claro. Después fue agregado 1 mmol de  $\text{NaClO}_4$  dejando 15 minutos en agitación a temperatura ambiente, obteniendo después de éste tiempo, una solución final completamente transparente de color café oscuro. La mezcla se dejó 15 minutos en agitación a temperatura ambiente, observando la formación de una disolución de color café oscuro transparente. Esta se dejó en refrigeración por dos semanas, tiempo después del cual se obtienen cristales en forma de aguja de color café, aptos para difracción de rayos-X de

monocristal. Análisis elemental encontrado: C, 43.85 %; H, 5.93 %; N, 3.75 %. Calculado para una fórmula mínima  $Mn_2C_{54.1}H_{87.3}Cl_2N_4Na_3O_{26}$ : C, 44.53 %; H, 6.03 %; N, 3.84 %. Con rendimiento de: 76.9 %



Se disolvieron 0.245 g (1.16 mmol) del ligante *S,S*(+)H<sub>2</sub>cpse en metanol (15 mL), se adicionó NaOH(s) hasta pH= 8.5. Con un cambio de color de la disolución de transparente a amarillo. Posteriormente, se agregó 0.269 g de FeCl<sub>3</sub> (1.09 mmol) disuelto en metanol (15 mL), tornándose la disolución café claro. Después fue agregado 1 mmol de NaClO<sub>4</sub> dejando 15 minutos en agitación a temperatura ambiente, obteniendo después de éste tiempo, una solución final completamente transparente de color amarillo oscuro. Esta se dejó en refrigeración por dos semanas, tiempo después del cual se obtiene un polvo de color amarillo oscuro. Análisis elemental encontrado: C, 32.5 %; H, 5.11 %; N, 2.95 %. Calculado para una fórmula mínima  $Fe_2C_{54.1}H_{87.3}Cl_2N_4Na_3O_{26}$ : C, 33.1 %; H, 5.12 %; N, 3.05 %. Con un rendimiento de: 86.7 %



Se disolvieron 0.234 g (1.17 mmol) del ligante *R,R*(-)H<sub>2</sub>cpse en metanol (15 mL), se adicionó NaOH(s) hasta pH= 8.5. Con un cambio de color de la disolución de transparente a amarillo. Posteriormente, se agregó 0.289 g de FeCl<sub>3</sub> (1.1 mmol) disuelto en metanol (15 mL), tornándose la disolución café claro. Después fue agregado 1 mmol de NaClO<sub>4</sub> dejando 15 minutos en agitación a temperatura ambiente, obteniendo después de éste tiempo, una solución final completamente transparente de color amarillo oscuro. Esta se dejó en refrigeración por dos semanas, tiempo después del cual se obtiene un polvo de color amarillo oscuro. Análisis elemental encontrado: C, 32.5 %; H, 5.11 %; N, 2.95 %. Calculado para una fórmula mínima  $Fe_2C_{54.1}H_{87.3}Cl_2N_4Na_3O_{26}$ : C, 33.4 %; H, 5.28 %; N, 2.98 %. Con un rendimiento de: 94.5 %

## REFERENCIAS

1. Y. Avila. *“Síntesis, caracterización y evaluación de compuestos de coordinación mononucleares, polinucleares y mixtos de Mn<sup>II</sup>, Co<sup>II</sup>, Ni<sup>II</sup>, Zn<sup>II</sup> Y Cu<sup>II</sup> con N- [2-hidroxi-1(S)-metil-2(S)-Fenietyl]-N-metil glicina y N- [2-hidroxi-1(R)-metil-2(R)-fenietyl]-N-metil glicina”*. Tesis de maestría. UNAM. **2008**.

## V. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 5. CARACTERIZACIÓN DE LOS LIGANTES (N-[2-HIDROXI-1(R)-METIL-2(R)-FENILETIL]-N-METIL ACETIL GLICINA {R,R(-)H<sub>2</sub>cpse} Y (N- [2-HIDROXI-1(S)-METIL-2(S)-FENILETIL]-N-METIL ACETIL GLICINA {S,S(+)}H<sub>2</sub>cpse}

Estos ligantes son polvos de color amarillo claro, cuyos puntos de fusión son 132-133°C para el isómero R,R(-)H<sub>2</sub>cpse y 131-132 °C para el isómero S,S(+)}H<sub>2</sub>cpse.

Fueron recristalizados en una mezcla de acetona: H<sub>2</sub>O en proporción 1:1 durante una semana. Los cristales en forma de agujas delgadas de color blanco; desafortunadamente no fueron aptos para difracción de rayos-X.

Presentan solubilidad en disolventes polares como H<sub>2</sub>O, MeOH, EtOH e insolubilidad en solventes no polares como éter, hexano, ciclohexano.

Las fórmulas mínimas propuestas (C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N) corresponden a un peso molecular de 223.12 g/mol de acuerdo a los resultados del análisis elemental, **tabla 5.1**. Cabe mencionar que los ligantes son altamente higroscópicos a temperatura ambiente, por lo cual hay una diferencia significativa entre el análisis elemental teórico y el experimental.

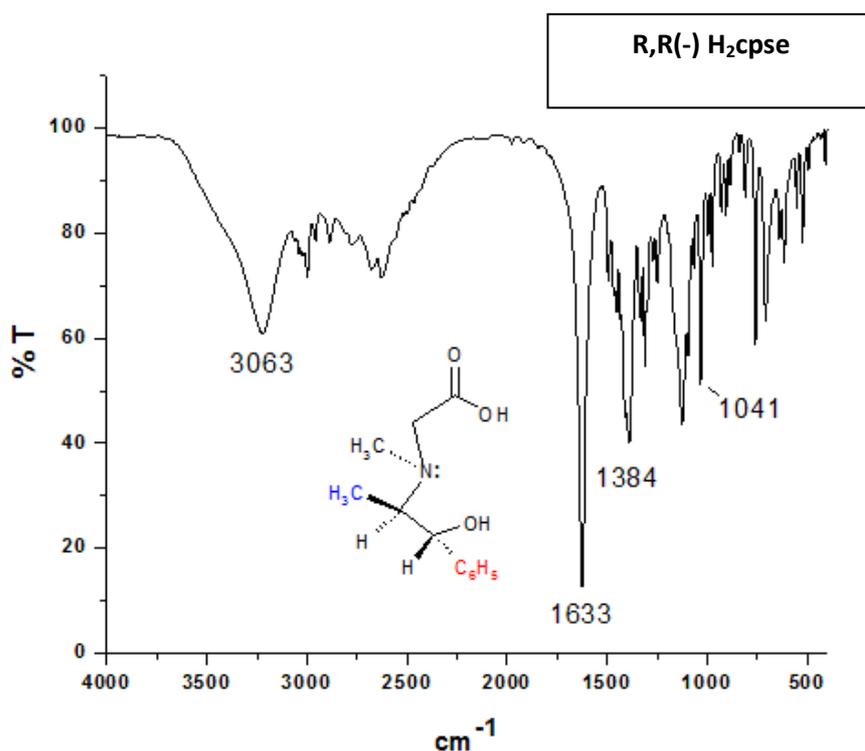
**Tabla 5.1.** Análisis elemental de los ligantes R,R(-)H<sub>2</sub>cpse y S,S(+)}H<sub>2</sub>cpse.

Ligante	Teórico /Experimental		
	%C	%H	%N
R,R(-)H <sub>2</sub> cpse	62.32/64.55	7.40/7.67	6.05/6.27
S,S(+)}H <sub>2</sub> cpse	62.32/64.60	7.40/7.68	6.05/6.32

No se encuentran diferencias significativas entre isómeros utilizando las técnicas de reflectancia difusa en estado sólido UV-Vis-NIR y espectroscopia IR. Por ende sólo se reporta la caracterización de uno solo de la pareja de enantiómeros. Así mismo, se llevó a cabo la determinación de las constantes de pKa de cada uno de los protones ácidos de la molécula, reportando sólo los datos para el ligante: R,R(-)H<sub>2</sub>cpse.

### 5.1. Caracterización por espectroscopia IR

Las bandas características de vibración de estos aminoalcoholes indican los grupos funcionales presentes, como es el caso de la banda ancha  $\nu(-OH)_{st}$  en  $3063\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la vibración simétrica del grupo funcional alcohol. Son importantes las bandas [ $\nu_{as}(\text{COOH})$ . y  $\nu_s(\text{COOH})_{st}$ ] del carboxilo que indican el modo de coordinación del ligante al metal, **figura 5.1**.



**Figura 5.1.** Espectro en la región IR del ligante R,R(-)H<sub>2</sub>cpse.

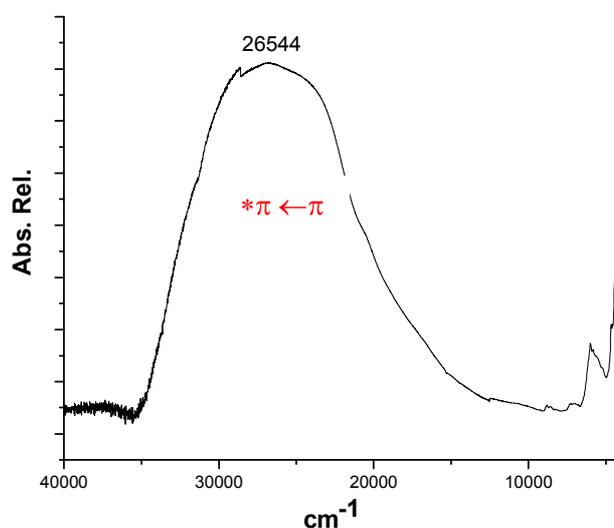
La asignación de estas bandas se muestra en la **tabla 5.2**.

**Tabla 5.2.** Asignación de las bandas de absorción en el espectro IR para el ligante R,R(-)H<sub>2</sub>cpse

Tipo de vibración	Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )
<i>R,R-H<sub>2</sub>cpse</i>	
$\nu(-OH)_{st}$	3063
$\nu(\text{CH})_{st}$ <i>aromatico</i>	2998
$\nu_{as}(-\text{COO}^-)_{st}$	1633
$\nu_s(-\text{COO}^-)_{st}$	1384
$\nu(\text{C-OH})_{st}$	1041

## 5.2. 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  $20000\text{ cm}^{-1}$ , lo cual es importante porque en esta región los compuestos de coordinación muestran transiciones tipo d-d y de transferencia de carga del M-L y L-M, **figura 5.2**.



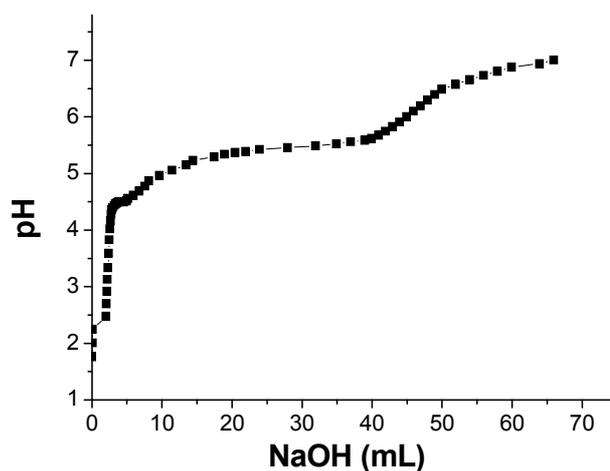
**Figura 5.2.** Espectro de UV- Vis- NIR para el ligante *R,R(-)H<sub>2</sub>cpse*

## 5.3. Determinación de pKa *R,R(-)H<sub>2</sub>cpse*.

La determinación de pKa para los respectivos protones ácidos del ligante, es de radical importancia. Esto se debe a que la desprotonación del ligante conlleva a la estabilización de sistemas mono y polinucleares en presencia de sal metálica. Así mismo, de acuerdo con los reportes de la literatura, la síntesis de los sistemas polinucleares de manganeso; con ligantes carboxilados es afectada por cambios alrededor del pKa correspondiente al protón del grupo carboxilo.

El ligante *H<sub>2</sub>cpse* es capaz de donar dos protones en reacciones ácido-base, en dos etapas de disociación: el protón correspondiente al grupo carboxilo y el protón del grupo alcohol.  $K_1$  debe de ser mayor que  $K_2$ , lo cual significa que cada paso en la ionización tiene lugar en una mayor extensión que la disociación anterior. La pérdida del segundo protón se producirá con mayor dificultad que el primero, aumentando la carga electrostática del ácido cargado

positivamente. A continuación se presentan los cálculos para obtener las constantes de acidez, con base en los datos obtenidos en la titulación del ligante disuelto en agua desionizada con una base fuerte (NaOH), **figura 5.3**.



**Figura 4.3.** Curva de titulación para el ligante *R,R(-)H<sub>2</sub>cpse*

Inicialmente se tomó una alícuota de 10 mL de ligante en disolución acuosa [0.0014M]. Posteriormente se adicionó buffer en el sistema dihidrógeno fosfato/ monohidrógeno fosfato:  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4$  con un intervalo de  $\text{pH} = 4.8\text{-}6.2$  para evitar cambios abruptos en las curvas de desprotonación. La temperatura fue controlada con una celda termostatada y recirculación a  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ . Las medidas de pH fueron realizadas bajo atmósfera de  $\text{N}_2$ . En la curva se observan dos puntos de inflexión alrededor de  $\text{pH} = 2.52$  y  $\text{pH} = 5.79$ , puntos atribuidos a  $K_1$  y  $K_2$  en el siguiente esquema de disociación, **figura 5.4**.

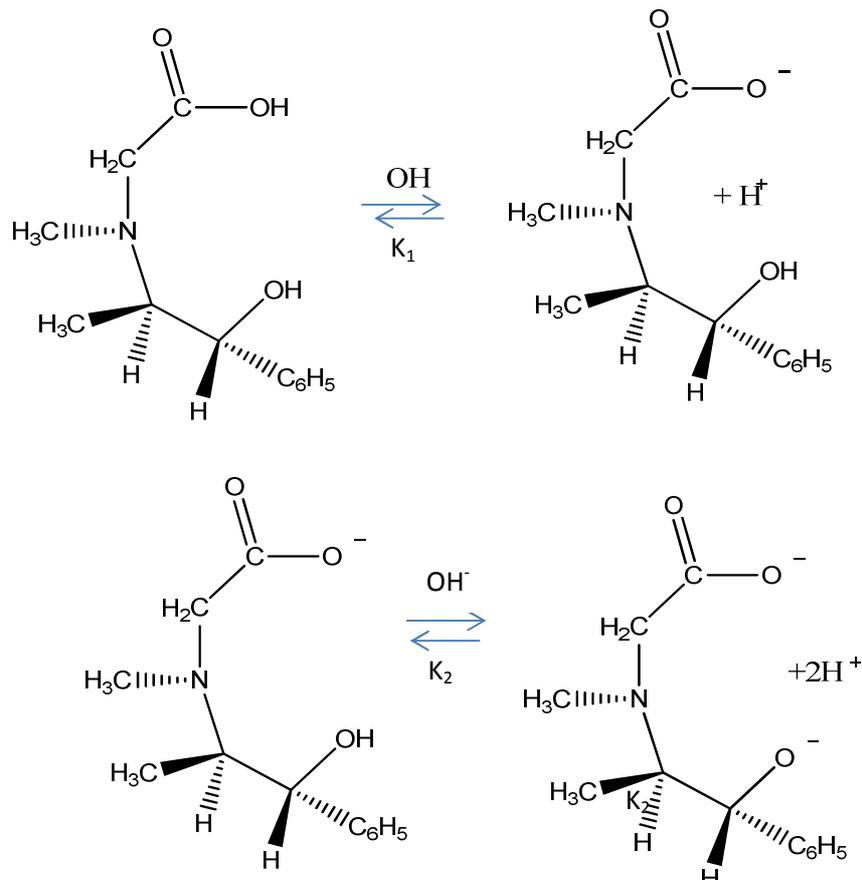


Figura 5.4. Esquema de disociación para el ligante R,R(-)-H<sub>2</sub>cpse

Por lo tanto:



$$K_1 = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]}$$

$$[HA^-] = 6.93 \times 10^{-4} M$$

$$pH = -\log[H^+], \quad \text{si } pH = 2.52 \therefore [H^+] = 0.0095 M$$

$$K_1 = \frac{[6.93 \times 10^{-4} M][0.0095 M]}{0.0014 M} \therefore K_1 = 0.0047$$

$$pK_{a1} = 2.25$$



$$K_2 = \frac{[A^{2-}][H^+]^2}{[HA^-]^2}$$

$$\text{si } \frac{[H^+]^2}{K_1^2} = \frac{K_2}{K_1} \text{ y } pH_2 = 5.79 \therefore$$

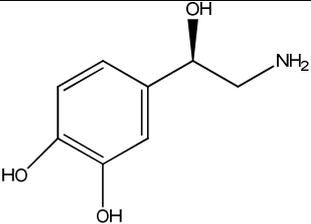
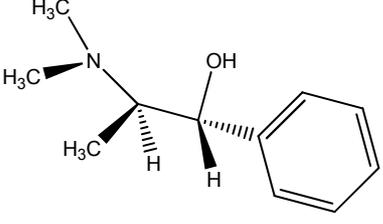
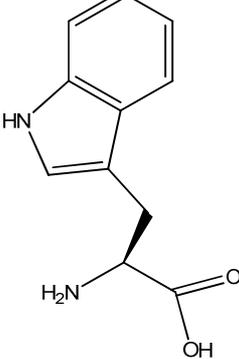
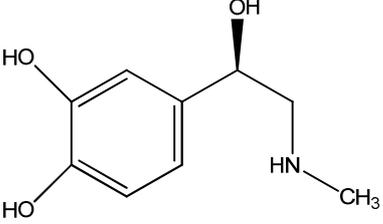
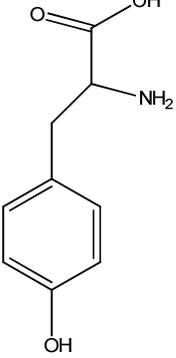
$$[H^+] = 1.62 * 10^{-6}$$

$$K_2 = 5.57 * 10^{-10}$$

$$pKa = 9.25$$

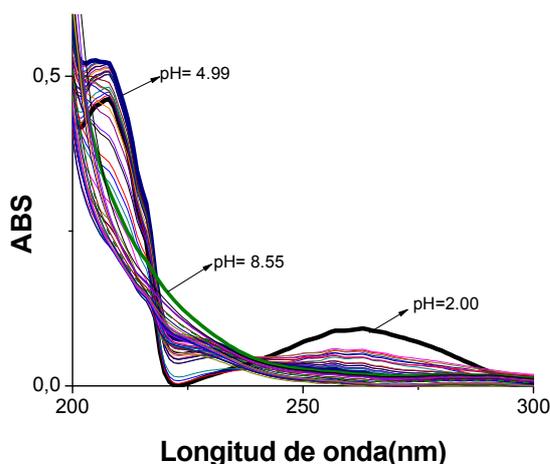
De acuerdo a las constantes de acidez se concluye que la cantidad de protones, es prácticamente la suministrada por el ácido más fuerte, que ejerciendo un efecto de ion común, sobre el ácido débil, disminuye la extensión de su disociación. El protón más ácido es el del ácido carboxílico, ya que su correspondiente anión es fuertemente estabilizado por deslocalización electrónica, a comparación del grupo alcohol. Los datos calculados de pKa fueron comprados con los reportados en la literatura para ligantes orgánicos similares; encontrando que estos valores están dentro de los parámetros esperados, **tabla 5.3.**<sup>1,2</sup>

Tabla 5.3. pKa para compuestos orgánicos estructuralmente similares a R,R-H<sub>2</sub>cpse<sup>1,2</sup>

Compuesto	Estructura	pKa
Noradrenalina		8.64
		9.70
d- efedrina		9.96
Triptófano		2.46
		9.41
Adrenalina		8.66
		9.95
Tirosina		2.20
		9.21
		10.46

Los valores determinados potenciométricamente de pka, fueron correlacionados con la técnica de espectroscopia electrónica en disolución. La **figura 5.5**, representa la curva de absorbancia vs. longitud de onda. A pH= 2.0 sin llevar a cabo la adición de NaOH; el ligante presenta dos bandas a 207 nm y 257 nm. La primera es asignada al grupo alcohol, el cual tiene electrones de tipo  $\sigma$  y electrones no compartidos. La transición se produce entre  $n \leftarrow \sigma^*$ , en este caso la energía necesaria para éste tránsito esta alrededor de 150- 250 nm dependiendo de la naturaleza del disolvente. Por otro lado, la banda de 257 nm es asignada al grupo carboxilo, en donde hay electrones  $\pi$  deslocalizados y electrones no compartidos. La transición electrónica se produce desde el orbital enlazante  $\pi$  hasta el orbital antienlazante  $\pi^*$  y desde el orbital de electrones no enlazados  $n$  hasta el orbital antienlazante  $\pi^*$ . En ambos casos los orbitales están separados por menos energía que los orbitales de las transiciones del grupo alcohol, y en consecuencia la energía de radiación de UV es menor y la transición se observa a mayor longitud de onda.<sup>3</sup>

A medida que se adiciona NaOH en disolución, es favorecida la desprotonación de los hidrógenos ácidos del grupo carboxilo y del grupo alcohol. Esto conlleva a un cambio en las bandas correspondientes a las transiciones electrónicas mencionadas anteriormente. La banda de 257 nm desaparece completamente a pH= 4.99 después del primer punto de inflexión a pH>2.5 y la banda de 207 nm desaparece completamente a pH= 8.55 después del segundo punto de inflexión pH>5.7 completando la desprotonación. Esto es congruente con la asignación realizada para cada uno de los pKas; es mayor el carácter ácido del grupo carboxilo que el del grupo alcohol.



**Figura 5.5.** Seguimiento espectrofotométrico de la curva de titulación de R,R(-)H<sub>2</sub>cpse

Por último se menciona, que la disociación de un ácido carboxílico es una reacción de equilibrio. Cualquier factor que estabilice al producto (ion carboxilato) respecto al ácido carboxílico no disociado; debe desplazar el equilibrio hacia un incremento de disociación, lo que significa un incremento de acidez. Un grupo atrayente de electrones unido al grupo carboxilo, en el caso de compuestos de coordinación un ion metálico; debe atraer de manera inductiva densidad electrónica, lo cual estabilizará al ion carboxilato. Por lo tanto, se espera que en la ruta de síntesis de compuestos de coordinación polinucleares, sea necesario preestablecer condiciones para llevar a cabo la desprotonación del grupo alcohol.

## REFERENCIAS

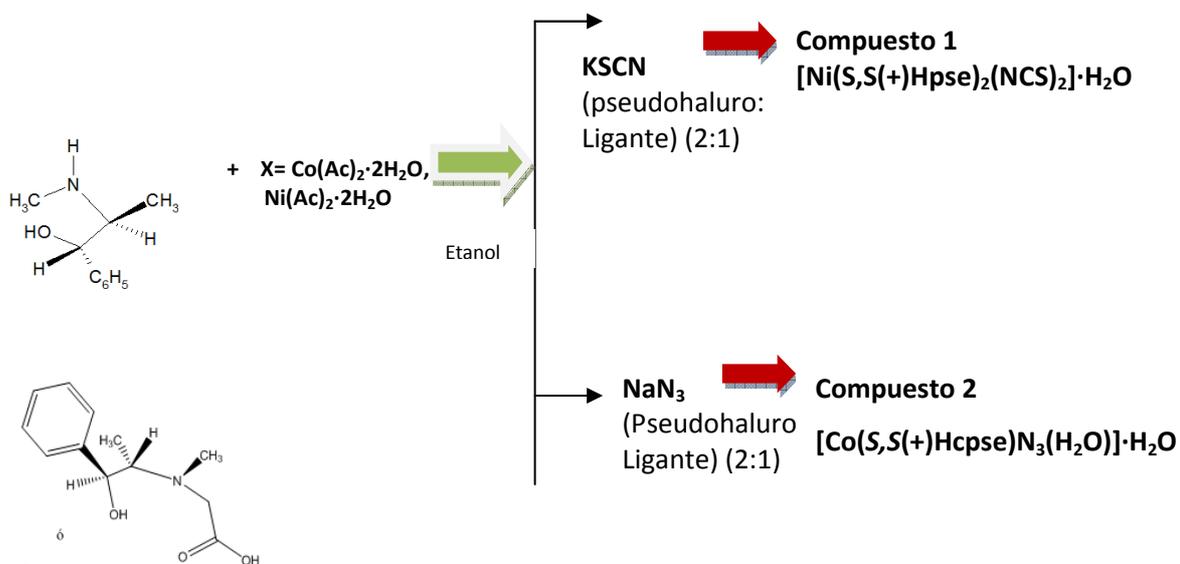
- 
1. R. Dawson, D.C. Elliot. *Datos para la investigación bioquímica*. Oxford publicaciones. **1986**.
  2. D. Perrin. Constantes de Disociación de bases orgánicas en solución acuosa. Butterworths, Londres. Suplemento. **1972**.
  3. Huheey, Keiter y Keiter. "Química Inorgánica". Principios de Estructura y Reactividad, 4th Ed. Edit. OUP-HARLA. **1993**.

## V. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

## 6. COMPUESTOS MONONUCLEARES

Dentro de los objetivos planteados en este proyecto, se encuentra la síntesis de sistemas con más de un átomo metálico en su estructura. En este sentido, una de las rutas para cumplir este objetivo es la siguiente: Obtener compuestos mononucleares de partida en cuya estructura se encuentre coordinado al átomo metálico un ligante que podría fungir como puente entre centros metálicos. Se utilizaron las sales de tiocianato de potasio y azida de sodio.

Se sintetizaron dos compuestos mononucleares, el primer compuesto con el ligante no carboxilado pseudoefedrírico  $S,S(+)$ Hpse y el otro con el ligante carboxilado derivado de pseudoefedrina  $S,S(+)$ H<sub>2</sub>cpse. La finalidad en utilizar éstos dos ligantes, permitió establecer que la reactividad del ligante carboxilato es mayor que la del ligante no acetilado. Los tiempos de reacción fueron más cortos y los compuestos obtenidos estabilizados por efecto quelato en un ligante tridentado que en un bidentado, contribuye en un enriquecimiento de las propiedades ópticas, **esquema 6.1**.



**Esquema 6.1.** Reacción de síntesis para obtener sistemas mononucleares.

**[Ni(S,S(+))Hpse)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (1)**

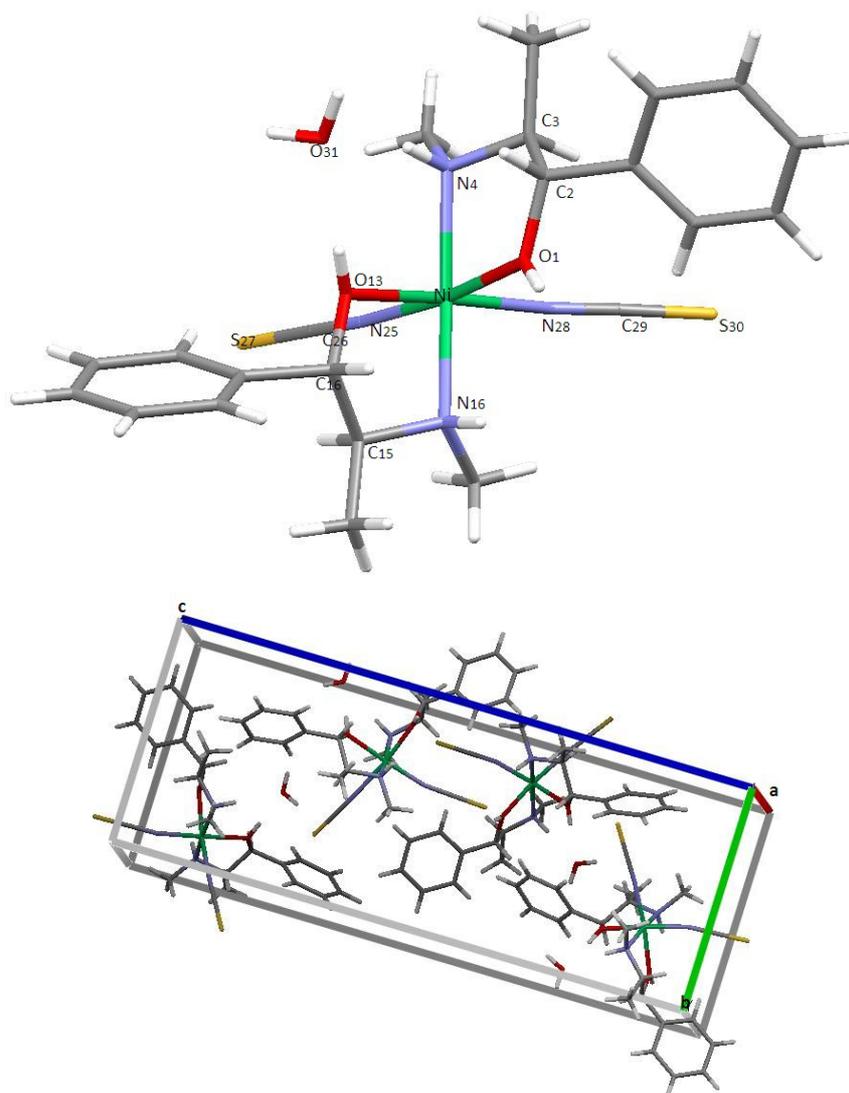
La banda de vibración correspondiente al grupo funcional C-OH en el compuesto de coordinación se desplazó con respecto al ligante libre a menor energía  $\nu(\text{C-OH})_{\text{st}}$  1025  $\text{cm}^{-1}$  lo que confirma la coordinación del ligante S,S(+))Hpse al centro metálico, a través de los pares de electrones libres del grupo alcohol.<sup>1</sup> Sin embargo, la intensidad relativa en ésta banda es la misma, sugiriendo que aunque la coordinación es vía alcohol, éste no se desprotona. La vibración correspondiente al grupo tiocianato es observada alrededor de  $\nu(\text{NCS})$  2010  $\text{cm}^{-1}$ , sugiriendo la coordinación vía nitrógeno y no azufre. El Ni<sup>2+</sup> tiene una configuración electrónica d<sup>8</sup>, y en su espectro electrónico se observan tres transiciones permitidas para un compuesto con geometría octaédrica; éstas fueron asignadas como:

$$\nu_1 = {}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g} (10625 \text{ cm}^{-1})$$

$$\nu_2 = {}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g} (18745 \text{ cm}^{-1})$$

$$\nu_3 = {}^3T_{2g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g} (27520 \text{ cm}^{-1})$$

El momento magnético efectivo fue de 3.24 MB lo cual corresponde a dos electrones desapareados que es el valor esperado para un Ni<sup>2+</sup> con configuración d<sup>8</sup>. El compuesto fue obtenido después de 6 semanas a evaporación lenta. Después de este tiempo se obtuvieron cristales adecuados para la difracción de rayos-X de monocristal. Las distancias de enlace y los ángulos relevantes se presentan en la **tabla 6.1** y **6.2** en donde se observa que el ion metálico Ni<sup>2+</sup> presenta geometría octaédrica distorsionada. Los ángulos alrededor del centro metálico en el plano xy son diferentes de 90°, así como los coordinados en posición axial con respecto al plano xy. La esfera de coordinación del centro metálico la conforman, dos ligantes aminoalcoholes bidentados coordinados a través del par de electrones libre del oxígeno del grupo alcohol y el nitrógeno; y dos grupos tiocianato en posición cis uno con respecto a otro. La distorsión es mayor alrededor de los átomos de nitrógeno del grupo tiocianato, debido al gran tamaño del átomo de azufre y su gran polarizabilidad. Así mismo no se observan enlaces de hidrógeno fuertes por el mismo efecto, **figura 6.1**.



**Figura 6.1.** Estructura de difracción de rayos-X para  $[\text{Ni}(\text{S},\text{S}(+)\text{Hpse})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , para mejor visualización no se etiquetaron los carbonos de los anillos aromáticos.

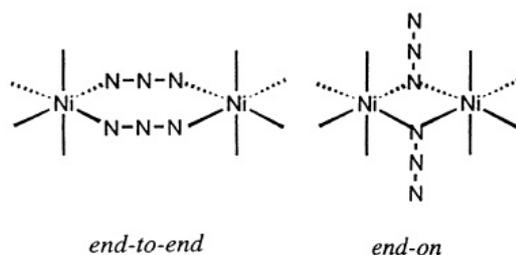
**Tabla 6.1.** Distancias de enlace entre el centro metálico  $\text{Ni}^{2+}$  y los átomos de enlace del compuesto  $[\text{Ni}(\text{S},\text{S}(+)\text{Hpse})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Átomos en los que se considera la distancia	Distancia (Å)
Ni-O1	2.105(2)
Ni-N4	2.108(5)
Ni-O13	2.101(9)
Ni-N25	2.053(4)
Ni-N28	2.037(7)
Ni-N16	2.100(6)

**Tabla 6.2.** Ángulos seleccionados del átomo de Ni<sup>2+</sup> en el compuesto [Ni(S,S(+))Hpse)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>]-H<sub>2</sub>O

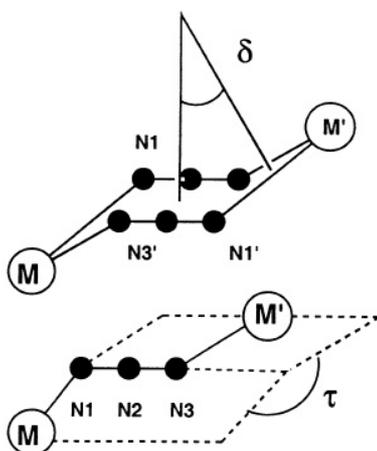
Átomos en los que se consideran los ángulos	Ángulo
N4-Ni-N28	91.95
N4-Ni-O13	91.17
O13-Ni-O1	86.76
N28-Ni-O1	89.00
N4-Ni-N25	97.73
N25-Ni-O13	89.29
N16-Ni-N28	96.59
O1-Ni-N25	173.34
N4-Ni-N16	165.85
O13-Ni-N28	174.03

El ligante azida es utilizado generalmente para iones metálicos divalentes como lo son: níquel(II), cobre(II) y manganeso(II). Presenta diferentes modos de coordinación end-to-end (1,3) y end-on (1,1), los cuales favorecen ordenamientos magnéticos diferentes antiferromagnético y ferromagnético respectivamente, **figura 6.2**.

**Figura 6.2.** Modos de coordinación de N<sub>3</sub><sup>-</sup>.

En los sistemas en 1D y 2D pueden presentarse simultáneamente más de un tipo de coordinación en la estructura y a nivel magnético cadenas alternas (**ferromagnético-antiferromagnético**) indicando la necesidad de introducir dos ó más parámetros de intercambio. Teóricamente, las interacciones de superintercambio a través de puentes azida han sido objeto de estudio en los últimos años.

En el primer trabajo realizado en 1986 por Kahn y colaboradores,<sup>2</sup> se llevó a cabo el método extendido OM de Hückel notando que el modelo de polarización del espín describe el superintercambio particularmente con la coordinación end-on. Recientemente, los mapas de densidad electrónica en compuestos como  $[\text{Cu}_2(\text{t-Bupy})_4(\mu\text{-N}_3)_2](\text{ClO}_4)$  muestran el mecanismo de deslocalización del espín a través de los orbitales  $\pi$  del grupo azida considerando un acoplamiento ferromagnético. Así como el modo de coordinación es importante en éste pseudohaluro también es de relevancia medir el ángulo que forma el  $\text{N}_3^-$  con los respectivos metales en compuestos diméricos. Estructuralmente sugiere un tipo de magnetismo específico; el ángulo dihedro  $\tau$  es considerado entre los planos  $\text{M-N1-N2-N3}$  y  $\text{N1-N2-N3-M'}$  y el ángulo dihedral  $\delta$  conformado entre los seis átomos  $\text{N1-M-N3'}$ , **figura 6.3**.



**Figura 6.3.** Ángulos dihedros en compuestos diméricos con puentes  $\text{N}_3^-$ .

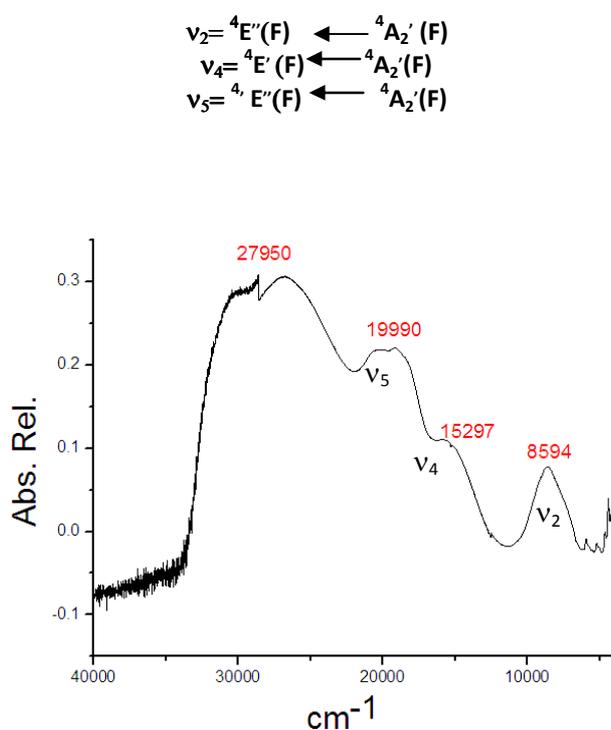
### **[Co(S,S(+))Hcpse)N<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)]·H<sub>2</sub>O (2)**

En el espectro de IR, la banda en  $2063\text{ cm}^{-1}$  se asigna a la vibración  $\nu_a(\text{N}_3)$  correspondiente al ligante puente. Las bandas asignadas a los grupos funcionales carboxilato y alcohol se desplazan con respecto al ligante R,R(-)H<sub>2</sub>cpse, lo que sugiere la coordinación al centro metálico de igual forma que en el compuesto de níquel(II). El valor de  $\Delta\nu=199\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu_{\text{as}}(-\text{COO}-)_{\text{st}} - \nu_{\text{s}}(-\text{COO}-)_{\text{st}}$ ] se encuentra en el intervalo de un grupo carboxilato coordinado de forma monodentada, **tabla 6.3**.

**Tabla 6.3.** Vibraciones características en IR para el compuesto **2**<sup>1</sup>

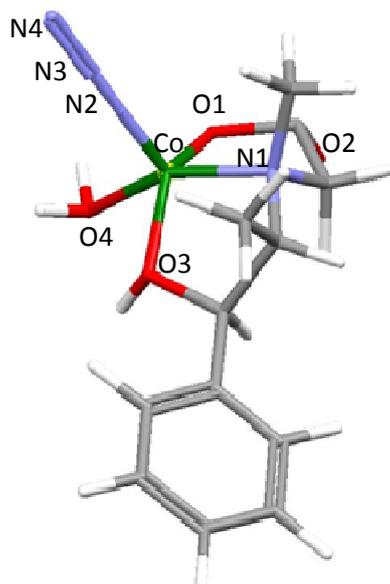
Tipo de Vibración	$\nu(-OH)_{st}$	$\nu(CH)_{st}$ aromático	$\nu_{as}(-COO^-)_{st}$	$\nu_s(-COO^-)_{st}$	$\nu(C-OH)_{st}$
Ligante	3063	2988	1633	1384	1041
[Co(S,S(+))Hcpse)N <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)]·H <sub>2</sub> O	3151	2971	1590	1389	1017

El espectro de UV-Vis-NIR, muestra las bandas correspondientes a tres de las cinco transiciones electrónicas d-d permitidas para el ion Co(II), con geometría de pirámide de base cuadrada, en configuración d<sup>7</sup>, **figura 6.4**.



**Figura 6.4.** Espectro electrónico UV-VIS-NIR para el compuesto **2**

Finalmente, se propone que este compuesto de cobalto(II) tiene una geometría de pirámide de base cuadrada, el cual tiene dentro de su esfera de coordinación una molécula de ligante S,S(+))H<sub>2</sub>cpse, una molécula de H<sub>2</sub>O y el ligante N<sub>3</sub><sup>-</sup>. El estado de oxidación es congruente con el valor de momento magnético efectivo calculado  $\mu_{ef} = 4.2$  MB. Este corresponde a un átomo de cobalto, con estado de oxidación 2<sup>+</sup> y en configuración de alto espín. La estructura se ajusta al análisis elemental reportado en la sección experimental.



**Figura 6.5.** Propuesta estructural para  $[\text{Co}(\text{S},\text{S}(+)\text{Hcpse})\text{N}_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**2**), para mejor visualización se etiquetaron sólo los átomos alrededor del centro metálico.

Los compuestos mononucleares no fueron evaluados magnéticamente, se sintetizaron para establecer precursores de sistemas con mayor nuclearidad. Niunguno de ellos al ser desprotonados estabilizó compuestos con más de un átomo metálico.

## REFERENCIAS

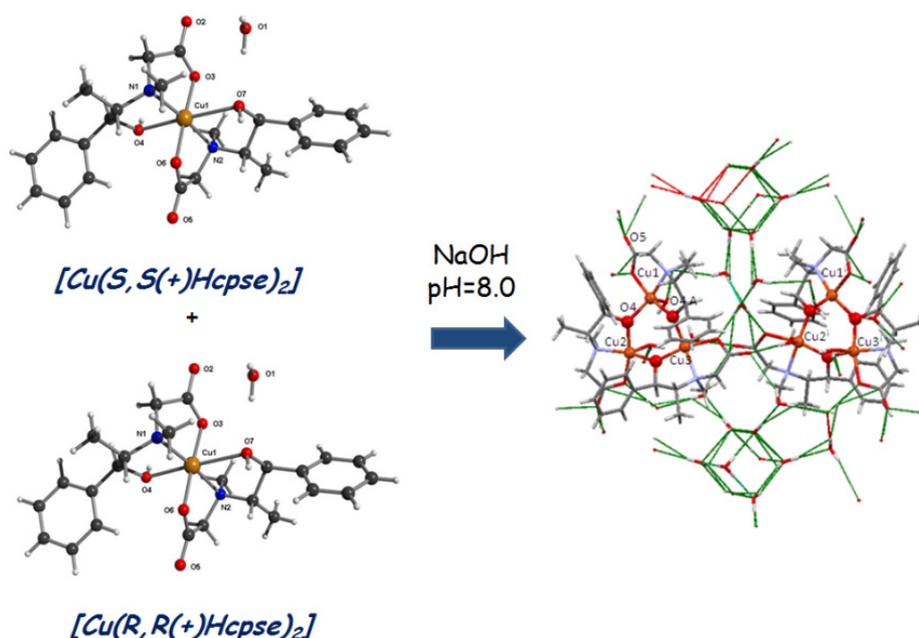
1. Nakamoto. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. **1986**.
2. M. A.Charlot, O. Kahn, M. Chaillet, C. Laurrie. *J. Am. Chem. Soc.* 108, **1986**.

## V. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

## 7. SISTEMAS TRINUCLEARES

## 7.1. COMPUESTO TRINUCLEAR CON COBRE(II)

Los compuestos trinucleares de cobre(II) con los ligantes enantioméricamente puros fueron sintetizados con los ligantes carboxilatos de *S,S*(+)*Hcpse* y *R,R*(-)*Hcpse*, de forma preliminar. A continuación se muestran los resultados de la síntesis y caracterización del compuesto racémico obtenido a partir de la mezcla equivalente de los respectivos compuestos mononucleares de cobre(II) con los mismos ligantes. Como se mencionó en el capítulo de antecedentes es posible inducir asimetría a un racemato por acción del campo magnético. En este contexto se llevó a cabo la síntesis de un compuesto trinuclear  $[\text{Cu}_3(\text{S},\text{S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Cu}_3(\text{R},\text{R}(-)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 17\text{H}_2\text{O}$  (**3**) obtenido a partir de la mezcla racémica de enantiomeros puros mononucleares de cobre(II), **figura 7.1**.



**Figura 7.1.** Esquema de reacción utilizado para la síntesis del compuesto  $[\text{Cu}_3(\text{S},\text{S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Cu}_3(\text{R},\text{R}(-)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 17\text{H}_2\text{O}$  (**3**)

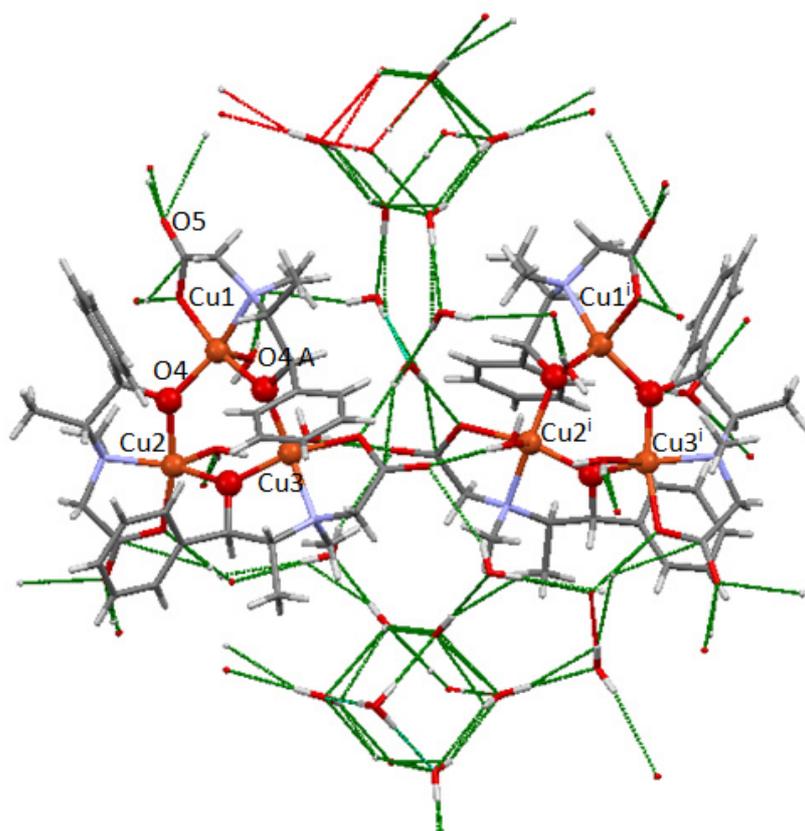
El espectro de IR muestra las vibraciones características de  $\nu_{as}(1615\text{ cm}^{-1})$  y  $\nu_s(1385\text{ cm}^{-1})$  correspondientes al grupo carboxilato, el valor de  $\Delta\nu(\nu_{as}-\nu_s)$  es  $230\text{ cm}^{-1}$ . Este valor indica modo de coordinación monodentada. Sólo uno de los oxígenos del grupo carboxilato, participa en el enlace al metal. La vibración correspondiente a  $\nu(\text{C-OH})$  es poco intensa con respecto al ligante libre, lo que sugiere que este grupo funcional, ha perdido el protón y posiblemente está actuando como puente entre centros metálicos, **tabla 7.1**.

**Tabla 7.1.** Asignaciones de las vibraciones de los grupos funcionales en IR en el compuesto **3**

Tipo de Vibración	$\nu(\text{-OH})_{st}$	$\nu(\text{CH})_{st}$ aromático	$\nu_{as}(\text{-COO}^-)_{st}$	$\nu_s(\text{-COO}^-)_{st}$	$\Delta\nu$	$\nu(\text{C-OH})_{st}$
Ligante	3063	2988	1633	1384	-----	1041
<b>Compuesto 3</b>	3214	2825	1615	1390	225 (Monodentado)	---

El espectro electrónico de UV-Vis-IR presenta una transición electrónica d-d centrada en  $14636\text{ cm}^{-1}$  (683 nm), la cual se encuentra en la región para una coordinación pentacoordinada y geometría de pirámide de base cuadrada en el centro metálico, para un átomo de cobre en estado de oxidación  $2^+$ .

Al dejar en disolución con metanol y evaporación lenta el compuesto de cobre durante tres semanas se obtuvieron cristales azules. Estos fueron caracterizados por difracción de rayos-X ya continuación se describen y discuten las características estructurales. La unidad asimétrica presenta dos unidades enantioméricas en relación 1:1, con 17 moléculas de agua fuera de la esfera de coordinación. El grupo espacial en el cual cristaliza es centro-simétrico ( $R\text{-}3c$ ), **figura 7.2**. Los ligantes  $R,R(-)\text{H}_2\text{cpse}$  y  $S,S(+)\text{cpse}$  están coordinados al átomo metálico, a través de los pares de electrones libres de los átomos de oxígeno del grupo alcohol, carboxilato, como por el átomo de nitrógeno. Cada metal tiene coordinada una sola molécula de ligante y completa la esfera de coordinación con una molécula de agua coordinada en la posición apical. Para un centro metálico un ligante coordinado es  $R,R(-)\text{H}_2\text{cpse}$  y para el otro es  $S,S(+)\text{cpse}$ . En la **tabla 7.2**, se encuentran las distancias y ángulos de enlace más importantes correspondientes a la esfera de coordinación del ion metálico.



**Figura 7.2.** Estructura de difracción de rayos-X para  $[\text{Cu}_3(\text{S,S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Cu}_3(\text{R,R}(-)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 17\text{H}_2\text{O}$  (**3**)

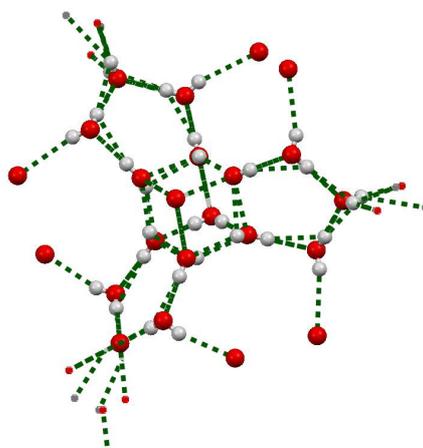
**Tabla 7.2.** Distancias y ángulos de enlace en la esfera de coordinación del átomo de cobre(II)

Átomos	Distancias (Å)
Cu1- O1	1.947 (3)
Cu1- O17	2.322(3)
Cu1- N4	2.018(4)
Cu1- O1A	1.923(3)
Cu1- O7	1.985 (4)

Átomos	Ángulos (°)
O5-Cu1-N1	82.4(1)
N1-Cu1-O3	84.5(1)
O4-Cu1-O4A	166.7(1)
O5-Cu1-O4	97.0(1)
N1-Cu1-O4	106.1(1)

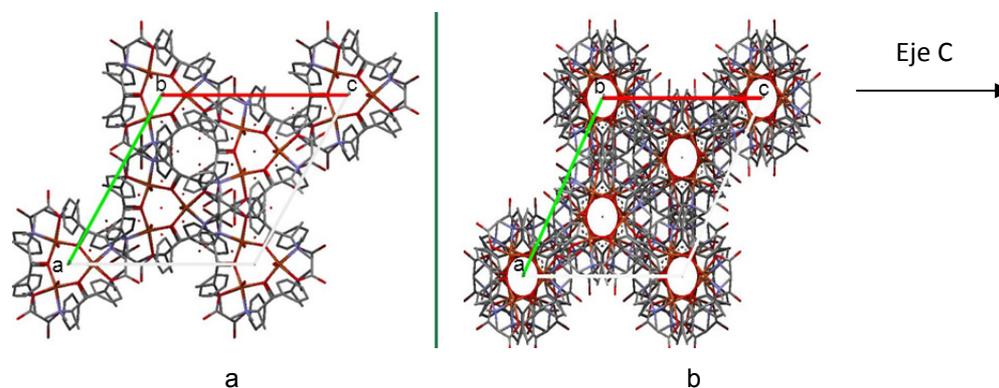
Entre los compuestos trinucleares hay dos arreglos de 17 moléculas de agua, cada uno con una orientación diferente. Cada sistema trinuclear tiene su propio arreglo de moléculas de agua. Estos poliedros formados de moléculas de agua, tienen una estructura cúbica en el centro y sobre tres de las aristas del cubo, se forman tres pentágonos, como se muestra en la **figura 7.3**. Este arreglo es inusual, ya que hay pocos ejemplos en la literatura sobre sistemas estables, que conformen un conglomerado ordenado de moléculas de agua.



**Figura 7.3.** Arreglo de moléculas de agua en la celda cristalina para el compuesto **3**

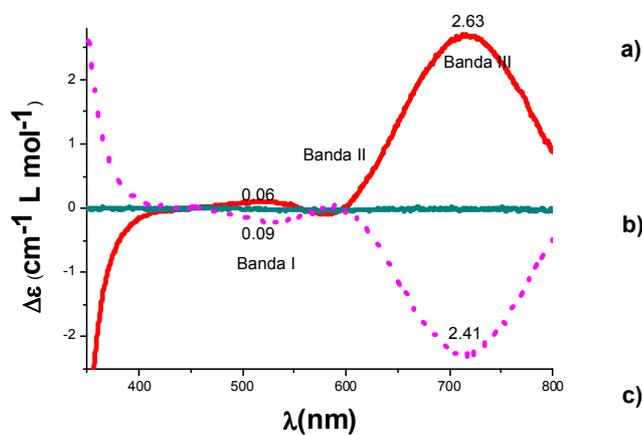
Arreglos de moléculas de agua han sido de gran interés, ya que es el mayor constituyente químico de la superficie terrestre y exhibe fascinantes arreglos con propiedades inusuales en forma pura y como disolvente.<sup>1,2</sup> Pequeños cúmulos de agua son objeto de investigaciones dando un mejor entendimiento de la estructura como bloque para el agua.<sup>3, 4, 5</sup> Se han reportado estudios de las morfologías estructurales de anillos de moléculas de agua como tetrámeros,<sup>6</sup> hexámeros,<sup>7</sup> octámeros,<sup>8</sup> decámeros,<sup>9</sup> tetradecámeros<sup>10</sup> y hexadecámeros.<sup>11</sup> En general es difícil encontrar arreglos con número impar de moléculas de agua. Ferey y colaboradores,<sup>12, 13</sup> aislaron un cúmulo con 17 moléculas de agua. Este cúmulo tiene el mismo número de moléculas de agua, que el encontrado para el compuesto obtenido con la mezcla racémica. El interés estructural detrás de este tipo de sistemas puede llevar a aductos supramoleculares y obtener más información del enlace de hidrógeno en compuestos de coordinación con iones metálicos.

Al comparar los arreglos cristalinos sobre el eje **c**, de los compuestos trinucleares enantioméricamente puros con los obtenidos de la mezcla racémica; se observa que es más compacto el racemato. Esto se debe a que este compuesto posee dos unidades enantioméricas contrarias y el doble de moléculas de agua, **figura 7.4**.



**Figura 7.4.** Empaquetamiento en la celda unidad sobre el eje **c** para:  
a)  $[\text{Cu}_3(\text{R,R}(-)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  
b)  $[\text{Cu}_3(\text{S,S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Cu}_3(\text{R,R}(-)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 17\text{H}_2\text{O}$  (**3**)

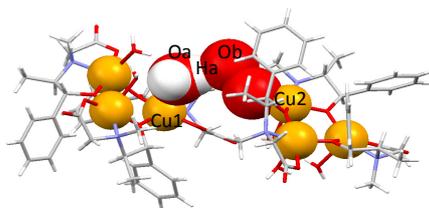
Como es de esperarse este compuesto no tiene actividad óptica, es decir no desvía el plano de la luz polarizada en ningún sentido. Sin embargo, se caracterizó por DC y se comparó con los compuestos trinucleares enantioméricamente puros. No hay absorción y por ende no hay exceso enantiomérico, se trata de un racemato puro, **figura 7.5**.



**Figura 7.5.** Espectro de DC para los compuestos trinucleares de cobre(II)  
a).  $[\text{Cu}_3(\text{S,S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ;  
b)  $[\text{Cu}_3(\text{SS}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Cu}_3(\text{RR}(-)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 17\text{H}_2\text{O}$  (**3**);  
c)  $[\text{Cu}_3(\text{R,R}(-)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

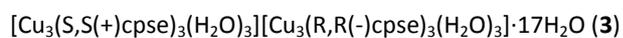
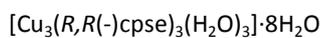
En el capítulo 9, se discutirán las propiedades magnéticas de este compuesto. Estas propiedades son muy diferentes de sus compuestos análogos con los enantiómeros puros.

En la **tabla 7.3**, se muestran las diferencias estructurales entre los sistemas. Las distancias Cu-Cu entre un compuesto trinuclear y otro en el mismo sistema, para el caso del racemato son significativamente más cortas que en el enantiómero puro. Así mismo, el grupo espacial centrosimétrico evidencia un centro de simetría, propiedad característica de compuestos racémicos. El camino de superintercambio magnético propuesto, por medio del cual se conectan dos compuestos trinucleares también fue medido. Los átomos que participan en este trayecto se muestran en la **figura 7.6**. Comprenden la distancia entre Cu1-Oa-Ha-Ob-Cu2 (Oa correspondiente a la molécula de agua coordinada en la posición apical y Ob correspondiente al oxígeno del grupo carboxilato de sistema trinuclear siguiente). El camino completo es medido de átomo pesado a átomo pesado, ya que los protones en el proceso de refinamiento de la estructura fueron colocados geoméricamente y no encontrados. Finalmente fue medida la interacción a través de enlaces de hidrógeno entre el sistema trinuclear y el arreglo cúbico de moléculas de agua que se encuentra entre las unidades trinucleares, del mismo sistema para cada compuesto. La direccionalidad es más cercana a  $180^\circ$  en la mayoría de los casos para el racemato, por lo cual debe de haber mayor interacción magnética entre centros metálicos. La clasificación de la direccionalidad como fuerte, moderada o débil de los enlaces de hidrógeno se hace con base en las distancias y ángulos publicados por Steiner, las especificaciones sobre este tipo de enlaces se encuentra en la sección de antecedentes.

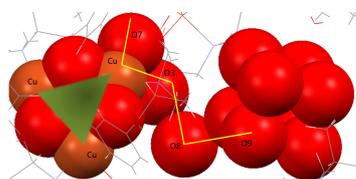
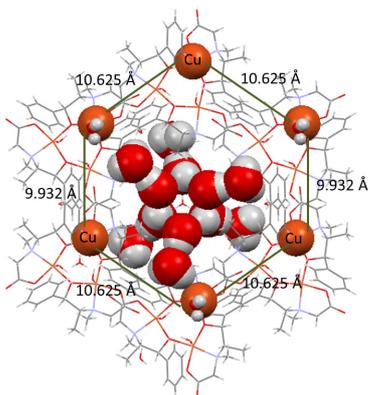


**Figura 7.6.** Camino de superintercambio magnético entre dos compuestos trinucleares en el mismo sistema.

**Tabla 7.3.** Diferencias entre el compuesto trinuclear racémico y el enantiómero puro

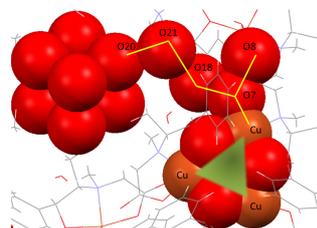
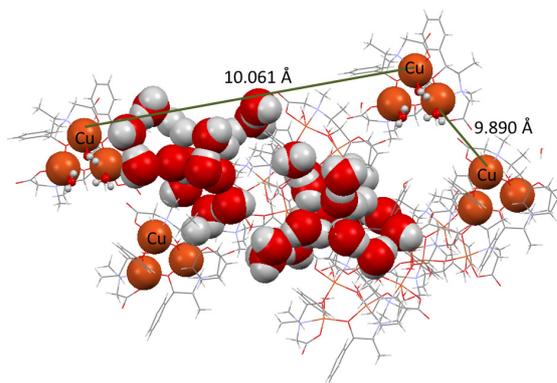


Grupo espacial R32



O9- H92- O8 (2.757Å, 171.38°),  
O8- H82- O3 (2.946Å, 166.92°),  
O3- O7 (3.965 Å), O7- Cu1(1.983Å)

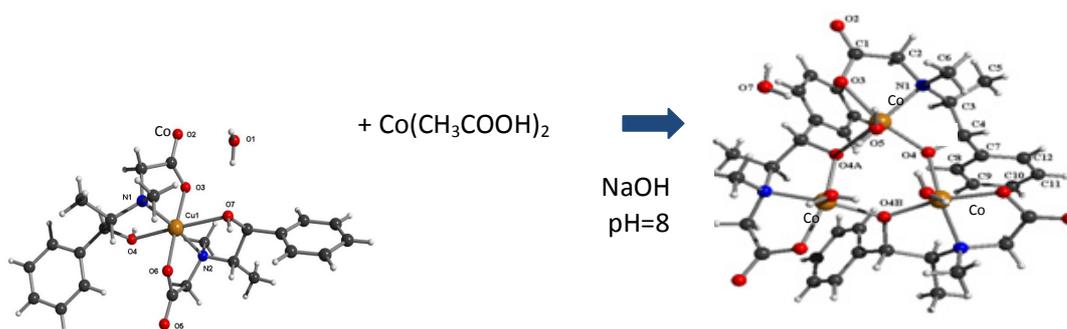
Grupo espacial R3c



O20- H-201 O21 (2.820Å, 179.32°), O21-H211- O18 (2.971Å,  
175.42°), O18-O7 (2.771Å), O7- Cu1(1.985Å).

## 7.2. COMPUESTO TRINUCLEAR CON COBALTO(II).

Se sintetizó el compuesto trinuclear de cobalto(II)  $[\text{Co}_3(\text{R,R}(-)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  con el ligante  $\text{R,R}(-)\text{H}_2\text{cpse}$ . La ruta de síntesis, implica la formación inicial del compuesto mononuclear de  $[\text{Co}(\text{R,R}(-)\text{Hcpse})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , y la posterior desprotonación del grupo alcohol a un valor de  $\text{pH}=8.0$ , con adición de  $\text{NaOH}(\text{s})$ , **figura 7.7**. El polvo obtenido de color verde, fue caracterizado espectroscópica y analíticamente.



**Figura 7.7.** Esquema de reacción para la síntesis de  $[\text{Co}_3(\text{R,R}(-)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (4)

El análisis por espectroscopia IR muestra las bandas correspondientes a las vibraciones del grupo carboxilato coordinado de forma monodentada. De forma similar al sistema trinuclear de cobre(II), hay una disminución significativa de la intensidad de la banda correspondiente a la vibración  $\nu(\text{C-OH})$ .

El espectro electrónico UV-Vis-NIR obtenido en estado sólido muestra las bandas correspondientes a las transiciones electrónicas permitidas d-d para un cobalto(II), en configuración de espín alto; con geometría de pirámide de base cuadrada, **figura 7.8**.

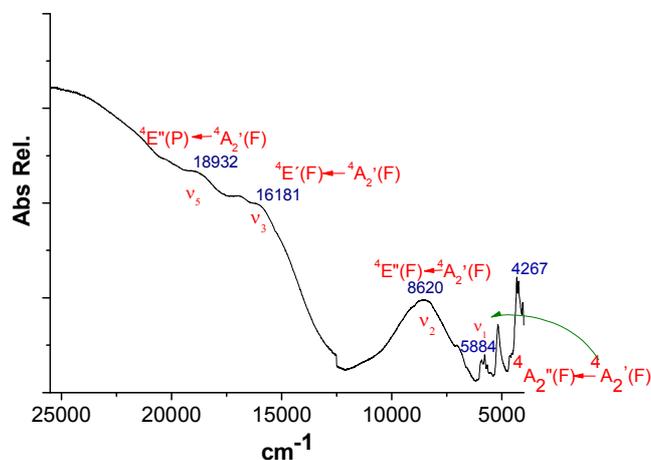
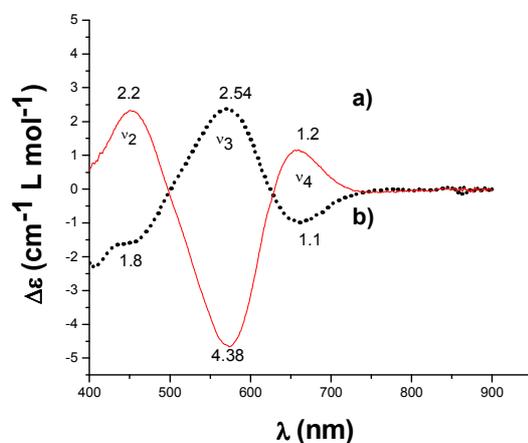


Figura 7.8. Espectro electrónico para  $[\text{Co}_3(\text{R,R}(-)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (4)

El compuesto con el enantiómero correspondiente  $[\text{Co}_3(\text{S,S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , ya había sido sintetizado y caracterizado en trabajos previos. Por lo tanto, se llevó a cabo la medida de DC, con el objeto de determinar, si los espectros son imágenes especulares entre sí; por ende serán isoestructurales, **figura 7.9**. En el espectro son observadas tres de las cinco transiciones permitidas para este tipo de cobalto,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$ ,  $\nu_4$ . La transición  $\nu_5$  no se muestra por limitaciones del equipo. Los dos compuestos presentan transiciones en el mismo intervalo de energía con efecto Cotton opuesto. Sin embargo, no son espectros especulares. En la transición  $\nu_3$  hay una diferencia significativa en la intensidad entre enantiómeros, lo que no sucede con  $\nu_4$ .  $\nu_2$  presenta un pequeño desdoblamiento para el isómero con configuración R. Este comportamiento no se esperaba, y se considera que es necesario llevar a cabo el estudio electrónico teórico de este compuesto para asignar correctamente las transiciones electrónicas correspondientes a estas bandas. De esta forma, se evaluaría concretamente el efecto de la orientación espacial sobre la transferencia de carga entre el metal y el ligante para este compuesto.



**Figura 7.9.** Espectro electrónico para los compuestos trinucleares de cobalto(II).  
a.  $[\text{Co}_3(\text{S,S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , b.  $[\text{Co}_3(\text{R,R}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

El análisis elemental, se ajusta para un sistema que presenta tres átomos de cobalto(II), con geometría de pirámide de base cuadrada, tres moléculas de ligante coordinadas y ocho moléculas de agua fuera de la esfera de coordinación. (Reportado en la sección experimental).

También se llevó a cabo la comparación de los patrones de difracción en polvo entre los sistemas trinucleares de cobre(II) con el de cobalto  $[\text{Co}_3(\text{R,R}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Se encontraron grandes similitudes entre los dos patrones; lo que se considera que estos sistemas presentan similitudes estructurales, **figura 7.10**.

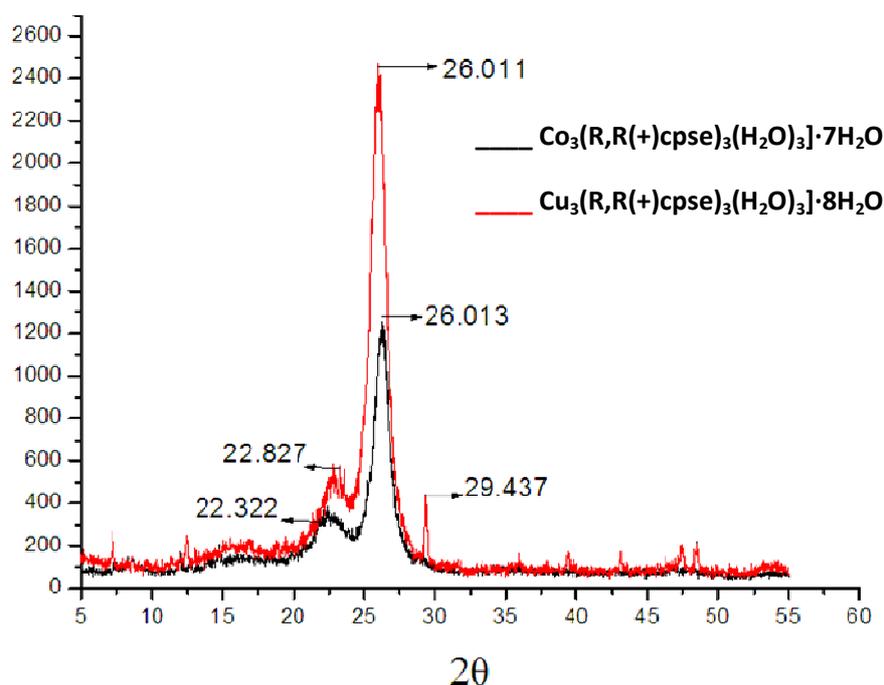


Figura 7.10. Patrón de difracción de rayos-X en polvo para los sistemas trinucleares de cobalto y cobre(II).

Las propiedades magnéticas de los compuestos se presentan en el capítulo 9.

## REFERENCIAS

1. R. Ludwig, *Angew. Chem. Int.* 40, **2001**, 1808.
2. G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, Oxford. **1997**.
3. K. Liu, M. G. Brown, C. Carter, R. J. Saykally, J. K. Gregory, D. C. Clary, *Nature*. 381, **1996**, 501.
4. K. Nauta, R. E. Miller, *Science*. 287, **2000**, 293.
5. N. Keutsch, J. D. Cruzan, R. J. Saykally, *Chem. Rev.* 103, **2003**, 2533.
6. M. Zuhayra, W. U. Kampen, E. Henzen, Z. Soti, L. Zsolnai, G. Huttner, F. Oberdorfer, *J. Am. Chem. Soc.* 128, **2006**, 424.
7. S. K. Ghosh, P. K. Bharadwaj, *Inorg. Chem.* 43, **2004**, 5180.
8. B.-Q. Ma, H.-L. Sun, S. Gao. *Chem. Commun.* **2005**, 2336.
9. U. Mukhopadhyay, I. Bernal. *Cryst. Growth Des.* 6, **2006**, 363.

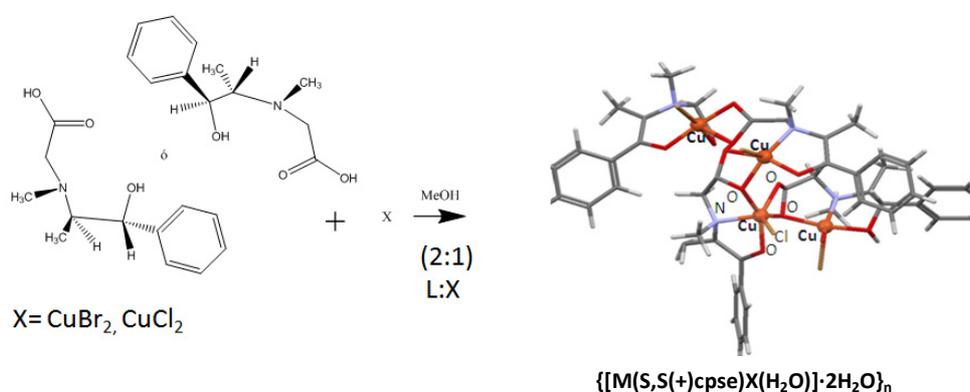
10. Q.-Y. Liu, L. Xu. *Cryst, Eng, Comm.* 7, **2005**, 87.
11. S. K. Ghosh, J. Ribas, M. S. E. Fallah, P. K. Bharadwaj, *Inorg. Chem.* 44, **2005**, 3856.
12. L. Beitone, C. Huguenard, A. Gansmüller, M. Henry, F. Taulelle, T. Loiseau, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* 9102, **2003**, 125.
13. M. Henry, F. Taulelle, T. Loiseau, L. Beitone, G. Férey, *Chem. Eur. J.* 10, **2004**, 1366.

## V. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

## 8. COMPUESTOS POLIMÉRICOS

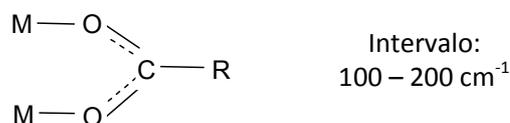
## 8.1. COMPUESTOS POLIMÉRICOS DE COBRE(II).

En 1997, en el grupo de investigación de la Dra. Norah Barba se sintetizaron compuestos poliméricos con sales metálicas de cloruros y bromuros de cadmio(II). Las estructuras estabilizadas heptacoordinadas presentaron geometría de bipirámide pentagonal y la propagación de la unidad monomérica fue a través de los grupos carboxilato que presentan coordinación tipo puente. En este contexto se utilizaron las sales de bromuro y cloruro de cobre, bajo el mismo procedimiento de síntesis reportado, con el objetivo de sintetizar compuestos isoestructurales a los obtenidos de forma previa, **esquema 8.1**



**Esquema 8.1.** Reacción para obtener los compuestos poliméricos con haluros.

Las vibraciones correspondientes a los grupos funcionales en IR se resumen en la **tabla 8.1**. En el caso del grupo carboxilato las bandas que mostraron la coordinación al centro metálico fueron:  $\nu_{as}(-\text{COOH})_{st}$  1614 y  $\nu_s(-\text{COOH})_{st}$  1453  $\text{cm}^{-1}$  para el compuesto **5**, 1620  $\text{cm}^{-1}$  y 1489  $\text{cm}^{-1}$  para el compuesto **6** respectivamente; desplazándose a menor energía con respecto al ligante. El intervalo de los valores de  $\Delta\nu$  se encuentran dentro del reportado, para un carboxilato tipo puente, **esquema 8.2**.



**Esquema 8.2.** Modo de coordinación para un carboxilato tipo puente.

El grupo alcohol no pierde el protón para llevar a cabo la coordinación al centro metálico, se coordina a través de un par de electrones libre del átomo de oxígeno. Por ende se observa la banda con la misma intensidad que el ligante de partida, pero un poco desplazada a menor energía, **tabla 8.1**.

**Tabla 8.1.** Espectroscopia IR, asignación de las vibraciones características para los compuestos **5, 6, 7, 8**.

Tipo de Vibración	$\nu(-OH)_{st}$	$\nu(CH)_{st}$ aromático	$\nu_{as}(-COO^-)_{st}$	$\nu_s(-COO^-)_{st}$	$\Delta\nu$	$\nu(C-OH)_{st}$
Ligante	3063	2988	1633	1384	-----	1041
$\{[Cu(S,S(+))cpse]ClH_2O\} \cdot 2H_2O)_n$ (5)	3339	2924	1614	1453	161 (Puente)	1040
$\{[Cu(R,R(-))cpse]ClH_2O\} \cdot 2H_2O)_n$ (6)	3387	2918	1613	1455	158 (Puente)	1040
$\{[Cu(S,S(+))cpse]Br\} \cdot 2H_2O)_n$ (7)	3361	2915	1620	1489	131 (Puente)	1041
$\{[Cu(R,R(-))cpse]Br\} \cdot 2H_2O)_n$ (8)	3362	2917	1624	1490	134 (Puente)	1040

Los espectros electrónicos muestran dos bandas. La primera corresponde a la transferencia de carga  $M \rightarrow L$  o  $L \rightarrow M$  y la segunda corresponde a la transición  $d \rightarrow d$  en la región esperada para un átomo de cobre, un electrón desapareado y geometría octaédrica. Se ha asignado la banda de transferencia entre el ligante y el metal, de acuerdo a la región en donde se encuentra. Cuanto mayor es el número de ligantes que rodean al átomo central, más se desestabilizan los orbitales  $d$  del metal (antienlazantes) y por consiguiente, la energía de transición se hace mayor y la banda se observa cerca de la región del ultravioleta.<sup>1</sup> Como estos sistemas son poliméricos la transferencia de carga puede ser favorecida.

También se observa en todos los casos, un hombro cerca de  $10000\text{ cm}^{-1}$ ; este corresponde a la distorsión tetragonal que desdobra los términos (fundamental y excitado) en dos nuevos términos. Por consiguiente desde el término fundamental  ${}^2T_{2g}$  habrá al menos dos transiciones a los términos  ${}^2B_{2g}$  y  ${}^2E_g$  lo que se observa como un hombro de la banda original.

**Tabla 8.2.** Espectroscopia electrónica, asignación de las bandas para los compuestos **5, 6, 7, 8**

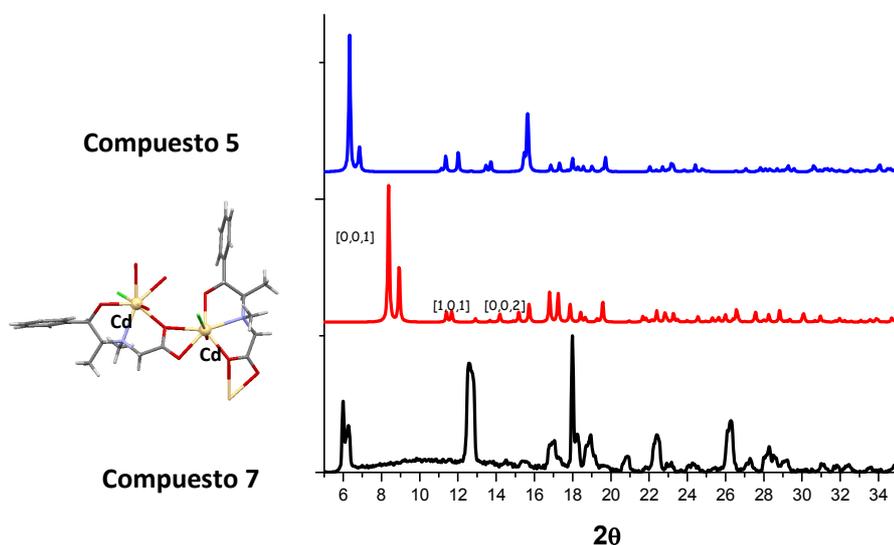
Compuesto	Transición TC ( $\text{cm}^{-1}$ )	Transición $d \rightarrow d$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) $T_{2g} \leftarrow {}^2E_g$
<b>5</b>	31530	16529
<b>6</b>	31546	16724
<b>7</b>	31327	16820
<b>8</b>	31768	16987

El espectro de resonancia paramagnética electrónica para los compuestos poliméricos de cobre(II) es de tipo axial. Se obtienen dos valores  $g_{||}$  y  $g_{\perp}$ , en donde  $g_{||} > g_{\perp} > 2.03$ . Esto indica entornos tetragonales alrededor del centro metálico. El valor de  $g_{av}$  ( $g_{av} = 1/3 g_{||} + 2/3 g_{\perp}$ ), se encuentra dentro del intervalo para enlaces Cu-O y Cu-N.  $G = (g_{||} - 2)/(g_{\perp} - 2)$  parámetro que refleja la interacción de intercambio entre centros de cobre(II) en un sólido policristalino. Si  $G$  es más grande que 4, la intensidad de intercambio es insignificante, pero si es menor que 4; hay una considerable interacción de intercambio en el complejo sólido. En estos casos es cercana a  $G = 4$ ; por lo tanto las interacciones intermoleculares en la red cristalina son importantes.<sup>2,3</sup> Una fuerte interacción sobre el eje z, está generalmente acompañada por un incremento en el valor de  $g_{||}$ . Un fuerte enlace axial, incrementa el enlace en el plano xy, por ende disminuye la covalencia en  $d_{x^2-y^2}$ .  $g_{||} > 2.3$  muestra una fuerte interacción sobre el eje z, disminuyendo la covalencia en el plano y energía de la transición  $d_{x^2-y^2} \leftarrow d_{xy}$ . Esto es congruente con la geometría octaédrica distorsionada propuesta para este tipo de compuestos. El valor de  $G$  es mayor para los polímeros con cloro que con bromo. Esto es consistente con el orden de las interacciones M-anión cloruro > bromuro > yoduro; tal como aparece en la serie espectroquímica, **tabla 8.3.**<sup>4</sup>

**Tabla 8.4.** Datos principales de resonancia paramagnética electrónica para los compuestos poliméricos.

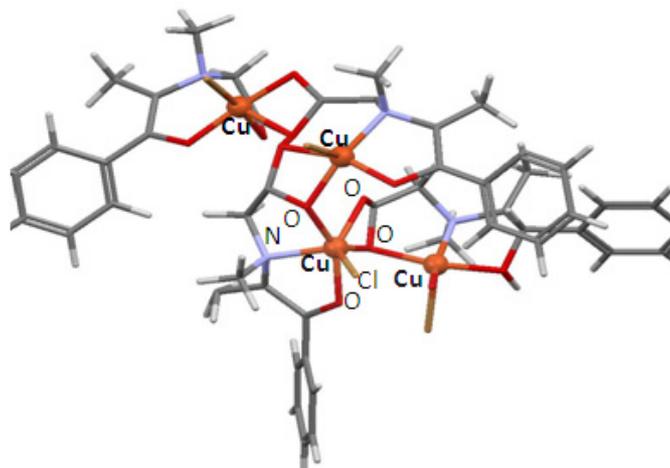
Compuesto	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$G_{av}$	$G$
5	2.16	2.04	2.07	4
6	2.14	2.03	2.08	4
7	2.15	2.05	2.10	3
8	2.17	2.07	2.10	3

A continuación se comparan los compuestos poliméricos reportados por Barba y colaboradores en 1997, con cadmio(II), con respecto a los polímeros sintetizados con cobre(II) en este trabajo. No se encuentran similitudes estructurales, la geometría para los dos casos es diferente. heptacoordinada con cadmio(II) y octaédrica para cobre(II).  $\{[Cu(S,S(+))cpse]Cl\} \cdot 2H_2O)_n$  (6) y  $\{[Cu(S,S(+))cpse]Br\} \cdot 2H_2O)_n$  (8) y  $\{[Cd(S,S(+))cpse]Br(H_2O)\} \cdot 2H_2O)_n$ , **figura 8.3.**



**Figura 8.3.** Patrón de difracción de rayos-X para compuestos poliméricos

El análisis elemental que se propone se ajusta a una estructura polimérica, en donde el grupo carboxilato actúa como puente. Compensando la carga del átomo metálico se encuentra el cloro o bromo según el caso, y adicionalmente una molécula de agua completando la esfera de coordinación octaédrica, **figura 8.4**



**Figura 8.4.** Propuesta estructural para los compuestos poliméricos

Finalmente para comprobar que los compuestos poliméricos para cloro y bromo sintetizados si son las parejas enantioméricas respectivas, se llevaron a cabo los espectros de dicroísmo circular en disolución. Para los isómeros con el ligante  $S,S(+)$ H<sub>2</sub>cpse el Efecto Cotton fue positivo en la transición  $d \rightarrow d$  y para el ligante  $R,R(-)$ H<sub>2</sub>cpse fue negativo, **figura 8.5.**

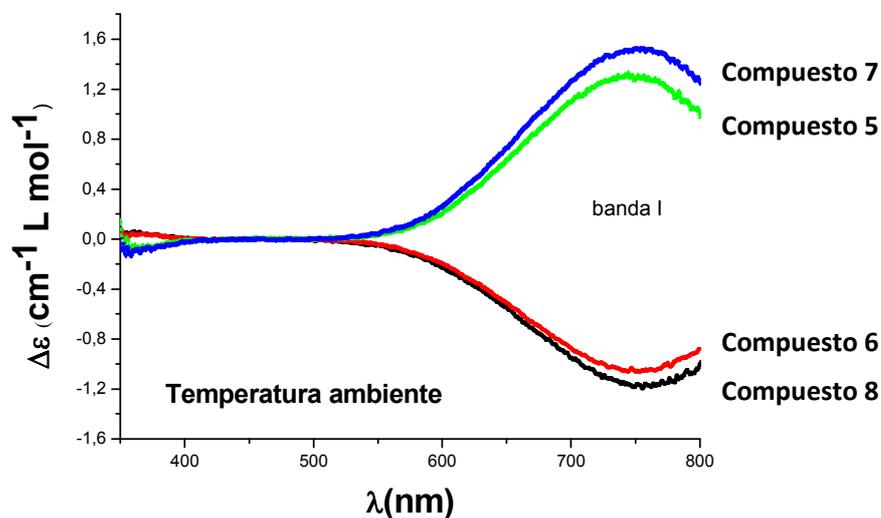
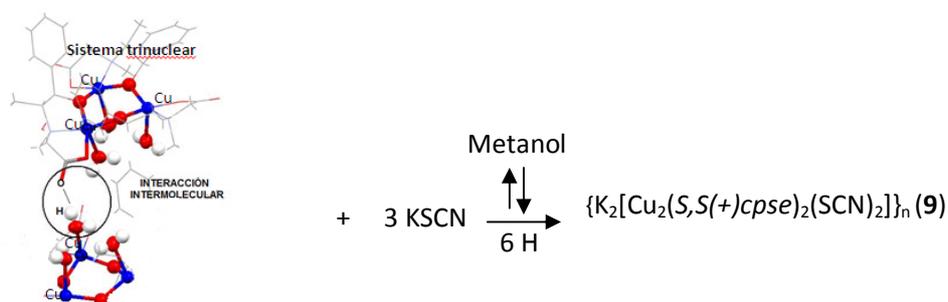


Figura 8.5. Espectro de DC para los compuestos poliméricos

### COMPUESTO POLIMÉRICO DE COBRE(II) CON TIOCIANATO, $\{\text{K}_2[\text{Cu}_2(\text{S,S}(+)\text{cpse})_2(\text{SCN})_2]\}_n$ (9)

Otra ruta de síntesis para obtener sistemas polinucleares es la siguiente: Sustitución de los átomos en las posiciones lábiles de coordinación en los compuestos trinucleares de cobre(II) sintetizados previamente; por ligantes que podrían fungir como puente entre varios sistemas trinucleares fortaleciendo el camino de superintercambio magnético o la formación de un enlace de coordinación entre estos.

En ese contexto, entre las moléculas de agua coordinadas en la posición apical de cada uno de los tres centros de cobre y un sistema análogo vecino; hay un camino de superintercambio magnético que se pretende modular o fortalecer. Se adicionó en proporción 1:3 al sistema trinuclear de cobre(II) enantioméricamente puro con el ligante S,S(+)  $\text{H}_2\text{cpse}$ , el ligante tiocianato de potasio **figura 8.6.**



**Figura 8.6.** Esquema de reacción para  $\{K_2[Cu_2(S,S(+))cpse)_2(SCN)_2]\}_n$  (9)

El espectro de IR del compuesto verde precipitado muestra una banda en  $2176\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la vibración  $\nu(NCS)$  del ion tiocianato. Este puede estar coordinado por el átomo de azufre, por el átomo de nitrógeno ó por ambos átomos. El valor de la frecuencia a la que aparece esta vibración corresponde a N- enlace; lo cual es corroborado por las bandas  $\nu(CS)$  en  $787\text{ cm}^{-1}$  y  $\delta(NCS)$  en  $485\text{ cm}^{-1}$ . El valor de  $\Delta\nu = 128\text{ cm}^{-1}$  se encuentra en el intervalo para un grupo carboxilato coordinado tipo puente, a diferencia del compuesto trinuclear de cobre con el cual se comparó. La vibración del grupo alcohol no se observa, ya que desde el compuesto trinuclear pierde el protón para actuar como ligante puente entre centros metálicos, **tabla 8.5**.

**Tabla 8.5.** Espectroscopía IR, asignación de las vibraciones características para  $\{K_2[Cu_2(S,S(+))cpse)_2(SCN)_2]\}_n$  (9)

Tipo de Vibración	$\nu(-OH)_{st}$	$\nu(NCS)$	$\nu_{as}(-COO^-)_{st}$	$\nu_s(-COO^-)_{st}$	$\nu(C-OH)_{st}$
Compuesto trinuclear de Cobre(II)	3060	—	1631	1385	---
Compuesto 9	3384	2176	1542	1414	---

El espectro de UV-Vis-NIR, presenta la banda que se encuentra en la región ( $14388\text{ cm}^{-1}$ ) correspondiente a la transición electrónica d-d permitida de un Cu(II), en configuración  $d^9$ . En esta banda existe un desdoblamiento en  $10323\text{ cm}^{-1}$ . Se sugiere que corresponde a la distorsión tetragonal que desdobra 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, **figura 8.2.2**.

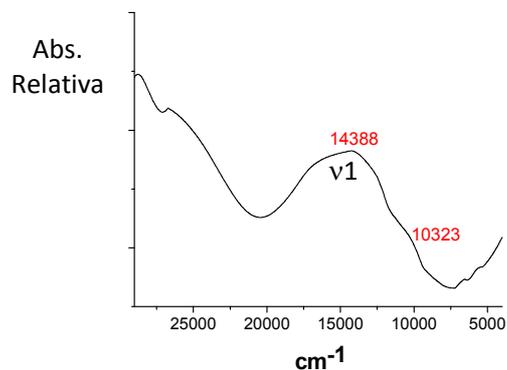


Figura 8.7. Espectro electrónico UV-VIS-NIR para compuesto 10

Después de dejar en disolución de metanol estos sistemas por dos semanas; se obtuvieron cristales verdes en forma de agujas, aptos para la difracción de rayos-X de monocristal. La unidad monomérica está conformada por  $\{K_2[Cu_2(S,S(+))cpse)_2(SCN)_2]\}_n$ , con grupo espacial P-1, **figura 8.8**, **tabla 8.7**. Dos unidades de ligante S,S(+)-H<sub>2</sub>cpse están coordinados a cada centro metálico, y la molécula de agua que se encontraba en la posición apical en el sistema trinuclear fue reemplazada por una molécula de tiocianato, coordinada por el átomo de nitrógeno. Los oxígenos de los grupos alcohol permanecen como puente entre los centros metálicos, con las siguientes parámetros Cu1-O7 1.945(4)Å y O7-Cu2 1.965(5) Å, Cu1-O7-Cu2 94.5(2)°.

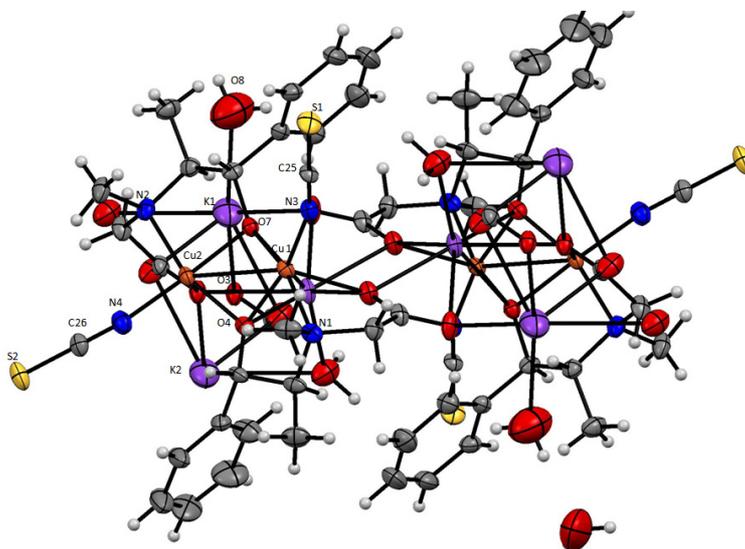


Figura 8.8. Estructura de rayos-X de  $\{K_2[Cu_2(S,S(+))cpse)_2(SCN)_2]\}_n$   
Representación ORTEP, con elipsoides al 30%.

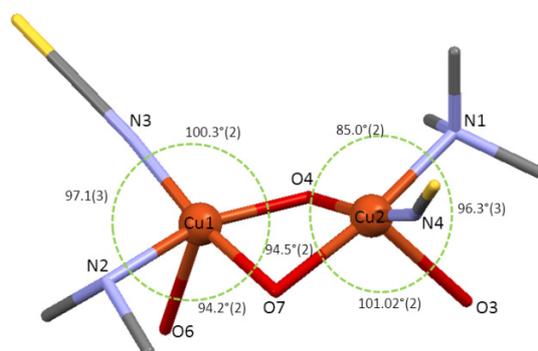
**Table 8.6.** Distancias (Å) entre átomos y ángulos(°) seleccionados para el compuesto 9

Átomos	Distancias(Å)
Cu1-O4	1.945(5)
Cu1-N3	1.936(7)
Cu1-N2	2.048(7)
Cu1-O6	2.283(4)
Cu2-O7	1.965(5)
Cu2-O3	2.290(5)
Cu2-N4	1.942(7)
Cu2-N1	2.049(6)

Átomos	Ángulos (°)
O7-Cu1-O6	94.2(2)
O6-Cu1-N2	78.9(2)
N2-Cu1-N3	97.1(3)
N3-Cu1-O4	100.4(2)
O4-Cu2-N1	85.0(2)
N1-Cu2-N4	96.6(3)
N4-Cu2-O3	101.01(3)
O3-Cu2-O7	107.6(3)

La geometría que se estabiliza para los centros de cobre(II) es pirámide de base cuadrada. Sobre el plano ecuatorial se encuentran coordinados al centro metálico los átomos de oxígeno del grupo alcohol que a su vez fungen como puente entre centros metálicos, el nitrógeno del grupo tiocianato y el nitrógeno del ligante de pseudoefedrina. En el ápice de la pirámide se encuentra coordinado el átomo de oxígeno del grupo carboxilato, con una distancia Cu2-O3, 2.290(5) Å y Cu1- O6, 2.283(4). Esto muestra la gran deslocalización electrónica que genera el grupo carboxilato, **figura 8.9**.



**Figura 8.9.** Geometría octaédrica para cada átomo de cobre(II) en la unidad dinuclear del compuesto polimérico **9**

Compensando la carga negativa en la molécula dinuclear debida a los grupos tiocianato, se encuentran dos cationes de potasio enlazados a los oxígenos de los grupos carboxilatos, que también están actuando como puentes entre centros metálicos a través de cada catión potasio. Los potasios presentan geometría octaédrica distorsionada, con seis oxígenos como átomos donadores, **figura 8.10**. Las distancias K-O se encuentran en el intervalo entre la suma de los radios de Van der Waals iónicos y covalentes entre estos elementos, **tabla 8.7**.<sup>5</sup>

**Tabla 8.7.** Suma de los radios de van der Waals iónicos y covalentes

	$\Sigma r_w(\text{Å})$	$\Sigma r_i(\text{Å})$	$\Sigma r_c(\text{Å})$
(K,O)	4.35	2.93	2.69

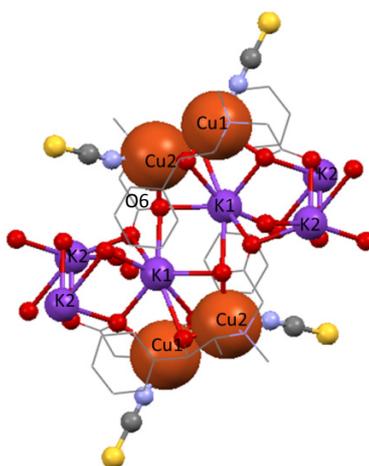
**Tabla 8.8.** Longitudes de enlace seleccionadas en el compuesto **9**

Longitudes de enlace (Å) K-X en el compuesto **9**

K1-O6	2.692(5)	K2-O5	2.716(6)
K1-O7	2.791(4)	K2-O8	2.956(7)
K1-O3	2.917(3)	K2-O9	2.66(1)
K1-O4	2.744(5)	K2-O6	2.729(5)
K1-O8	2.737(7)	K2-O5	2.782(8)

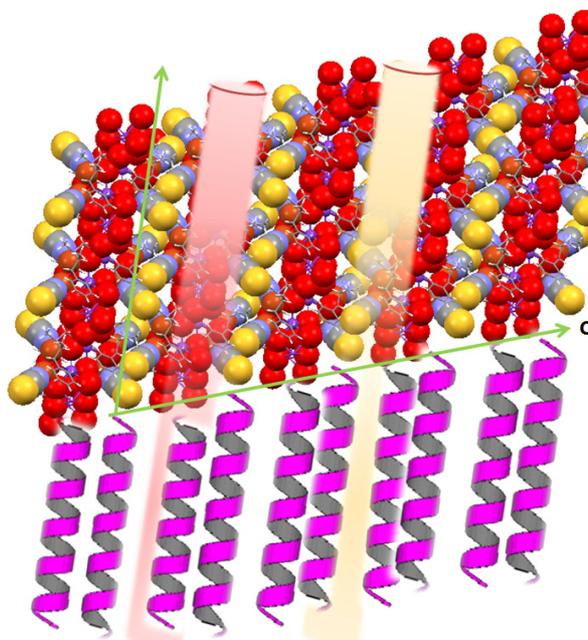
Las distancias más cortas K1-O6 y K2-O9, corresponden a las longitudes de los átomos de oxígeno de los grupo carboxilato que a su vez están coordinados por un par de electrones libre al átomo de

cobre(II). Esto es congruente, ya que la densidad electrónica del átomo de oxígeno está compartida directamente al centro metálico.



**Figura 8.10.** Entorno octaédrico de los átomos de potasio en el compuesto **9**.

El arreglo de estos cationes estabiliza el sistema polimérico formando en la red cristalina, arreglos helicoidales conformados por unidades de tiocianato y los entornos octaédricos de los iones de potasio sobre el eje *c*, **figura 8.11**.



**Figura 8.11.** Arreglos helicoidales sobre el eje *c* para el compuesto **9**

El análisis elemental se ajusta a la estructura obtenida por difracción de rayos-X, con una fórmula molecular  $C_{26}H_{34}Cu_2K_2N_4O_6S_2$ .

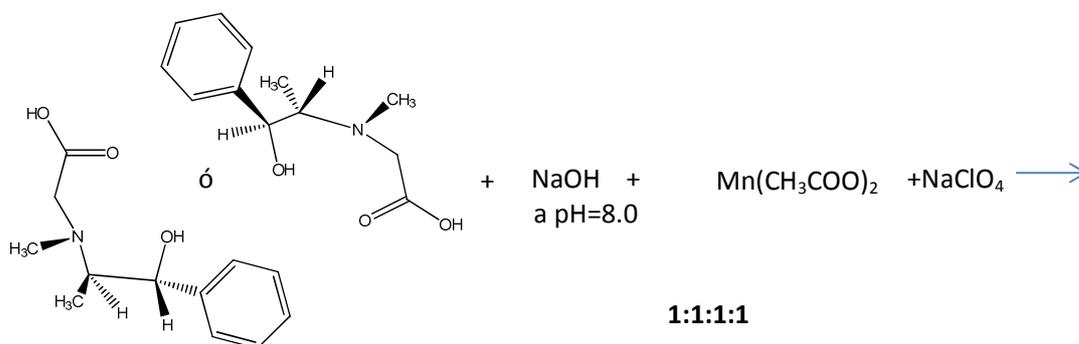
Se concluye para este compuesto que la sustitución del grupo tiocianato en el sistema trinuclear reemplaza las moléculas de agua coordinadas en la posición apical. Sin embargo, se desestabiliza el sistema trinuclear ya que los grupos tiocianatos son más grandes que la molécula de agua aumentando el impedimento estérico, razón por la cual se libera un ligante y sólo se estabiliza el compuesto de coordinación polimérico, cuya unidad monomérica es el compuesto dinuclear.

## 8.2. COMPUESTOS POLIMÉRICOS DE MANGANESO(II).

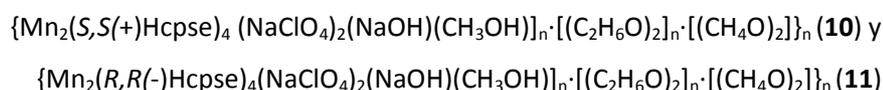
Los compuestos de coordinación con manganeso(II) tienen diversas aplicaciones, tales como: magnetos moleculares con vías a almacenamiento de información,<sup>6,7,8</sup> elucidación de mecanismos catalíticos a través de espectroscopia<sup>9</sup> y modelos biomiméticos funcionales que emulan la acción de mangano catalasas.<sup>10,11</sup> Los puentes carboxilatos entre centros metálicos pueden establecer estructuras poliméricas, con diferentes topologías y propiedades.<sup>12</sup> En el campo de magnetismo molecular las redes o arreglos en 3D, se han reportado interacciones ferromagnéticas;<sup>13</sup> en caso contrario, para los arreglos 1D o 2D, se ha reportado comportamiento antiferromagnético.<sup>14</sup>

En este contexto, la síntesis de materiales poliméricos bifuncionales con propiedades magnético-ópticas, estabilizados por iones del bloque s; conforman una alternativa en aplicaciones tecnológicas<sup>15</sup> y óptica no lineal.

A continuación se muestra el esquema de síntesis por medio del cual se obtuvieron los compuestos poliméricos de manganeso(II), con la pareja de enantiomeros carboxilatos de pseudoefedrina, **esquema 8.3**.



**Producto:**



**Esquema 8.3.** Esquema de reacción para compuestos poliméricos de manganeso(II).

**Caracterización en estado sólido.**

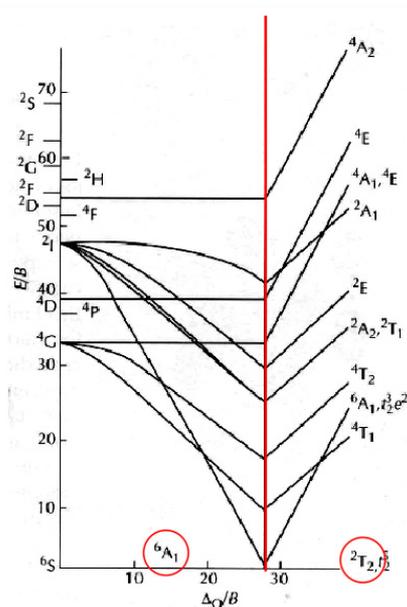
El ligante se encuentra coordinado al átomo metálico a través del átomo de nitrógeno y los átomos de oxígeno de los grupos alcohol y carboxilato. Comportamiento concluido a partir del análisis de espectroscopía IR, **tabla 8.9**. En este se muestran las bandas correspondientes a las vibraciones características, en donde hay un desplazamiento a mayor energía de los compuestos de coordinación con respecto al ligante. La asignaciones para el grupo carboxilato fueron las siguientes:  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  1569  $\text{cm}^{-1}$  y  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  1443  $\text{cm}^{-1}$  con un valor de  $\Delta\nu$  ( $\nu_{\text{as}}-\nu_{\text{s}}$ ) 126  $\text{cm}^{-1}$ , para el compuesto **10** y  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  1569  $\text{cm}^{-1}$  y  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  1414  $\text{cm}^{-1}$  con un valor de  $\Delta\nu$  ( $\nu_{\text{as}}-\nu_{\text{s}}$ ) 155  $\text{cm}^{-1}$  para el compuesto **11**. El valor de  $\Delta\nu$  se encuentra en el intervalo correspondiente con un grupo carboxilato tipo puente. El grupo perclorato se encuentra enlazado de forma bidentada por medio de dos de los cuatro oxígenos, esto produce reducción de la simetría a  $\text{C}_{2v}$  en este grupo y por ende desdoblamiento en tres bandas en la región entre 1000- 1200  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>16,17</sup> La vibración correspondiente al grupo alcohol  $\nu(\text{C-OH})_{\text{st}}$  no es concluyente en la región alrededor de 1040  $\text{cm}^{-1}$ , ya que se encuentra traslapada con las vibraciones características del grupo perclorato.

**Tabla 8.9.** Espectroscopia IR, asignación de las vibraciones características para los compuestos **10** y **11**

Tipo de Vibración	$\nu(-OH)_{st}$	$\nu(CH)_{st}$ aromático	$\nu_{as}(-COO^-)_{st}$	$\nu_s(-COO-)_{st}$	$\Delta\nu$	$\nu(C-OH)_{st}$	M-ClO <sub>4</sub>
Ligante	3063	2988	1633	1384	-----	1041	-----
<b>Compuesto 10</b>	3217	2880	1569	1443	126 (Puente)	---	$\nu_2(1019)$ $\nu_3(1082)$ $\nu_4(927)$
<b>Compuesto 11</b>	3588	2979	1569	1414	155 (Puente)	---	$\nu_2(1021)$ $\nu_3(1092)$ $\nu_4(932)$

El espectro de reflectancia difusa, no muestra transiciones electrónicas  $d \rightarrow d$  permitidas en la región del visible. Este comportamiento es esperado para un ion de manganeso(II), en configuración de espín alto,  $d^5$  con cinco electrones desapareados. Como se muestra en el **esquema 8.4**, las transiciones electrónicas  $d \rightarrow d$  son prohibidas por la regla de selección Laporte (Debe de haber un cambio de paridad durante una transición electrónica, permitidas:  $s \rightarrow p$ ,  $p \rightarrow d$ ,  $d \rightarrow f$ ; prohibidas:  $d \rightarrow d$ ) y también prohibidas por la regla de selección espín (transición electrónica permitida si se conserva el momento total de espín electrónico  $\Delta s=0$ ).

Las bandas centradas en  $\nu_1 = 28557\text{cm}^{-1}$  para el compuesto **10** y  $\nu_1 = 28620\text{cm}^{-1}$  para el compuesto **10** se asignan a transferencia de carga entre orbitales del metal hacia orbitales del ligante. Estas bandas son muy intensas con respecto a las  $d \rightarrow d$  en general, debido a que son permitidas por las dos reglas de selección.



**Esquema 8.4.** Diagrama de Tanabe Sugano para compuestos con configuración  $d^5$ , geometría octaédrica, alto espín.<sup>1</sup>

Para determinar el estado de oxidación en estado sólido del átomo de manganeso fue utilizada la técnica de espectroscopia Fotoelectrónica de rayos-X (XPS). Esto dio lugar a la elucidación estructural del compuesto **10**. En un principio, se obtuvieron cristales en forma de aguja de estos compuestos, de color café. Sin embargo, la asignación de la densidad electrónica en el proceso de refinamiento de la estructura fue compleja, debido al desorden de los grupos percloratos. Razón por la cual, se utilizó la técnica de XPS en estado sólido, estableciendo el estado de oxidación y por ende el entorno de coordinación en los centros metálicos. Fueron utilizados como sistemas de comparación el ligante  $S,S(+)\text{H}_2\text{cpse}$  y acetato de manganeso(II). Los datos obtenidos para el compuesto **10** muestran la energía de enlace de los orbitales  $2p_{3/2}$  y  $2p_{1/2}$  localizadas a 640.46 eV (satélite a 647.42eV) y 653.43 eV (satélite a 658.86 eV), **figura 8.12**. La envolvente de los orbitales es consistente con un estado de oxidación  $2^+$ , para el ion de manganeso. No hay evidencia de otros estados de oxidación presentes en el espectro en estado sólido, de acuerdo a las asignaciones en este intervalo de energía.<sup>18</sup> Su espectro fue comparado con la sal metálica de acetato de manganeso(II) y el óxido de manganeso(II) encontrando el mismo estado de oxidación. Los satélites surgen cuando el fotoelectrón emitido pierde parte de su energía cinética para excitar a un electrón de valencia hacia un orbital desocupado.

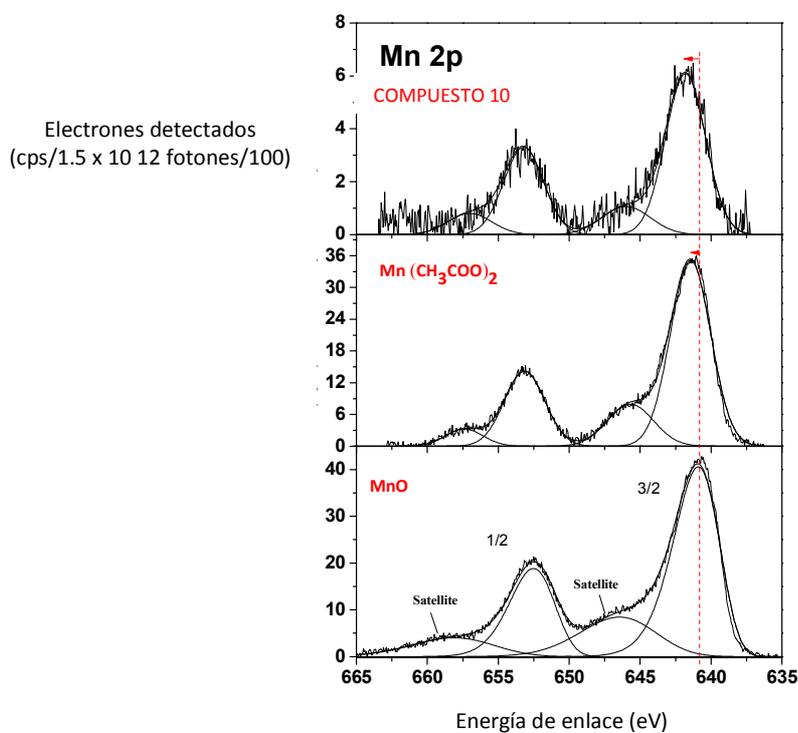


Figura 8.12. Orbitales  $2p_{3/2}$  y  $2p_{1/2}$  de manganeso(II) con sus respectivos satélites.

La energía de enlace medida para el orbital 2p de Cl, involucra las contribuciones de Cl  $2p_{3/2}$  a 198.36 eV y Cl  $2p_{1/2}$  a 199.84eV. La envoltura correspondiente es asimétrica y aguda, figura 8.13.

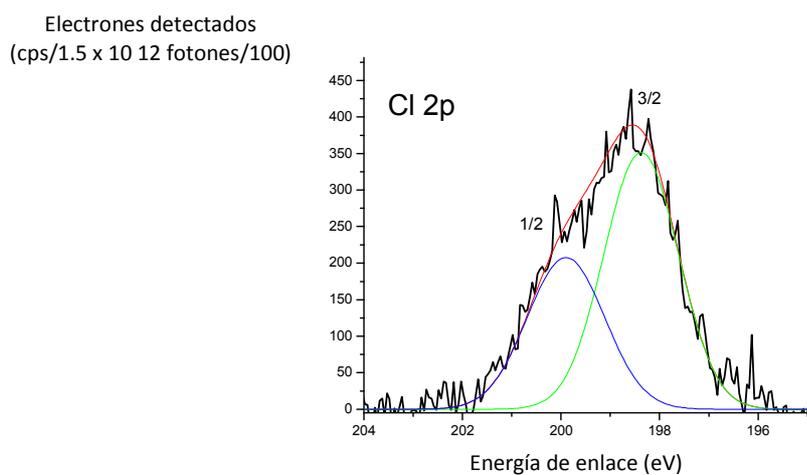
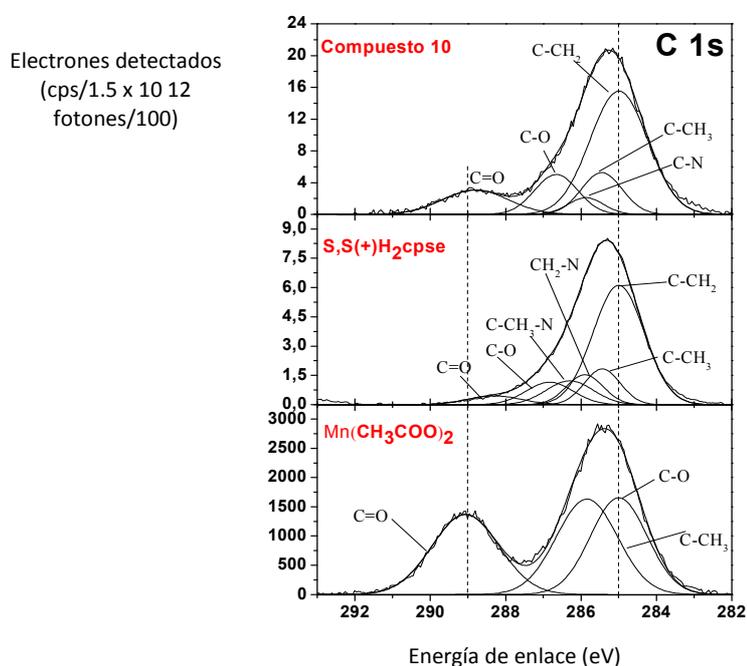


Figura 8.13. Orbitales  $2p_{3/2}$  y  $2p_{1/2}$  de Cl del ligante

Mediante el proceso de deconvolución del orbital de C1s, fueron determinadas las siguientes contribuciones: (C-CH<sub>2</sub>) 284.78 eV, (C-CH<sub>3</sub>) 285.48 eV, (CH<sub>2</sub>-N) 285.78 eV, (C-O) 286.73 eV, (C=O) 288.86 eV. Estas asignaciones fueron realizadas por comparación con los niveles internos de S,S(+)*Hcpse* y Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, los cuales también fueron asignados. Las energías de enlace dependen del medio ambiente específico donde los grupos funcionales están localizados. En ese sentido, se encuentran a menor energía de enlace C-C, seguidos de C-N y C-O. Aumenta la energía al aumentar la polaridad del enlace, como consecuencia de la diferencia de electronegatividades entre C, N y O. C=O se encuentra a mayor energía que C-O, debido a que el número de electrones compartidos es mayor, el enlace es más corto y por ende la energía aumenta. La comparación del espectro fotoelectrónico de rayos-X del ligante con respecto al correspondiente compuesto de coordinación, da evidencia de la coordinación del ligante hacia el metal a través de los átomos de nitrógeno y oxígeno. Se observa un desplazamiento a mayor energía en el compuesto de coordinación en cada una de estas contribuciones, como consecuencia del efecto del metal en la deslocalización electrónica, **figura 8.14**.



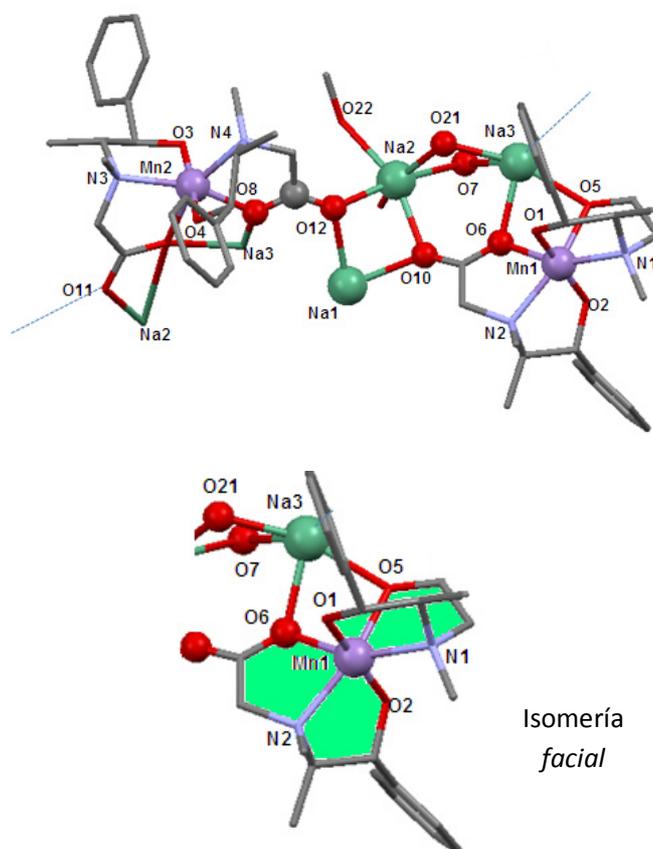
**Figura 8.14.** Envoltura para C1s a partir de XPS con sus respectivas contribuciones.

Finalmente en la región alrededor de 530 eV, fue asignada la energía de enlace para el orbital de O1s. Las contribuciones respectivas fueron: (O-Mn) 530.52 eV, (O-Na) 531.01 eV, (O-Cl) 532.09 eV, (O=C) 532.19 con electrones Auger de sodio a 529.54 eV y 535.63 eV. La designación de la emisión de electrones Auger<sup>19</sup> se encuentra tabulada. Pueden ser distinguidas las emisiones Auger de las líneas de fotoemisión al cambiar la fuente de rayos-X de Al K- $\alpha$  (1486.6 eV) a MgK- $\alpha$  (1253.6 eV); ya que la energía cinética de las líneas Auger es la misma, en contraste con las líneas de fotoemisión que varían con la energía de radiación.

En el espectro Survey se observa que al incrementar la energía de enlace hay señal de ruido de fondo. Esta es debida a que después de cada fenómeno de fotoemisión, existe una señal acumulativa de ruido de fondo asociada con fotoelectrones que han perdido energía debido a colisiones inelásticas en el sólido, pero que todavía tienen energía suficiente para escapar.

Finalmente no se puede concluir sobre energías asociadas a interacciones, puentes de hidrógeno o fuerzas de cristalización; ya que estas no alteran suficientemente la densidad electrónica como para que se pueda observar un cambio en la energía de enlace medible.

El diagrama ORTEP correspondiente a la estructura de difracción de rayos-X de monocristal del compuesto **11**, se muestra en la **figura 8.15**. Las distancias y ángulos están enumerados en la **tabla 8.11** y **tabla 8.12**. La unidad asimétrica está representada por un dímero conformado por dos compuestos de coordinación de manganeso(II). Cada manganeso(II) estabiliza una geometría octaédrica distorsionada, con dos moléculas de ligante. La isomería para cada ambiente octaédrico de manganeso(II) es *fac*. Los átomos de nitrógeno se encuentran en posición trans uno con respecto al otro, de igual forma que los oxígenos de los grupos carboxilato y alcohol.



**Figure 8.15. a.** Diagrama ORTEP de la estructura de rayos-X de  $\{[\text{Mn}_2(\text{S,S}(+)\text{Hcpse})_4(\text{NaClO}_4)_2(\text{NaOH})(\text{CH}_3\text{OH})]_n \cdot [(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_2]_n \cdot [(\text{CH}_4\text{O})_2]_n\}$  **10**  
**b.** Isomería *facial* alrededor del centro metálico

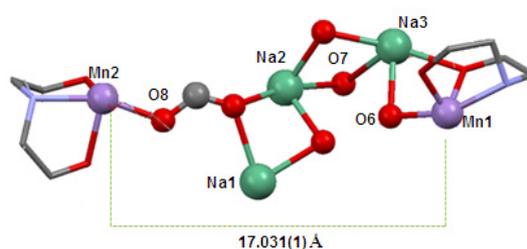
**Tabla 8.11.** Principales distancias de enlace en la unidad dimérica para del compuesto **10**

Átomos	Distancias de enlace(Å)
Mn1-O1	1.869(4)
Mn1-O6	2.115(3)
Mn1-O2	1.843(4)
Mn1-N1	2.155(5)
Mn1-N2	2.164(5)
Mn2-N4	2.205(3)
Mn2-O4	1.868(3)
Mn2-O3	1.861(3)
Mn2-O7	2.129(3)
Mn2-O8	2.065(4)
Mn2-N3	2.169(4)
O6-Na3	2.361(4)
Na3- O21	2.338(5)
O21-Na2	2.344(3)
Na2-O12	2.350(5)
O12-C16	1.241(8)
C16-O8	1.277(6)

**Tabla 8.12.** Principales ángulos de enlace en la unidad dimérica para del compuesto **10**

Átomos	Ángulos(°)
N2-Mn1-O2	83.4(2)
O2-Mn1-N1	92.0(2)
N1-Mn1-O5	77.0(1)
O1-Mn1-O6	79.7(1)
O6-Mn1-N2	77.3(2)
O3-Mn2-N3	83.4(1)
N3-Mn2-O4	89.6(1)
O4-Mn2-O7	94.0(1)
O7-Mn2-O8	79.6(1)
O8-Mn2-N4	79.0(1)

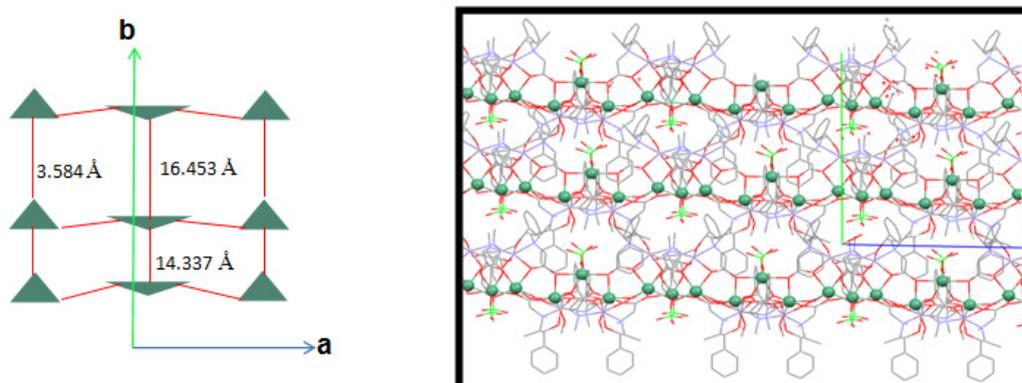
El grupo carboxilato actúa como puente, uno de sus oxígenos se enlaza al centro metálico de manganeso(II) y a un átomo de sodio (Na3-O6, 2.361(4)Å); el otro oxígeno se enlaza a otros dos átomos de sodio (Na1- O10, Na2- O10). Los grupos carboxilato proporcionan la polimerización de la unidad dimérica y un enlace indirecto entre centros metálicos con una distancia Mn1- Mn2 de 17.031(1) Å. El camino de enlace hacia los centros metálicos es el siguiente: Mn1-O6 2.115(3) Å, O6-Na3 2.361(4) Å, Na3- O21 2.338(5) Å, O21-Na2 2.344(3) Å, Na2-O12 2.350(5) Å, O12-C16 1.241(8) Å, C16-O8 1.277(6) Å, O8- Mn2 2.065(4) Å, **figura 8.16**.



**Figura 8.16.** Camino de enlace entre centros metálicos.

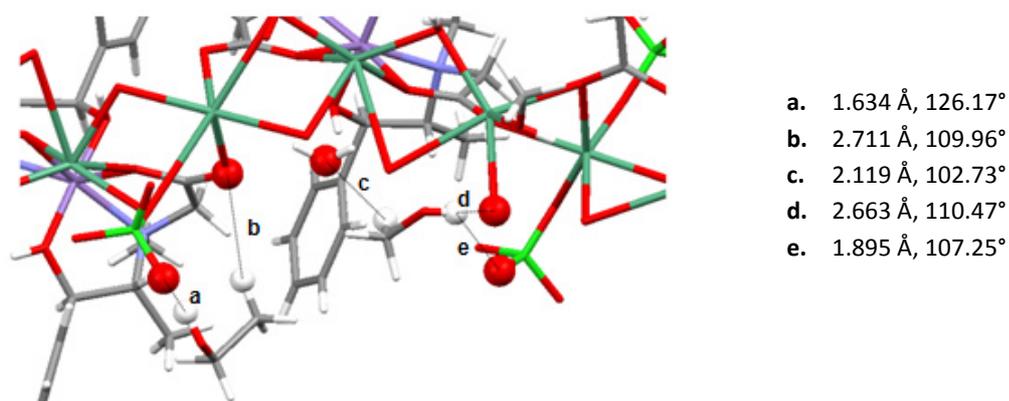
En la estructura cristalina son observados cuatro átomos de sodio. Estos son hexacoordinados con una geometría octaédrica distorsionada, estructura preferida del  $\text{Na}^+$ .<sup>20</sup> La esfera de coordinación la conforman los átomos donadores de oxígenos, en todos los casos, **figura 8.17 a**. Para Na1, Na3 y Na4, se encuentran enlazados dos grupos perclorato. En la **figura 8.17 b**, se muestran los ángulos alrededor del centro metálico de sodio. El mayor ángulo  $109.2^\circ$  se encuentra alrededor de la molécula de perclorato que se enlaza al sodio por medio de uno de los oxígenos. Se sugiere que hay dos factores que contribuyen a la distorsión en esta región. En primer lugar el grupo perclorato con geometría tetraédrica es voluminoso y en segundo lugar los otros oxígenos unidos al átomo de sodio se encuentran formando un ciclo de cuatro miembros, el ángulo de mordida es más pequeño alrededor de éstos átomos y por ende el grupo perclorato puede ocupar más espacio.





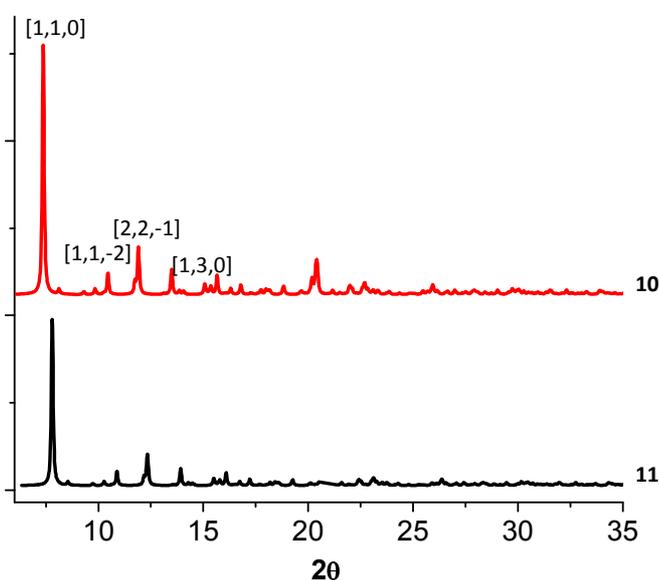
**Figura 8.18.** Arreglos triangulares en 2D en la red cristalina de los átomos de sodio.

La conformación molecular en la red cristalina es estabilizada a través de interacciones intermoleculares de puente de hidrógeno  $O\cdots HO$  entre la unidad dimérica y el disolvente. Las interacciones denominadas como (a) y (e) (1.634-1.895 Å) son consideradas de tipo electrostático. El carácter de (b), (c) y (d) (2.119- 2.711 Å) son del tipo dispersión electrostática. Esto ha sido asignado según la clasificación del carácter de interacciones intermoleculares descrito por Steigner.<sup>21</sup> Las moléculas de disolvente como etanol y agua representan estabilidad en la red cristalina, debido a las interacciones que presentan con los grupos perclorato, **figura 8.19**. Sin embargo, las interacciones son clasificadas como de fuerza moderada, ya que su direccionalidad está alejada de 180°.



**Figura 8.19.** Interacciones intermoleculares entre la unidad dimérica y moléculas de solventes (etanol y agua)

En el caso del compuesto análogo enantiomérico, para el cual se llevó a cabo el mismo proceso de síntesis; no fue posible obtener cristales adecuados para difracción de rayos-X de monocristal. Sin embargo, la muestra policristalina fue colectada y comparada con el patrón de rayos-X en polvo (DRX) de  $\{[\text{Mn}_2(\text{S,S}(-)\text{Hcpcse})_4(\text{NaClO}_4)_2(\text{NaOH})(\text{CH}_3\text{OH})]_n \cdot [(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_2]_n \cdot [(\text{CH}_4\text{O})_2]_n\}$  **10**, encontrando semejanzas estructurales entre los dos compuestos. Los planos  $[1, 1, -1]$ ,  $[1, 1, 0]$ ,  $[1, 1, -2]$ ,  $[2, 2, -1]$ ,  $[1, 3, 0]$  asignados en la **figura 8.20**, corresponden a los planos análogos entre los dos compuestos enantiómeros.

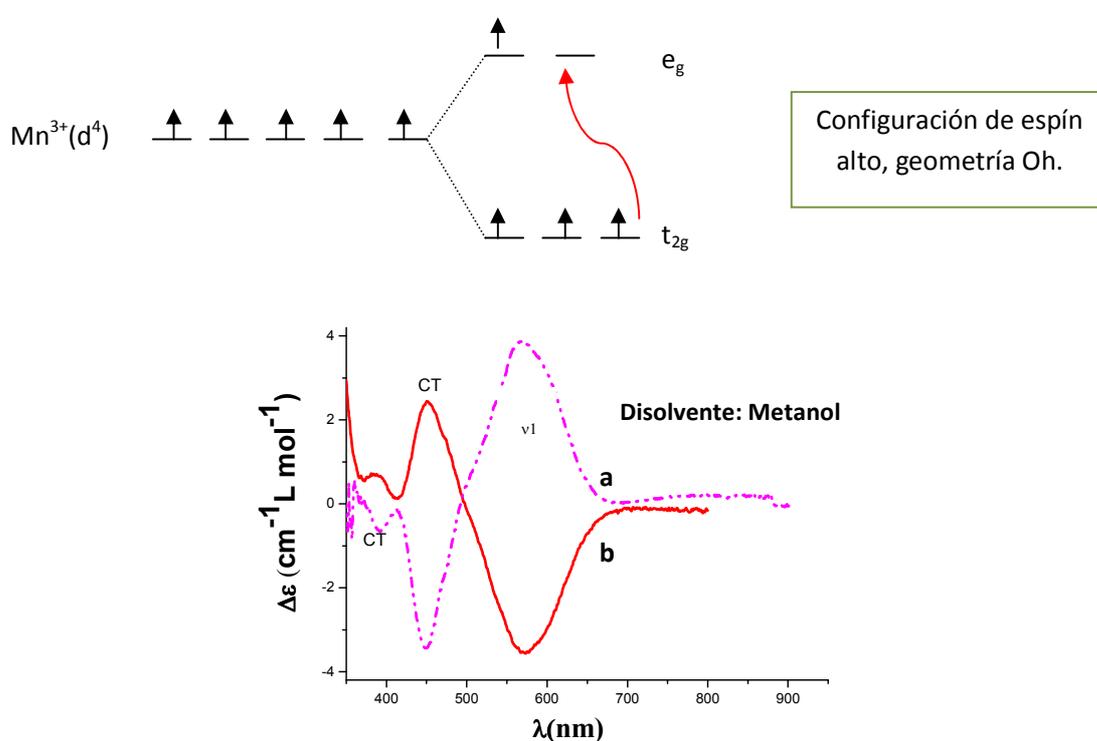


**Figura 8.20.** Patrón de difracción de rayos-X en polvo para los compuestos enantioméricos **10** y **11**

### Caracterización en disolución.

El espectro de dicroísmo circular para la pareja de compuestos enantioméricos de manganeso(II), utilizando metanol como disolvente; se muestra en la **figura 8.21**. Son observadas tres bandas de absorción:  $\nu_1 = 565$  nm, TC= 356 nm y 461 nm. Los espectros son imágenes especulares uno con respecto al otro, con efecto Cotton opuesto. Esto fortalece la propuesta de que estos compuestos son isoestructurales, simplemente con isomería óptica opuesta.

Es importante mencionar, que no se esperaría una transición electrónica en la región de 565 nm para un ión de manganeso en estado de oxidación 2+; sin embargo, en disolución si es observada esta banda. Este comportamiento es asociado con un cambio en el estado de oxidación del ion manganeso. Para  $Mn^{3+}$  una transición electrónica es permitida por la regla del espín, la cual corresponde a la promoción de uno de los electrones de los orbitales  $t_{2g}$  a  $e_g$ , en un entorno octaédrico y un desdoblamiento de campo cristalino correspondiente a una configuración  $d^4$ , de alto espín.<sup>22</sup>

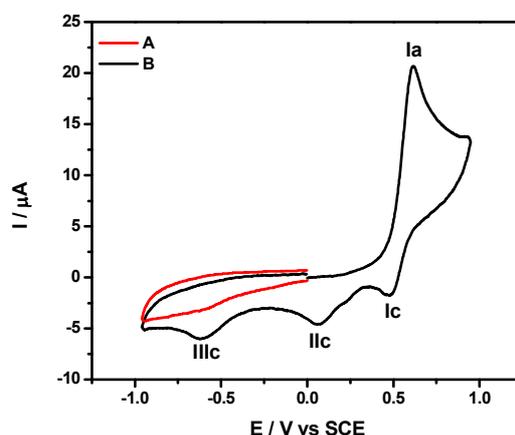


**Figura 8.21.** Espectro de DC para la pareja de compuestos enantioméricos  
**a.**  $\{[Mn_2(S,S(+))Hcpse)_4(NaClO_4)_2(NaOH)(CH_3OH)]_n \cdot [(C_2H_6O)_2]_n \cdot [(CH_4O)_2]_n\}$  (**10**),  
**b.**  $\{[Mn_2(R,R(-))Hcpse)_4(NaClO_4)_2(NaOH)(CH_3OH)]_n \cdot [(C_2H_6O)_2]_n \cdot [(CH_4O)_2]_n\}$  (**11**)

Con la finalidad de determinar, el estado de oxidación correcto en disolución; se llevó a cabo la caracterización electroquímica del compuesto **10**. Sólo se estudia por esta técnica, ya que se cuenta con su estructura de difracción de rayos-X de monocristal en estado sólido.

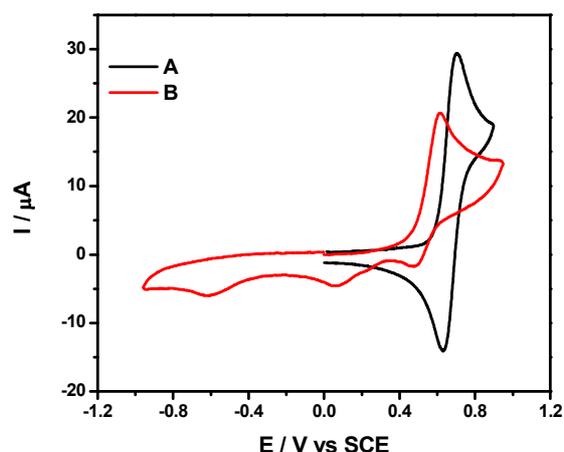
**Voltamperometría cíclica.**

El voltamperograma es mostrado en la **figura 8.22**. Los resultados obtenidos son dependientes de la dirección en la cual se lleva a cabo el proceso de oxido- reducción.



**Figura 8.22.** Voltamperometría cíclica para el compuesto  $\{[\text{Mn}_2(\text{S,S}(-)\text{Hcpse})_4(\text{NaClO}_4)_2(\text{NaOH})(\text{CH}_3\text{OH})]_n \cdot [(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_2]_n \cdot [(\text{CH}_4\text{O})_2]_n\}$  **1 mM**, electrodo de carbón en vidrio ( $\phi = 3$  mm) con acetonitrilo conteniendo  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$  0.1 M. Velocidad de escaneo:  $0.1 \text{ V s}^{-1}$   
**a.** Barrido en la dirección positiva. **b.** Barrido en la dirección negativa.

Cuando la dirección de barrido es negativa, no se observan picos. Sin embargo, cuando se inicia un barrido en dirección positiva, se observa un pico ( $E_{p_{Ia}} = 0.61 \text{ V}$ ). Este es atribuido al proceso de oxidación del centro metálico, **figura 8.22 b**. El barrido inverso para esta dirección, presenta tres picos de reducción ( $E_{p_{Ic}} = 0.47 \text{ V}$ ,  $E_{p_{IIc}} = 0.06 \text{ V}$  and  $E_{p_{IIIc}} = -0.6 \text{ V}$ ). El pico **Ic** está relacionado con la reducción de los productos de oxidación de la especie original correspondiente al pico **Ia**. La intensidad en el pico **Ia** es considerablemente más pequeña que en el pico **Ic**; por lo tanto, se sugiere que la reducción para **Ia-Ic** corresponde a la pérdida o transferencia de un electrón, seguida de una reacción química. Posiblemente el resultado del rompimiento o formación de un enlace.<sup>23</sup> Por otro lado, los picos **IIc** y **IIIc**, pueden corresponder a la reducción de alguno de éstos intermediarios producidos por la reacción química. Lo cual es fundamentado en el hecho de que en dirección negativa no es observado este proceso. Adicionalmente, no se observan señales electroquímicas cuando se extiende la ventana de potencial del sistema entre 2.5 V y 2.0 V.

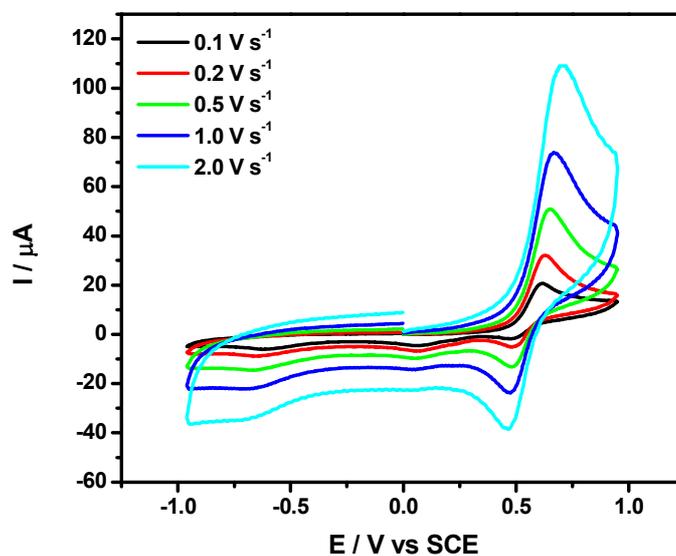


**Figura 8.23.** Comparación de la corriente de oxidación sobre electrodo de carbono en vidrio ( $\phi = 3$  mm) con acetonitrilo, conteniendo  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$  0.1 M a una velocidad de barrido de  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$  para:  
a. Oxidación de ferrocenocarboxaldehido, 1 mM.  
b. Oxidación del compuesto  $\{[\text{Mn}_2(\text{S,S}(-)\text{Hcpse})_4(\text{NaClO}_4)_2(\text{NaOH})(\text{CH}_3\text{OH})]_n \cdot [(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_2]_n \cdot [(\text{CH}_4\text{O})_2]_n\}$ , 1 mM.

Para investigar el número de electrones transferidos durante el proceso de oxidación, se comparó el proceso electroquímico del compuesto **10**, con el sistema conocido de ferrocenocarboxaldehido (Fc-CHO); en el cual sólo hay transferencia de un electrón, **figura 8.23**.

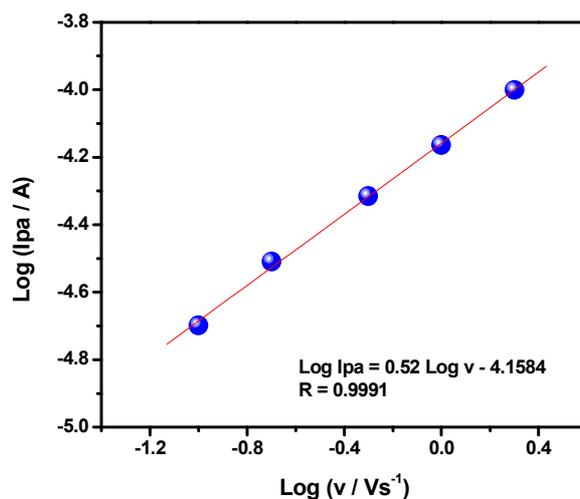
La corriente de oxidación debida al compuesto **10** ( $20.5 \mu\text{A}$ ) es del mismo orden de magnitud que el pico la corriente correspondiente al pico de oxidación para Fc-CHO ( $29.3 \mu\text{A}$ ). Esto implica que el compuesto **10**, transfiere un electrón en el proceso de oxidación. La pequeña diferencia alrededor de  $9 \mu\text{A}$  en la corriente anódica, puede ser debida a la baja difusión del compuesto **10** en este disolvente.

La separación de pico a pico entre **1a** y **1c** ( $\Delta E_p = E_{p_a} - E_{p_c}$ ) es 140 mV, esto puede indicar que el proceso de transferencia del electrón es lento. Con el objeto de corroborar esta idea, se llevó a cabo un análisis del comportamiento electroquímico con respecto a la velocidad de barrido, **figura 8.24**.



**Figura 8.24.** Voltamperograma cíclica a diferentes velocidades de barrido sobre electrodo de carbón en vidrio ( $\phi = 3 \text{ mm}$ ) con acetonitrilo, conteniendo  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$  0.1 M

Antes de llevar a cabo algún análisis mecanístico, es necesario investigar el ambiente de difusión de las especies electroatractivas de disolución o absorción sobre la superficie del electrodo. Por esta razón, la variación de la corriente del pico anódico con respecto a la velocidad de barrido fue graficada ( $\text{Log } I_{pa}/A$  vs  $-\text{Log } v/vs^{-1}$ ), **figura 8.25**.



**Figura 8.25.** Dependencia lineal del pico de la corriente de oxidación ( $I_{pa}$ ) con respecto a la velocidad de barrido ( $v$ ).

La pendiente de esta curva fue 0.52, lo cual indica que la transferencia del electrón está controlada por difusión y por ende no hay especies adsorbidas durante el potencial de barrido.<sup>24</sup> Puede ser observado que la velocidad de barrido incrementa conforme el potencial de oxidación del pico **Ia** se hace más positivo; mientras la reducción del pico **Ic** se desplaza a valores menores. Entonces, a mayor velocidad de barrido, más largo  $\Delta E_p$  en adición a la velocidad de transferencia del electrón lenta. La lentitud del paso en el cual se transfiere un electrón es soportada por la curva ( $\partial E_p / \partial \log v = 0.066$  V). El valor usado en la curva de trabajo<sup>25</sup> ( $\partial E_p / \partial \log v$ ) vs  $\log K_s$ , donde  $K_s$  es la constante de transferencia del electrón heterogénea, presentó un valor para este sistema por debajo de  $10^{-1}$  cm $\cdot$ s $^{-1}$ .

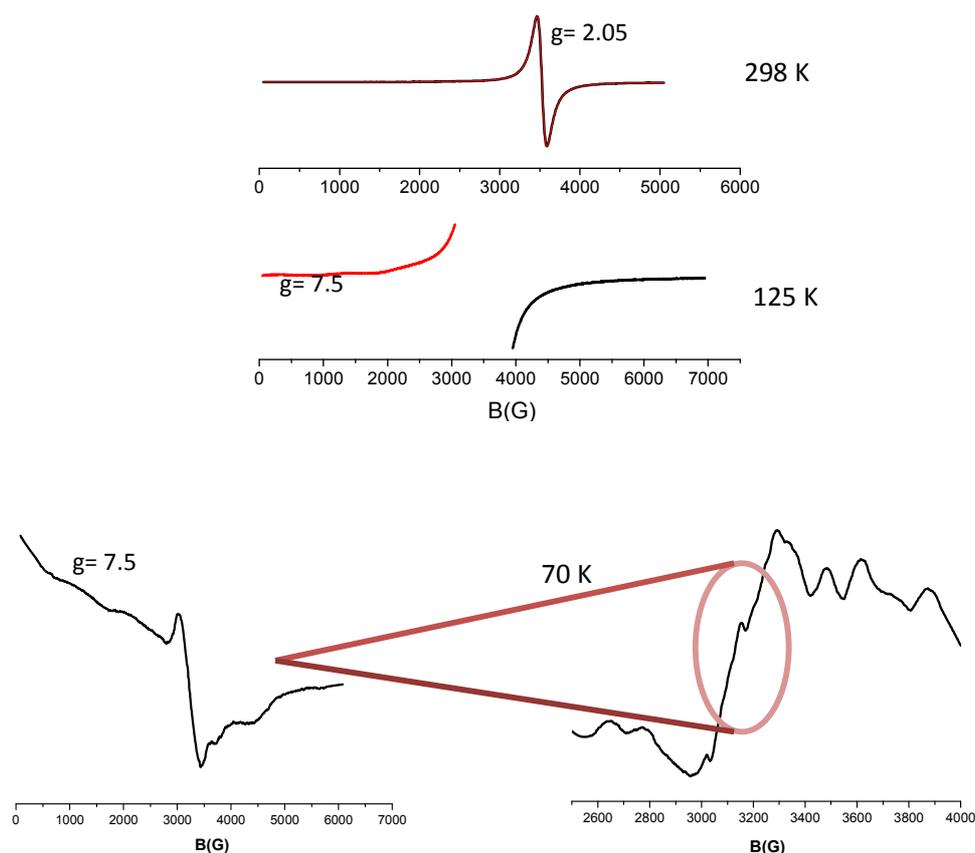
Adicionalmente, el hecho de que la corriente para los picos **IIc** y **IIIc** disminuye con el incremento de la velocidad de barrido, sustenta la idea de que estas señales corresponden a la reducción de intermediarios producidos en la reacción química que sigue a la transferencia de un electrón.

Una característica interesante que puede ser concluida del estudio electroquímico, es el hecho de que el polímero en estado sólido se disocia en disolución. Posiblemente se fragmenta en las unidades diméricas que lo conforman. A su vez como sólo se observa un pico de oxidación se considera que no hay intercambio electrónico entre los dos centros metálicos que conforman la unidad dimérica. El pico de oxidación corresponderá a la oxidación de los metales de  $Mn^{2+}$  a  $Mn^{3+}$  y la reducción de otro grupo en el sistema. El puente que comunica a los dos centros metálicos en la unidad dimérica, está constituido por unidades de perclorato de sodio, las cuales al disociarse, pueden estabilizar dos unidades monoméricas. Cada una de ellas con un centro metálico de  $Mn^{3+}$ , dos moléculas de ligante y una unidad de perclorato de sodio.

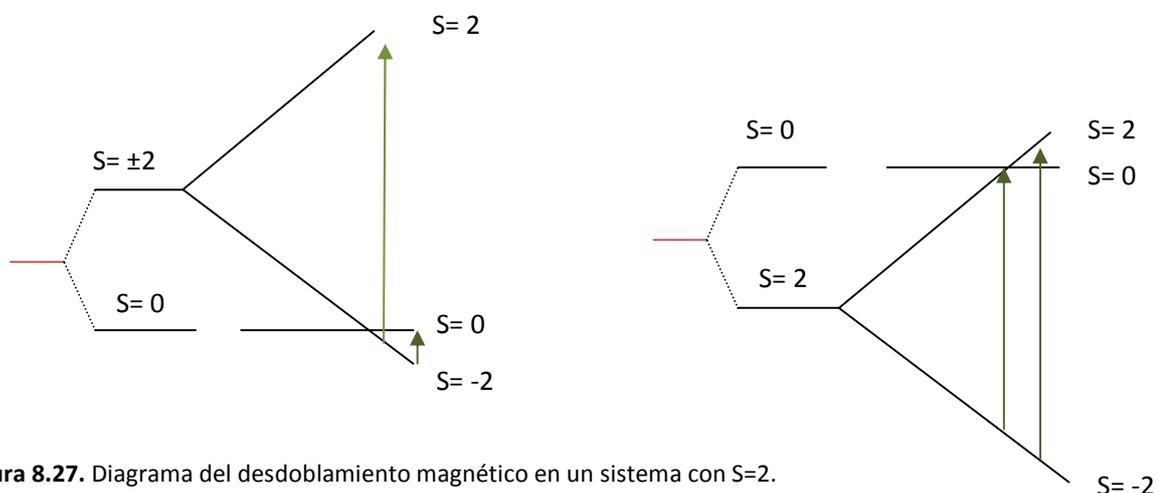
Para comprender la reacción química posterior a la transferencia del electrón, se llevaron a cabo las siguientes mediciones: resonancia paramagnética electrónica en disolución y espectrometría de masas, utilizando como disolvente metanol en ambos casos.

**Resonancia Paramagnética electrónica.**

Para llevar a cabo el análisis por RPE, se disolvió la muestra en metanol a una concentración de 2.04 mM. (En este disolvente es completamente soluble el compuesto). Posteriormente se midió la misma muestra a tres diferentes temperaturas: 298 K, 125 K y 70 K, **figura 8.26**. Se observó que a temperatura ambiente, la señal isotrópica muestra la señal típica de un sistema con un manganeso(II) y un valor de  $g$  cercano a 2.0. Sin embargo, al bajar la temperatura, el sistema muestra un hombro ancho en la región entre 0-3000 G característico de un sistema paramagnético con  $Mn^{3+}$ . Esta señal corresponde a las transiciones entre los niveles  $\pm 2$  no-Kramer y el desdoblamiento a campo cero  $3E^2/D$ , **figura 8.27**.<sup>26</sup> A campo bajo para esta señal ancha el valor de  $g = 7.5$ . La muestra estaba muy concentrada magnéticamente y no se alcanza a apreciar el acoplamiento hiperfino esperado para  $I = 5/2$ .



**Figura 8.26.** Espectro de RPE del compuesto **10** en disolución a diferentes temperaturas.



**Figura 8.27.** Diagrama del desdoblamiento magnético en un sistema con  $S=2$ .

### Espectrometría de masas

Para identificar el fragmento propuesto en disolución, se llevó a cabo espectrometría de masas en fase líquida con la técnica de bombardeo con átomos rápidos (FAB), en modo positivo; **figura 8.28**. Los picos señalizados y tabulados corresponden a las asignaciones moleculares, **tabla 8.13**. Fue encontrado el pico que corresponde al fragmento propuesto en disolución, con una relación  $m/z$  de 575 donde, la unidad dimérica está conformada por: un manganeso(III) con dos ligantes coordinados, y una molécula de perclorato de sodio disociada.

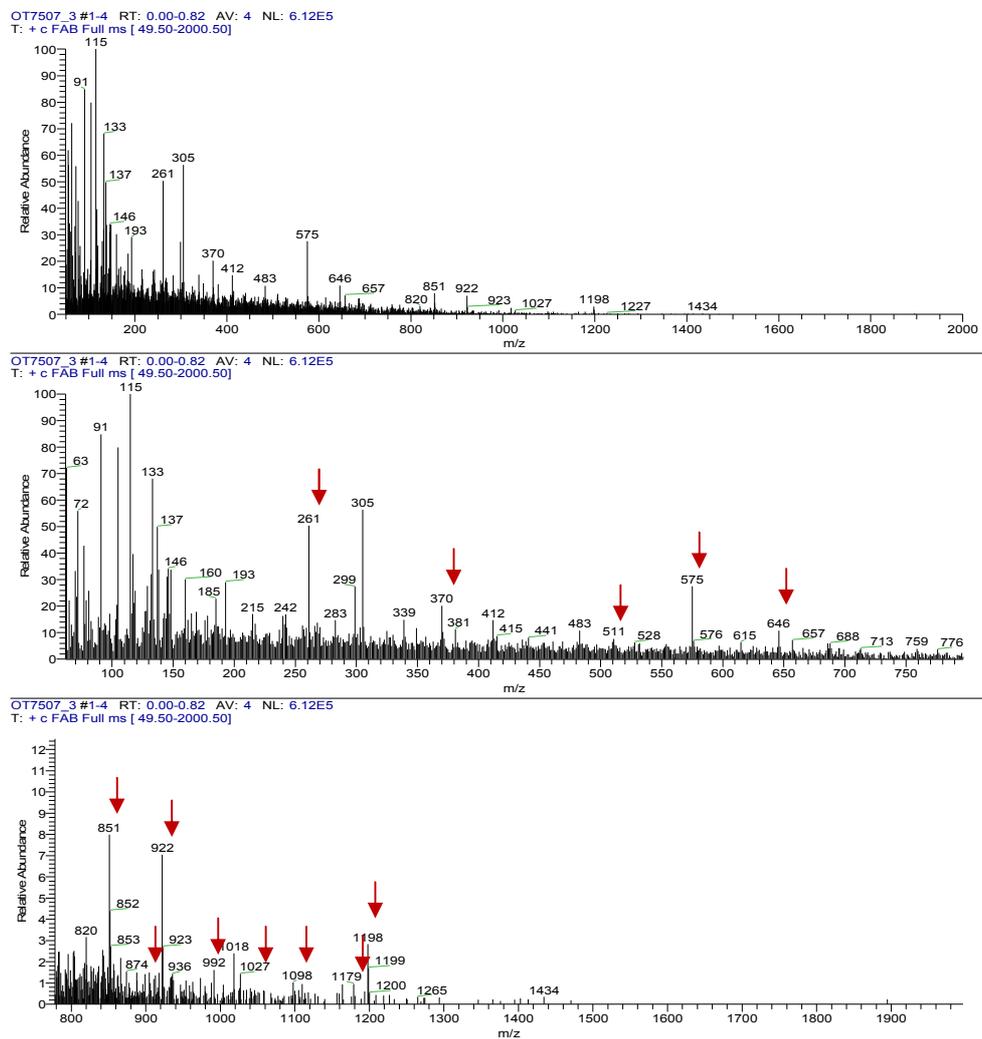


Figura 8.28. Espectro de masas por FAB<sup>+</sup> en metanol para el compuesto 10.

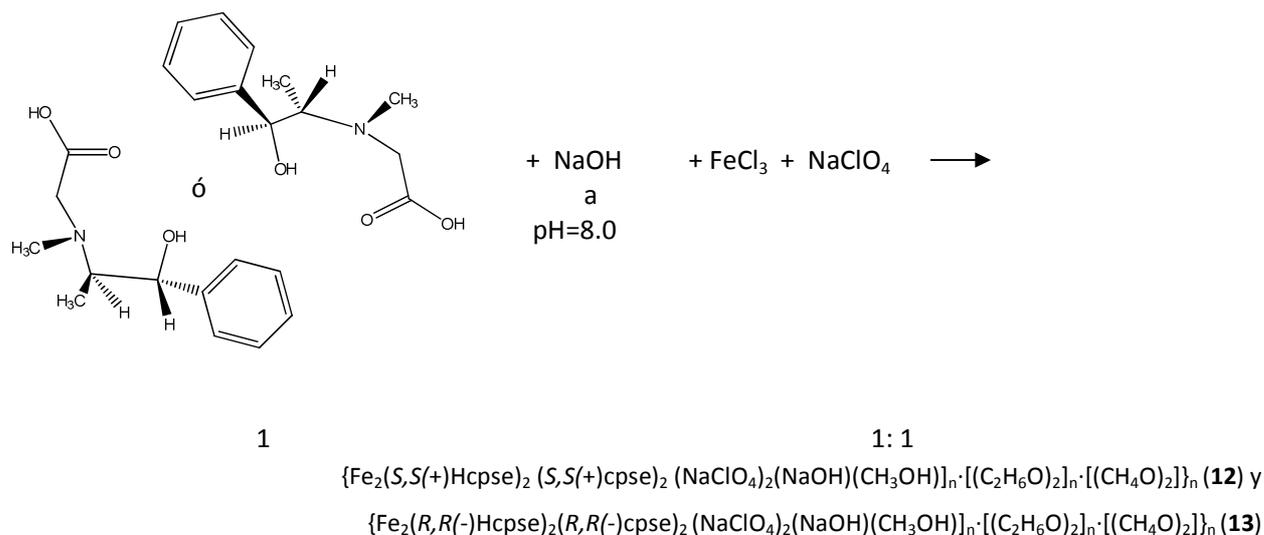
**Tabla 8.13.** Asignación a fragmentos moleculares por FAB<sup>+</sup> para el compuesto **10**.

Pico	Fragmento (m/z)	Estructura
1322	Unidad dimérica 1323.20 No encontrado	(C <sub>48</sub> H <sub>67</sub> Cl <sub>2</sub> Mn <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Na <sub>4</sub> O <sub>22</sub> )
1198	121.94 (ClNaO <sub>4</sub> )	(C <sub>48</sub> H <sub>67</sub> ClMn <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>18</sub> )
1179	149 (ClNa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	(C <sub>48</sub> H <sub>67</sub> ClMn <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>18</sub> )
1098	219(Cl <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )	(C <sub>48</sub> H <sub>67</sub> ClMn <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>14</sub> )
1027	274.9 (Cl <sub>2</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>9</sub> CH <sub>3</sub> )	(C <sub>47</sub> H <sub>64</sub> Mn <sub>2</sub> N <sub>4</sub> NaO <sub>13</sub> )
992	306.92 (Cl <sub>2</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>9</sub> CH <sub>3</sub> )	993.29 (C <sub>46</sub> H <sub>59</sub> Mn <sub>2</sub> N <sub>4</sub> NaO <sub>12</sub> )
922	403 (Cl <sub>2</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>10</sub> C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> )	920.18(C <sub>41</sub> H <sub>56</sub> Mn <sub>2</sub> N <sub>4</sub> NaO <sub>12</sub> )
874	445.19(Cl <sub>2</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>10</sub> C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> )	877.13(C <sub>38</sub> H <sub>39</sub> Mn <sub>2</sub> N <sub>4</sub> NaO <sub>12</sub> )
851	472.06 (Cl <sub>2</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>10</sub> C <sub>10</sub> H <sub>27</sub> )	851.11(C <sub>36</sub> H <sub>39</sub> Mn <sub>2</sub> N <sub>4</sub> NaO <sub>12</sub> )
575	744.87(C <sub>24</sub> H <sub>34</sub> MnN <sub>2</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>15</sub> )	574.13 (C <sub>24</sub> H <sub>33</sub> ClMnN <sub>2</sub> NaO <sub>7</sub> )
511	824.07 (Cl <sub>2</sub> Na <sub>4</sub> O <sub>16</sub> MnN <sub>2</sub> C <sub>25</sub> H <sub>39</sub> )	499.16 (C <sub>24</sub> H <sub>32</sub> MnN <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )
483	839.09 (Cl <sub>2</sub> Na <sub>4</sub> O <sub>15</sub> MnN <sub>2</sub> C <sub>26</sub> H <sub>42</sub> )	484.14 (C <sub>23</sub> H <sub>29</sub> MnN <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )
412	913.13 (Cl <sub>2</sub> Na <sub>4</sub> O <sub>17</sub> MnN <sub>2</sub> C <sub>29</sub> H <sub>48</sub> )	410.10 (C <sub>20</sub> H <sub>23</sub> MnN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )
370	928.15 (Cl <sub>2</sub> Na <sub>4</sub> O <sub>17</sub> MnN <sub>2</sub> C <sub>30</sub> H <sub>51</sub> )	369.06 (C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> MnN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )
115	(C <sub>47</sub> H <sub>63</sub> Cl <sub>2</sub> Mn <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>17</sub> )	(CH <sub>4</sub> NaO <sub>5</sub> )

Después del estudio detallado del compuesto polimérico de manganeso en estado sólido y en disolución, no es posible de acuerdo a las evidencias experimentales que se tienen; sugerir cual es el agente reductor que está oxidando al átomo de manganeso en estado de oxidación 2+ a manganeso 3+. Para posteriores análisis se propone estudiar electroquímicamente al ligante libre para evaluar su tendencia a reducirse.

### 8.3. COMPUESTOS POLIMÉRICOS DE HIERRO(III)

Posterior a la síntesis de sistemas con manganeso(II), el metal que podría presentar características magnéticas y estructurales similares es hierro(III), con configuración  $d^5$ . Por lo tanto, se llevó a cabo el mismo procedimiento de síntesis descrito para manganeso, utilizando la sal metálica de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .



**Esquema 8.4.** Esquema de reacción para compuestos poliméricos de hierro(III).

Los compuestos obtenidos con cada uno de los ligantes por separado, fueron polvos policristalinos de color café. Estos fueron caracterizados por diversas técnicas espectroscópicas y comparados estructuralmente con los compuestos de manganeso(II).

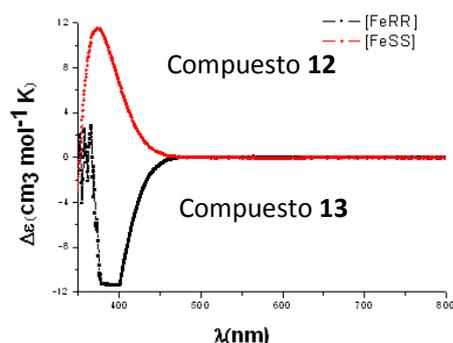
El espectro de IR muestra las bandas características para los grupos carboxilatos coordinados tipo puente, el grupo alcohol presenta una vibración alrededor de  $1083\text{ cm}^{-1}$ , por ende este grupo no ha perdido el protón, sin embargo, la banda está desplazada a mayor energía con respecto al ligante lo que evidencia la coordinación.

**Tabla 8.14.** Espectroscopia IR, asignación de las vibraciones características para los compuestos **12** y **13**.

Tipo de Vibración	$\nu(-OH)_{st}$	$\nu(CH)_{st}$ <i>aromático</i>	$\nu_{as}(-COO^-)_{st}$	$\nu_s(-COO^-)_{st}$	$\Delta\nu$	$\nu(C-OH)_{st}$	M-ClO <sub>4</sub>
Ligante	3063	2988	1633	1384	-----	1041	-----
<b>Compuesto 12</b>	3351	2960	1630	1438	192 (Puente)	1085	$\nu_2(1027)$ $\nu_3(1079)$ $\nu_4(928)$
<b>Compuesto 13</b>	3326	2964	1628	1437	191 (Puente)	1080	$\nu_2(1021)$ $\nu_3(1084)$ $\nu_4(935)$

El espectro electrónico UV-Vis-IR no presenta transiciones electrónicas en la región de d-d lo cual es congruente con una configuración  $3d^5$  para un hierro(III).

En el espectro de DC no se observan transiciones electrónicas  $d \leftarrow d$  en la región entre 400- 800 nm. Esto confirma que el hierro(III) se encuentra en configuración  $d^5$  y espín alto. No hay transiciones electrónicas  $d-d$  permitidas, por la regla del espín en este sistema, lo cual es congruente con el espectro UV- Vis. En la región del UV se observa una transición electrónica que se asigna como transferencia de carga, los dos isómeros las presentan en la misma región. El isómero con la configuración S presenta efecto Cotton positivo y el enantiómero contrario efecto Cotton negativo, **figura 8.29**.

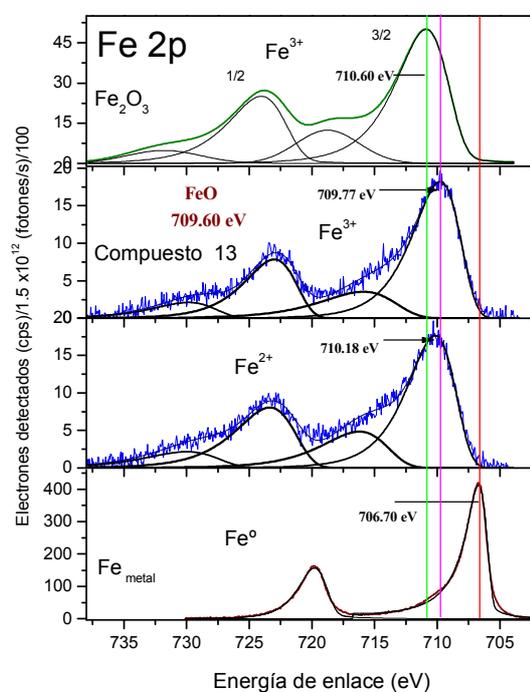


**Figura 8.29.** Espectro de DC para los compuestos poliméricos de hierro(III).

Los sistemas de hierro(III) en configuración de espín alto, son fácilmente observados en EPR. Sin embargo, la interpretación del espectro no es trivial debido al alto número de parámetros que

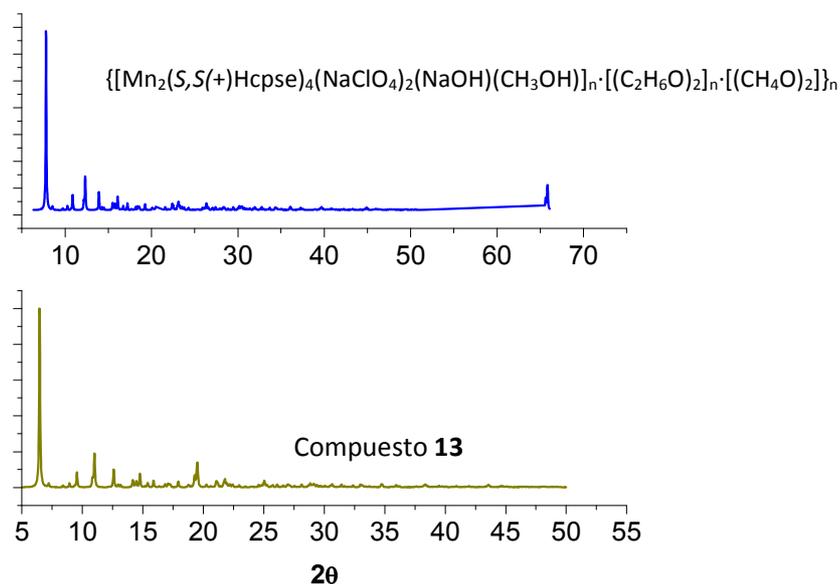
pueden ser determinados. En el estado fundamental  ${}^6S$  con  $S=5/2$ , las transiciones de espín dependen de la interacción por efecto Zeeman y del desdoblamiento a campo cero. Esta última determinada por los parámetros D y E. El efecto de  ${}^{57}\text{Fe}(I=1/2)$  es insignificante debido a la baja abundancia del isótopo. El espectro de EPR para el compuesto **12** a 110 K, consiste en una señal ancha centrada en  $g= 2.40$ . Hay resonancia en  $g= 4.25$ ; la cual es típica de sistemas férricos con configuración de alto espín, en ambientes con simetría rómbica. La gran resonancia alrededor de  $g=2$ , puede deberse a arreglos poliméricos de hierro(III).<sup>27</sup>

Para determinar el estado de oxidación del hierro en estado sólido, se llevaron a cabo medidas de XPS. Se utilizó como patrones de comparación  $\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$  calibrado en el orbital Fe  $2p_{3/2}$  en 710.60 eV y  $\text{Fe}_{(s)}$  con el orbital Fe  $2p_{3/2}$  en 710 eV. El espectro para los dos compuestos sintetizados con los dos enantiómeros presenta el mismo comportamiento y a su vez la envolvente para el orbital Fe  $2p$  es muy similar al patrón  $\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$ , encontrando una energía de enlace para los compuestos alrededor de 709.60 eV. No se observan más contribuciones en el orbital Fe  $2p$ , por lo que se concluye que en estado sólido, por medio de esta técnica de superficie; no se encuentran más estados de oxidación para el átomo de hierro, **figura 8.30**. Esto es congruente con lo observado en estado sólido en EPR.



**Figura 8.31.** Espectro de XPS para el orbital Fe 2p en los compuestos **12** y **13**

Finalmente se llevó a cabo una comparación entre el patrón de difracción de rayos-X en polvo del sistema polimérico de manganeso(II) con el compuesto de hierro(III) **12**. Se encontró que son sistemas cristalinos similares, el patrón presenta varias coincidencias. Se considera entonces que a temperatura ambiente y de acuerdo a la caracterización en estado sólido, hay similitudes entre las dos estructuras la de los sistemas con manganeso(II) y los de hierro(III). En el caso de los compuestos con hierro(III), uno de los grupos alcohol del ligante debe de estar desprotonado para balancear las cargas del hierro(III), **figura 8.32**. El análisis elemental se ajusta a la fórmula mínima propuesta para los compuestos poliméricos de hierro(III).



**Figura 8.32.** Patrón de difracción de rayos-X en polvo para los compuestos poliméricos con hierro(III) y manganeso(II).

El análisis elemental se muestra en la **tabla 8.15**.

**Tabla 8.15.** Análisis elemental para los compuestos **12** y **13**.

Calculado/ Encontrado

Compuesto	C	H	N
$\{[\text{Fe}_2(\text{S,S}(+)\text{Hcpse})_2$ $\text{S,S}(+)\text{cpse})_2(\text{NaClO}_4)_2(\text{NaOH})(\text{CH}_3\text{OH})\}_n \cdot [(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_2]_n \cdot [(\text{CH}_4\text{O})_2]_n$ Compuesto <b>12</b>	32.5/33.1	5.12/5.11	2.95/3.05
$\{[\text{Fe}_2(\text{R,R}(-)\text{Hcpse})_2$ $\text{R,R}(\text{cpse})_2\text{cpse})_2(\text{NaClO}_4)_2(\text{NaOH})(\text{CH}_3\text{OH})\}_n \cdot [(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_2]_n \cdot [(\text{CH}_4\text{O})_2]_n$ Compuesto <b>13</b>	33.4/33.1	5.28/5.12	3.03/3.05

## REFERENCIAS

1. J. Rivas. "Química de coordinación". Ediciones Omega S.A. **2000**, 425.
2. A.Z. El-Sanbati, A.A. El-Bindary, R.M. Ahmed. *Spectrochim. Acta A.* 58, **2002**, 333.
3. A.Z. El-Sanbati, A.S. Al-Shiri, A.A. El-Bindary. *Journal of Inorganic and organometallic polymers.* 13, **2003**, 99.
4. G. F. Pryce. *J. Phys. Chem.* 79, **1966**, 549.
5. S.S. Batsanov. *Inorg. Mater.* 37, **2001**, 1031.
6. G. Christou, D. Gatteschi, D. N. Hendrickson, R. Sessoli, *MRS Bull.* 25, **2000**, 66.
7. R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. Novak. *Nature.* 36, **1993**, 141.
8. S. Hill, S. Datta, J. Liu, R. Inglis, C. Milios, P.L. Feng, J. J. Henderson, E. Barco, E.K. Bechin, D. Hendrikson. *Dalton Trans.* 39, **2010**, 4693.
9. G. Fernández, M. Corbella, J. Mahía, M.A. Maestro. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2502.
10. M. McCann, M.T. Casey, M. Devereux, M. Curran, G. Ferguson. *Polyhedron.* 16, **1997**, 2547.
11. V. Gómez, M. Corbella. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4471.
12. C. Janiak. *Dalton Trans.* **2003**, 2781.
13. K. Fegy, D. Luneau, T. Ohm, C. Paulsen, P. Rey. *Angew. Chem. Int.* 37, **1998**, 1270.
14. K. Fegy, D. Luneau, E. Belurizky, M. Novac, J.L. Tholence, C. Paulse, T. Ohm, P. Rey. *Inorg. Chem.* 37, **1998**, 4524.
15. G.L.J.A. Rikken, E. Raupach, *Nature.* 390, **1997**, 493.
16. B. J. Hathaway, A.E. Underhill. *J. Chem. Soc.* 3091, **1962**.
17. A. Wickenden, R. A. Krause. *Inorg. Chem.* 4, **1968**, 404.
18. M. Kantcheva, M.U. Kucukkal, S.Suzer. *J. Mol. Struct.* 19, **1999**, 482.
19. H. Jenkins, M. F. Chung. *Surface Science.* 22, **1977**, 479.
20. M. Dudev, J. Wang, T. Duvev, C. Lim. *J. Phys. Chem.* 104, **2007**, 9260.
21. T. Steiner. *Angew. Chem. Int. Ed.* 41, **2002**, 41.
22. K. Nakanishi. "Circular Dichroic Spectroscopy (Exciton coupling in organic stereochemistry)" University Science Books. **1983**.
23. J-M.Savéant. "Elements of Molecular and Biomolecular Electrochemistry" Wiley-Interscience, New Jersey, **2006**.
24. A.J. Bard, L.R. Faulkner. "Electrochemical Methods". 2<sup>nd</sup> Ed., John Wiley & Sons, USA, **2001**.

- 
25. M. Galicia, M.A. González-Fuentes, D.P. Valencia, F.J. González. *J. Electroanal. Chem.* 672, **2012**, 28.
26. S. L. Dexheimer, J.W. Gohdes, M. K. Chan, K.S. Hagen, W.H. Armstrong, M.P. Klein. *J. Am. Chem. Soc.* 111, **1989**, 8923.
27. S. Aime, B. Bergamasco, D. Biglino, G. Digilio, M. Fasano, E. Giamello, L. Lopiano. *Biophysica Acta.* 49, **1997**, 1361.

## ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 9. PROPIEDADES ÓPTICAS Y MAGNÉTICAS

#### 9.1. CARACTERIZACIÓN ÓPTICA UTILIZANDO LAS TÉCNICAS DE DICROÍSMO CIRCULAR (DC) Y DICROÍSMO CIRCULAR MAGNÉTICO (DCM)

Estas medidas se llevaron a cabo en disolución, utilizando metanol como disolvente, a temperatura ambiente y con atmósfera de  $N_2$ . La señal de DCM ( $cm^{-1} mol^{-1} L$ ), que corresponde a la sustracción del espectro de DC y DCM, muestra aumentos en la absorción en el siguiente orden descendente: para los compuestos poliméricos manganeso(II) > cobre(II), para los trinucleares cobalto > cobre(II), **tabla 9.1**. Esto se debe a que con la técnica espectrofotométrica de MCD, se mide la diferencia de absorción derecha e izquierda cuando se induce un campo magnético paralelo a la dirección de propagación. Dependiendo del carácter paramagnético de los compuestos, el efecto será considerable. Es mayor para los sistemas con un estado de espín total mayor. Es importante hacer una consideración de estas propiedades por separado ya que, el coeficiente de anisotropía en medidas de dicroísmo magneto-quiral, depende de estas dos contribuciones:

$$g_{MCA} = g_{NCD} \cdot g_{MCD}$$

Tabla 9.1 Caracterización óptica por CD y DCM.

Compuestos de coordinación	Bandas	$\lambda$ (nm)	Transiciones electrónicas	CD $\Delta\epsilon$ (cm <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> L)	MCD $\Delta\epsilon$ (cm <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> L)
<b>Trinucleares</b>					
[Cu <sub>3</sub> (S,S(+))cpse) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	I	~701	$\nu_{1=2} B_{1g} \leftarrow E_g$	+2.57	+0.14
	II	~587	*****	-0.17	-----
	III	~525	*****	+0.11	-----
[Cu <sub>3</sub> (R,R(-))cpse) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	I			-2.25	
	II			+0.14	
	III			-0.15	
[Cu <sub>3</sub> (S,S(+))cpse) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> [Cu <sub>3</sub> (R,R(-))cpse) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ·17H <sub>2</sub> O (3)	No se observan transiciones electrónicas d-d				
[Co <sub>3</sub> (S,S(+))cpse) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	I	~458	$\nu_{5=4} E''(F) \leftarrow {}^2A_2'(F)$	+2.29	-----
	II	~578	$\nu_{4=4} E'(F) \leftarrow {}^4A_2'(F)$	-4.62	-----
	II	~666	$\nu_{3=4} E'(F) \leftarrow {}^4A_2'(F)$	+1.13	+0.36
[Co <sub>3</sub> (R,R(-))cpse) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O (4)	I			-2.24	-----
	II			+2.32	-----
	III			-1.10	+0.36
<b>Compuestos poliméricos</b>					
{Mn <sub>2</sub> (S,S(+))Hcpse) <sub>4</sub> (NaClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (NaOH)(CH <sub>3</sub> OH)] <sub>n</sub> · [(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> ·[(CH <sub>4</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (10)	I	~420	*****	+3.7	-----
	II	~459		-3.34	-0.31
	III	~580		+0.64	+0.36
{Mn <sub>2</sub> (R,R(-))Hcpse) <sub>4</sub> (NaClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (NaOH)(CH <sub>3</sub> OH)] <sub>n</sub> ·[(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> · [(CH <sub>4</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (11)	I			-3.21	
	II			+2.15	
	III			-0.69	
{[Cu(S,S(+))cpse)Cl(H <sub>2</sub> O)]·2H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> (5)	I	~752	$\nu_{1=2} T_{2g} \leftarrow {}^2E_g$	+1.3	+0.14
		~745		+1.2	
{[Cu(R,R(-))cpse)H <sub>2</sub> O Cl]·2H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> (6)					
{[Cu(S,S(+))cpse)Br]·2H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> (7)	I	~736		+1.1	+0.14
{[Cu(R,R(-))cpse)Br]·2H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> (8)		~727		+1.2	

Si se analiza la tendencia en DCM, hay un efecto del campo magnético superior en sistemas en los cuales hay mayor número de electrones desapareados. Primero manganeso(II), luego cobalto(II) y posteriormente cobre(II); independiente de si son sistemas poliméricos o trinucleares. Esto es congruente en el caso de cobre(II), ya que en el sistema trinuclear hay interacciones considerables entre centros metálicos, los espines electrónicos de los átomos de cobre(II) empiezan a acoplarse, dejando como momento total de espín  $\frac{1}{2}$ ; de forma similar a lo que sucede con los compuestos poliméricos en 1D de cobre(II).

Entre parejas de enantiómeros no se observan diferencias significativas en el efecto Cotton positivo y negativo dependiendo del enantiómero en general. Sin embargo, para el compuesto trinuclear de cobalto(II) que se encuentra señalado; no todas las bandas son afectadas en DC y DCM de la misma forma. Hay una diferencia significativa en las intensidades de la banda II. Como se analizó en el capítulo de propiedades electrónicas, es posible que la orientación espacial afecte propiedades como la transferencia de carga M-L y esto sea evidente en la intensidad de las transiciones electrónicas.

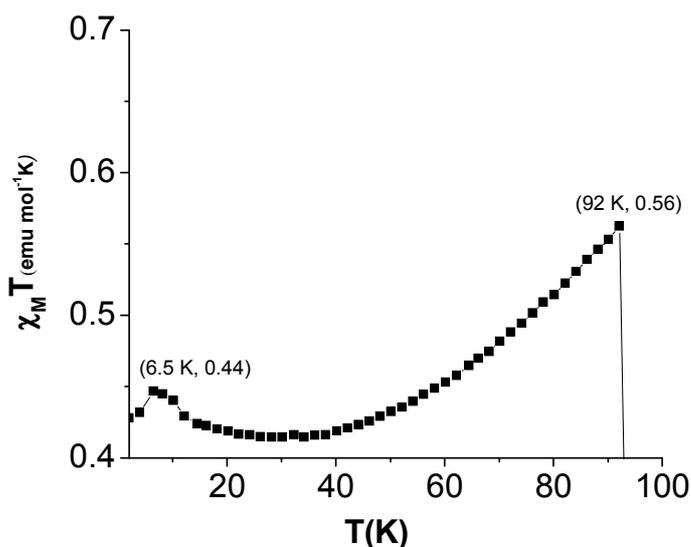
No se esperan cambios significativos entre enantiómeros, al variar la susceptibilidad magnética con respecto a la temperatura. La caracterización magnética que se dará a continuación sólo se llevará a cabo para un enantiómero en cada caso.

## 9.2. CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA

**SISTEMA TRINUCLEAR DE COBRE(II) CON LA MEZCLA RACÉMICA**  
 $[\text{Cu}_3(\text{S,S}(+)cpse)_3(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Cu}_3(\text{R,R}(-)cpse)_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 17\text{H}_2\text{O}$  (**3**)

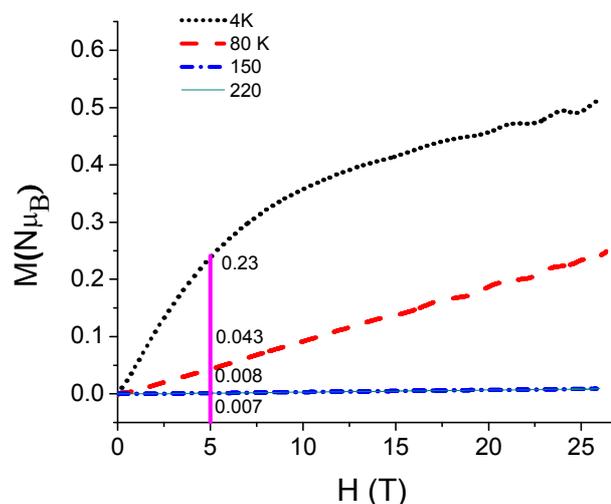
El compuesto trinuclear de cobre(II) obtenido a partir de la mezcla racémica de los respectivos compuestos mononucleares, presentó propiedades magnéticas muy diferentes a sus respectivos enantiómeros antiferromagnéticos puros. La curva de  $\chi_M T$  vs. T(K) para el compuesto **3** muestra un comportamiento típico de un acoplamiento antiferromagnético entre T= 92 K a T= 30K, con un mínimo alrededor de 30 K,  $\chi_M T = 0.48 \text{ emol}^{-1} \text{ K}$ . Posteriormente hay un incremento abrupto conforme disminuye la temperatura alcanzando un valor máximo de  $\chi_M T = 0.44 \text{ emol}^{-1} \text{ K}$  a T=6.5 K. La disminución de  $\chi_M T$  a T=6.5 K se debe a efectos de saturación. Por encima de T= 92 K se observa un fuerte acoplamiento antiferromagnético a

T= 298 K. Es sugerido una mezcla de estados energéticos debido a las interacciones entre Cu1- Cu2- Cu3 relacionado con la activación térmica. Hay tres posibilidades de los estados correspondientes: un cuartete  $|3/2,1\rangle$  y dos dobletes,  $|1/2,1\rangle$ . Para el intervalo entre 92 K  $<T < 92$  K se considera un estado:  $|1/2,1\rangle$  y a 92 K  $|3/2,1\rangle$ , **figura 9.1**.



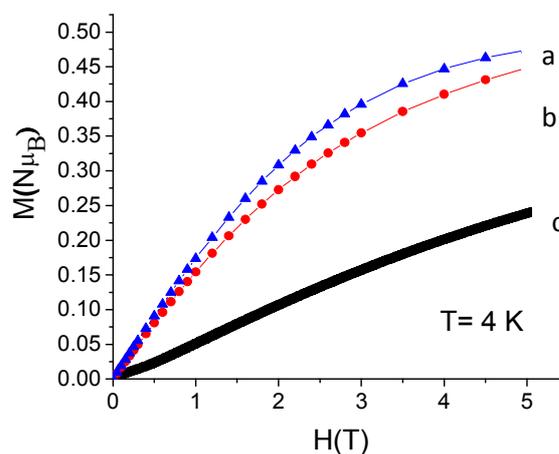
**Figura 9.1.** Curva de susceptibilidad magnética a temperatura variable para el compuesto 3.

La curva de dependencia de la magnetización  $M(N\mu_B)$  con respecto al campo aplicado  $H(T)$ , colectada a diferentes temperaturas para el compuesto 3 se muestra en la **figura 9.2**. La magnetización disminuye a medida que baja la temperatura, no presenta un comportamiento típico de Curie- Weiss. Hasta 220 K, la magnetización es pequeña, aun cuando se está aplicando un campo magnético externo de 25 T.



**Figura 9.2.** Magnetización a campo variable para el compuesto **3**.

Con la finalidad de comparar en las mismas condiciones con los respectivos compuestos trinucleares enantioméricamente puros; se llevó a cabo la curva de variación de la magnetización con respecto a campos externos entre 1- 5 T, para los tres compuestos trinucleares **(a)**  $[\text{Cu}_3(\text{S,S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ; **(b)**  $[\text{Cu}_3(\text{R,R}(-)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  y **(c)**  $[\text{Cu}_3(\text{S,S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Cu}_3(\text{R,R}(-)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 17\text{H}_2\text{O}$  (**3**) a 4 K, **figura 9.3**.



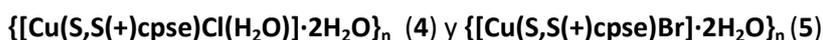
**Figura 9.3.** Curva de magnetización a campo variable para los tres sistemas trinucleares

Es evidente que el acoplamiento antiferromagnético a esta temperatura es muchísimo más grande para el compuesto obtenido con la mezcla racémica que para los obtenidos con los compuestos enantioméricamente puros.

Una posible explicación a esta diferencia radica en la cantidad de moléculas de agua presentes en la celda cristalina en el compuesto obtenido con la mezcla racémica; es el doble que sus respectivos enantiómeros puros. Así mismo, de acuerdo a la discusión estructural realizada en el capítulo 7; si hay diferencias significativas estructurales. El compuesto  $[\text{Cu}_3(\text{S,S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Cu}_3(\text{R,R}(-)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 17\text{H}_2\text{O}$  (**3**), presenta interacciones intermoleculares con mayor direccionalidad, tiene dos unidades de cada isómero en la red cristalina y cada unidad isomérica tiene su propio arreglo de moléculas de agua.

Sabroy en 2011,<sup>1</sup> estudio el efecto del número de moléculas de agua sobre el comportamiento de  $\{\text{Ni}(\text{en})_2\}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2\cdot \text{XH}_2\text{O}$ . Encontró que la cantidad de agua fuera de la esfera de coordinación influye significativamente en la transición metamagnética de ferro-antiferro-paramagnetismo; afectando directamente la  $T_{\text{Neel}}$ . En este caso asocian este comportamiento con la aplicación directa de esponjas moleculares magnéticas que cambian con el proceso de deshidratación/hidratación. En nuestro caso, es importante ya que las moléculas de agua forman dos arreglos heptadiméricos inusuales, sumado al gran interés que representa la estabilización de sistemas polinucleares de moléculas en el contexto del disolvente en el cual se ha desarrollado la vida.

### 9.3. SISTEMAS POLIMÉRICOS CON COBRE(II)



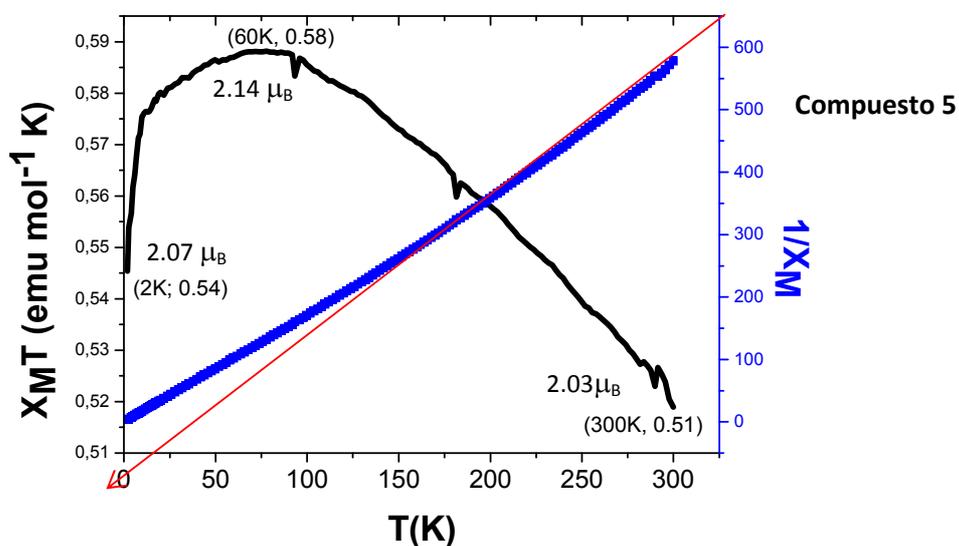
Se observa en estos resultados que los sistemas poliméricos de cobre(II) presentan propiedades metamagnéticas interesantes. En ambos casos hay dependencia de los estados magnéticos de acuerdo a la competencia con la activación térmica. Muestran una transición de fase de ferromagnético-antiferromagnético por debajo de  $T= 60$  K. La susceptibilidad molar  $\chi_M$  es medida entre 2- 300 K, a un campo de 5000 Oe. Para el compuesto **5** el valor de  $\mu_{\text{ef}}= 2.03$  MB a  $T= 300$  K, es ligeramente más grande que el valor esperado para un ion  $\text{Cu}(\text{II})$  ( $g=2.0$ ,  $\mu_{\text{ef}}=1.73$ ). De 300 K- 60 K, el valor  $\mu_{\text{ef}}$  incrementa a  $\mu_{\text{ef}}= 2.14$  MB, un perfil típico de un sistema ferromagnético. Posteriormente, entre  $T= 60$  K- 2K, el valor de  $\mu_{\text{ef}}$  desciende a  $\mu_{\text{ef}}=2.07$  MB, lo cual establece interacciones intermoleculares que favorecen acoplamientos antiferromagnéticos a baja temperatura.

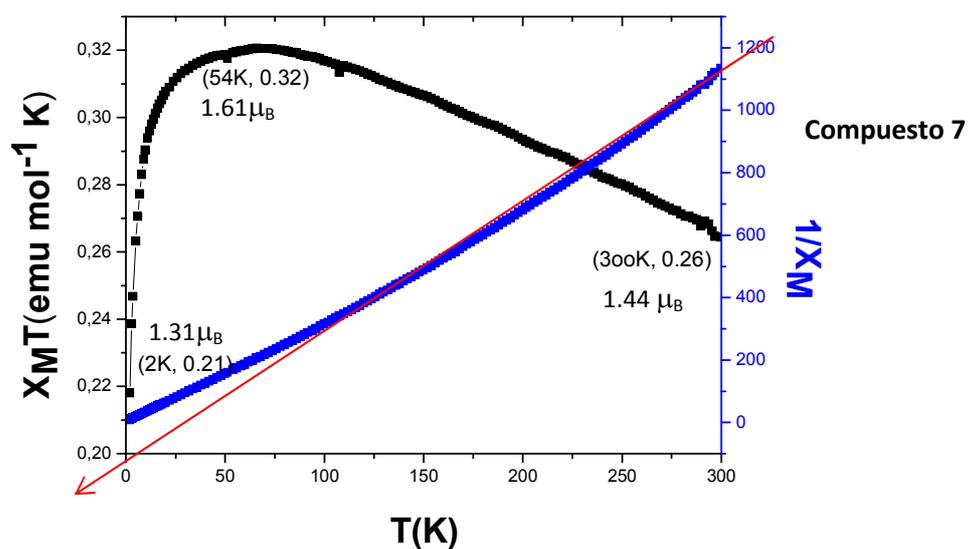
De acuerdo al modelo propuesto por O. Kahn para sistemas poliméricos con  $S = \frac{1}{2}$  y actualizado por Y. Q. Xu considerando interacciones intermoleculares, se puede plantear un ajuste teórico, con base en los datos experimentales del siguiente tipo:

$$\chi_M = \frac{Ng^2 B^2}{4K(T - \theta)} \left[ \frac{(1 + 5.79999X + 16.902653X^2 + 29.378685X^3 + 29.832959X^4 + 14.036918X^5)}{(1 + 2.79999X + 7.008678X^2 + 8.653864X^3 + 4.5443114X^4)} \right]^{2/3}$$

Donde,  $X = J/2KT$ ,  $N$  (Número de avogadro),  $\beta$  (Magentón de Bohr), y  $K$  (constante de Boltzman).

El valor de  $\theta$ , fue determinado a partir de los datos del ajuste Curie- Weeis con  $1/\chi_M$  Vs  $T$ , para cada caso. Para  $\{[\text{Cu}(\text{S},\text{S}(+)\text{cpse})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**5**) es mayor la interacción ferromagnética que para  $\{[\text{Cu}(\text{S},\text{S}(+)\text{cpse})\text{Br}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**7**),  $\theta = 20.79$  para el compuesto **5** y  $\theta = 18.95$  para el compuesto **7**, entre 300 K y 60 K. **figura 9.4**.





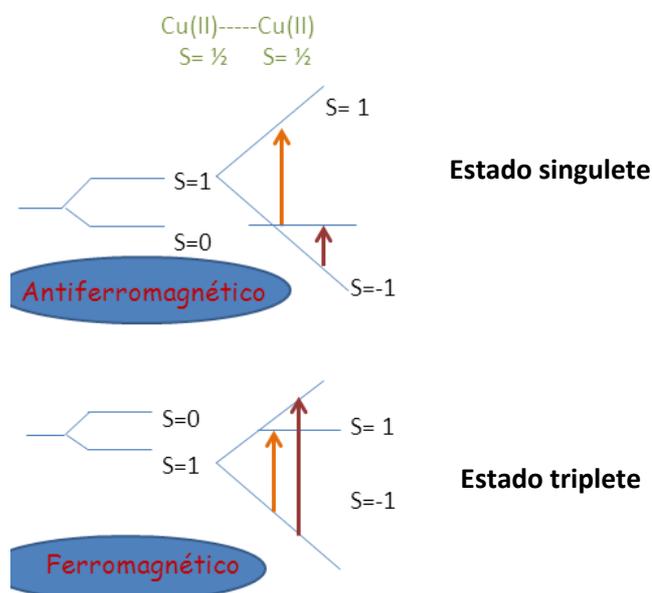
**Figura 9.4.** Curva de susceptibilidad magnética a temperatura variable para los compuestos poliméricos **5** y **7**

El ajuste al modelo propuesto para los dos sistemas corresponde a los siguientes parámetros:

Para  $\{[\text{Cu}(\text{S},\text{S}(+)\text{cpse})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**5**)  $g= 2.38$ ,  $J= 4.46 \text{ cm}^{-1}$  y para  $\{[\text{Cu}(\text{S},\text{S}(+)\text{cpse})\text{Br}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**7**)  $g= 2.18$ ,  $J= 2.26 \text{ cm}^{-1}$ .

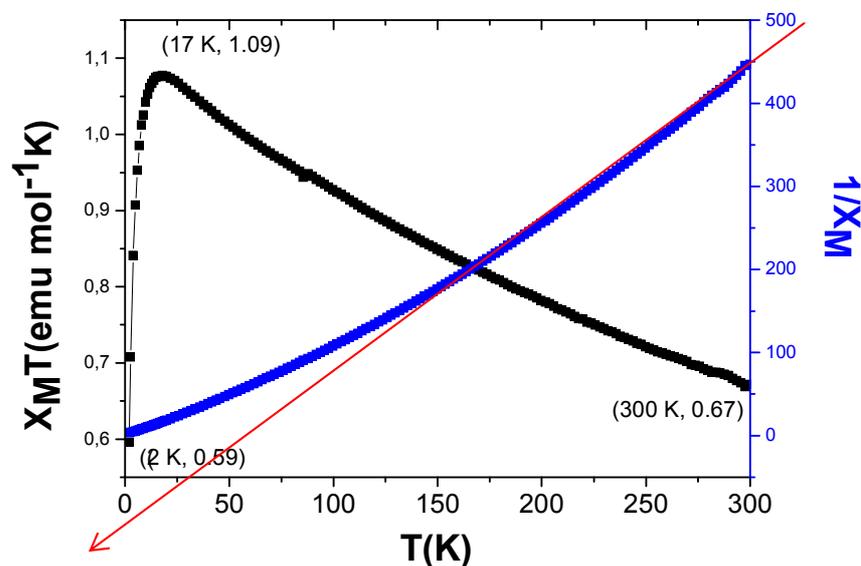
$\{\text{K}_2[\text{Cu}_2(\text{S},\text{S}(+)\text{cpse})_2(\text{SCN})_2]\}_n$  (**9**)

La curva  $\chi_M T$  vs.  $T(\text{K})$  muestra el comportamiento típico de un sistema ferromagnético con una estabilización de un estado triplete, **esquema 9.1**.



**Esquema 9.1.** Estados electrónicos para un sistema dinuclear con  $S=1/2$ .

$\chi_M T$  vs  $T(K)$ , involucra un incremento en  $\chi_M T$  a medida que baja la temperatura. Alrededor de 17 K hay un cambio brusco en la pendiente ( $<17K$ ). A bajas temperaturas se observan interacciones intermoleculares de carácter antiferromagnético. Este sistema fue ajustado al modelo teórico antes mencionado para los otros compuestos poliméricos con cobre(II). Sin embargo, estructuralmente hay una diferencia entre estos compuestos y radica en que la unidad monomérica de este polímero es un compuesto dinuclear de cobre(II). Por ende los parámetros son  $g= 2.37$  con  $J= 90.36 \text{ cm}^{-1}$ . Estos valores efectivamente corresponden a un acoplamiento ferromagnético que se encuentra entre los valores esperados para un ligante con un oxígeno tipo puente. Así mismo el valor  $g$ , es considerablemente alto para un cobre(II) con un electrón desapareado, pero se ajusta a la interacción entre los dos centros de cobre que forma la unidad dinuclear monomérica, **figura 9.5**.



**Figura 9.5.** Curva de susceptibilidad magnética a temperatura variable para el compuesto polimérico 9

Para analizar como se estabilizan diferentes estados antes y después de 17 K se midieron a diferentes temperaturas los espectros de resonancia paramagnética electrónica. Se observa como a temperatura ambiente las transiciones corresponden con un sistema trinuclear con  $S_T=1$  y a bajas temperaturas señal de no-Kramer, estado singulete con  $S_T=0$ , **figura 9.6.**

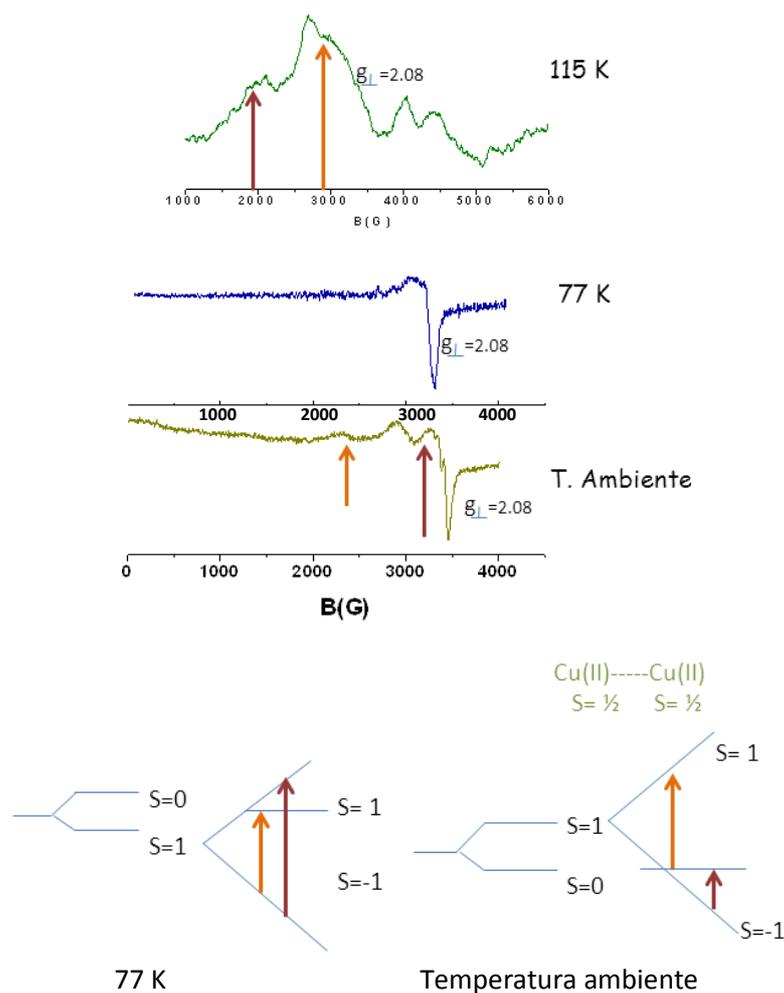
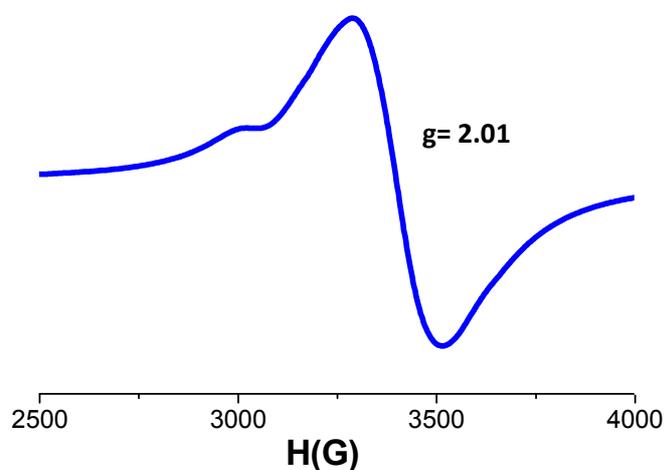


Figura 9.6. Espectro de EPR a diferentes temperaturas para el compuesto 9

#### 9.4. SISTEMAS POLIMÉRICOS CON MANGANESO(II)

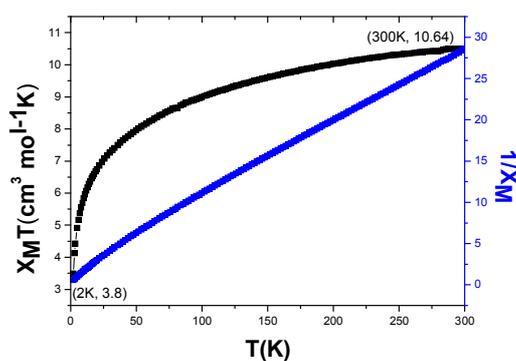


Para el espín nuclear de manganeso(II) =  $5/2$ , se esperan  $2I+1 = 2(5/2)+1 = 6$  señales. Como la unidad dimérica presenta dos átomos de manganeso es de esperarse en EPR una banda ancha debida a la contribución de estos factores. Así mismo, el acoplamiento espín-espín es considerable dado que la señal observada es muy ancha. Se puede observar en los espectros de EPR que hay simetría en el ambiente electrónico alrededor del átomo de manganeso(II). El espectro se considera axial  $g_{\perp} > g_{\parallel}$ , figura 9.7.



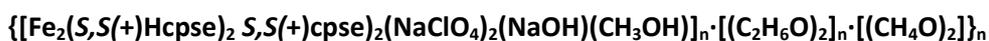
**Figura 9.7.** Espectro de EPR a T= 293 K para el compuesto polimérico de manganeso(II)

La de susceptibilidad magnética a temperatura ambiente muestra un gran acoplamiento antiferromagnético a medida que baja la temperatura. El valor de  $\chi_M T$  a T=300 K es  $10.64 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , el cual se ajusta a un sistema dinuclear de manganeso (II) con cinco electrones desapareados para cada átomo de manganeso(II). El valor a T= 2 K es  $3.8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , evidenciando la estabilización de un estado singulete a bajas temperaturas, **figura 9.8**.

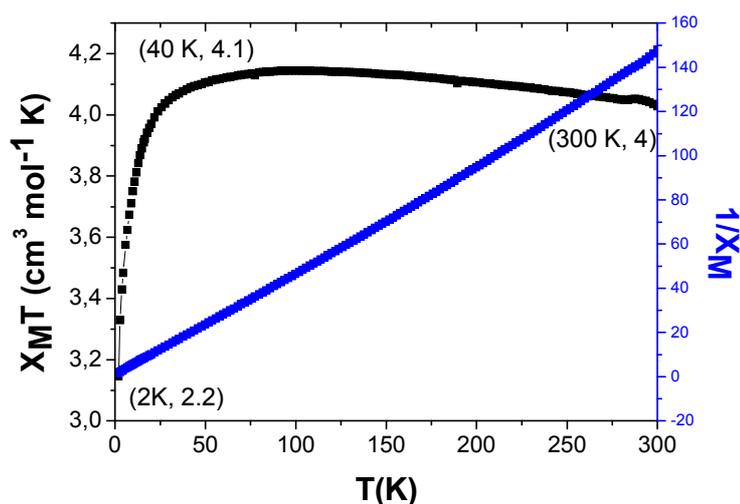


**Figura 9.8.** Curva de susceptibilidad magnética a temperatura variable para el compuesto **10**

## 9.5. COMPUESTOS POLIMÉRICOS CON HIERRO(III)



Los valores de  $g=2.40$  y  $g=4.2$  son asociados a sistemas con este tipo de configuración. La dependencia de la susceptibilidad molar con respecto de la temperatura, es media a un campo de 5000 Oe en un valor intermedio entre 2-300 K, **figura 9.9**. A temperatura ambiente el valor de  $\chi_{\text{M}}T$  es de  $4.01 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , es más bajo del esperado  $4.3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  para un sistema con hierro(III) y  $S=5/2$ . Se sugiere que hay grandes interacciones antiferromagnéticas a esta temperatura. El ajuste a la ley de Curie- Weiss entre 40- 300 K tiene un valor  $\theta = -4.94 \text{ K}$ . Dicho valor negativo sugiere que las interacciones en el polímero son tipo antiferromagnético débil.<sup>2</sup>



**Figura 9.9.** Curva de susceptibilidad magnética a temperatura variable para el compuesto **13**.

## REFERENCIAS

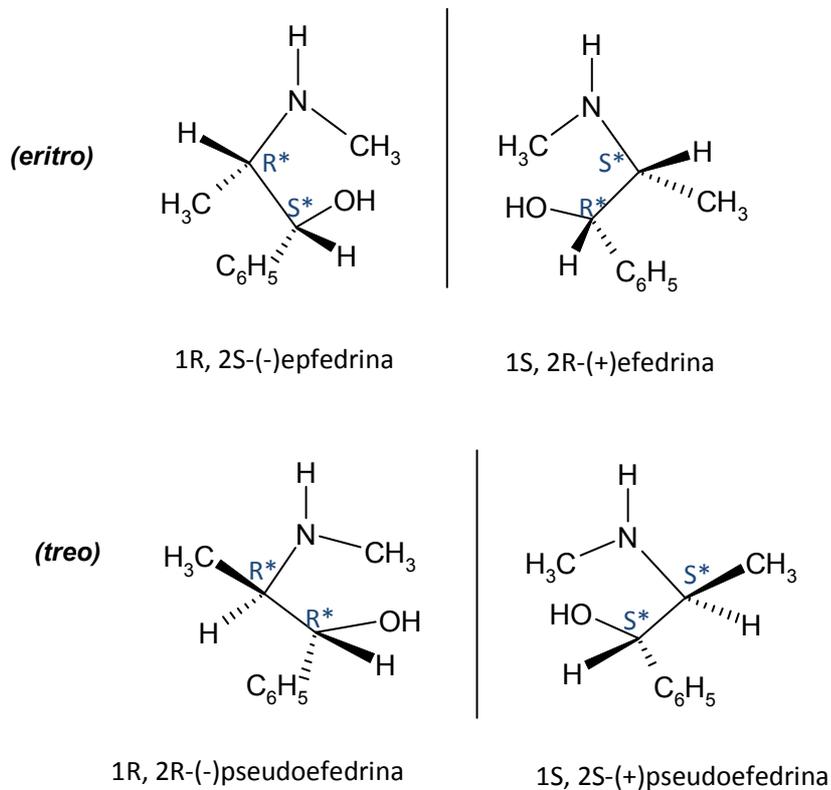
1. R. Herchel, J. Tucek, Z. Trávníček, D. Petridis, R. Zboril. *Inorg. Chem.* 50, **2011**, 9153.
2. K. J. Ciuffi, H. C. Sacco, J. B. Yalim, C. Monso, O.A. Serra, O. Nascimento, E. Vidoto, Y. Langmoto. *Journal of Non-crystalline solids.* 247, **1999**, 146.

## 10. ESTUDIO ELECTRÓNICO ENTRE ENANTIÓMEROS Y DIASTEREISÓMEROS (LIGANTES Y COMPUESTOS DE COORDINACIÓN)

### 10.1. GENERALIDADES

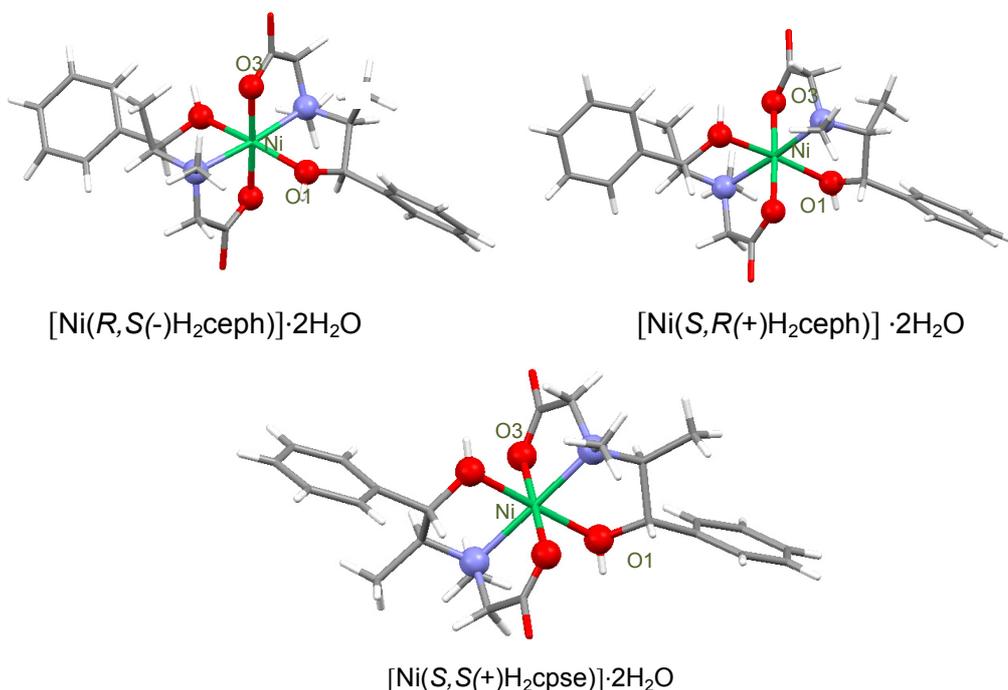
En este capítulo, se presentan los resultados del estudio electrónico de los ligantes derivados de aminoalcoholes, así como de sus respectivos compuestos de coordinación con níquel(II). El interés en realizar una comparación entre sistemas diastereoisómeros y enantioméros, radica en las posibles diferencias electrónicas que pueden derivarse de la orientación espacial en sistemas isoméricos. Se esperan pequeñas diferencias enmarcadas dentro del error experimental y el derivado de la aproximación teórica, entre ligantes enantioméricos.<sup>1,2,3</sup> En este caso el ligante se encuentra de forma libre y el objetivo será determinar la reactividad en sistemas con conformaciones *eritro* y *treo*. Para los compuestos de coordinación, en donde el ligante se encuentra con una estructura más rígida derivada de la coordinación al centro metálico, será analizada la influencia de la conformación espacial sobre propiedades como la transferencia de carga y los orbitales moleculares que participan en el enlace. En este orden de ideas, se compararon los espectros de la banda de valencia obtenidos a partir de cálculos teóricos utilizando DFT con el funcional híbrido B3LYP/6-31+G(d,p) y experimentalmente con el espectro obtenido a partir de espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS).<sup>4,5,6</sup>

La efedrina y pseudoefedrina son compuestos diastereoisómeros que presentan dos carbonos quirales y por ende dos parejas de enantiomeros. La posición de los hidrógenos enlazados a cada átomo quiral es *cis* uno con respecto al otro, en los compuestos con efedrina (**conformación eritro**); y en pseudoefedrina se encuentran en posición *trans* (**conformación treo**), **esquema 10.1**.



Esquema 10.1. Isómeros de pseudoepfedrina

Las estructuras utilizadas para llevar a cabo los cálculos teóricos, corresponden a los datos cristalográficos reportados para:  $\text{Ni}(R,S(-)\text{H}_2\text{ceph})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Ni}(S,R(+)\text{H}_2\text{ceph})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en el caso de efedrina y  $[\text{Ni}(S,S(+)\text{H}_2\text{cpse})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  para pseudoepfedrina. Hasta el momento, no se conocen datos cristalográficos de  $[\text{Ni}(R,R(+)\text{H}_2\text{cpse})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , por lo tanto, sus coordenadas fueron generadas al multiplicar por -1 las coordenadas conocidas de su enantiómero respectivo, **figura 10.1**.



**Figura 10.1.** Estructuras cristalinas de rayos-X para los compuestos de coordinación con níquel(II).

En la **tabla 10.1**, se muestran las distancias experimentales correspondientes a los átomos que conforman la esfera de coordinación del átomo de níquel(II). Se observan diferencias significativas entre diastereoisómeros y menores entre enantiómeros.

**Tabla 10.1.** Distancias en la primera esfera de coordinación para los compuestos de coordinación con níquel(II).

Compuestos de coordinación	$[\text{Ni}(\text{R},\text{S}(-)\text{H}_2\text{ceph})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Ni}(\text{S},\text{R}(+)\text{H}_2\text{ceph})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Ni}(\text{S},\text{S}(+)\text{H}_2\text{cpse})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
<b>Ni-O1 [Å] (grupo alcohol)</b>	2.133(4)	2.124(4)	2.121(4)
<b>Ni-O3 [Å] (grupo carboxilato)</b>	2.032(4)	2.026(4)	2.037(4)
<b>Ni-N1 [Å]</b>	2.112(4)	2.106(4)	2.102(6)
<b>Isomería</b>	<i>Mer- todo trans</i>	<i>Mer- todo trans</i>	<i>Fac- todo trans</i>

La espectroscopia fotoelectrónica se ha establecido como una de las técnicas importantes para describir propiedades electrónicas a nivel experimental en sólidos y superficies.<sup>7,8,9</sup> Esta técnica provee información electrónica directa acerca de los niveles internos y de alta energía como es el caso del HOMO, el cual fue calculado sobre la estructura del ligante. En estudios previos de ligantes quirales como glucidol, se ha medido con respecto a los parámetros asimétricos y energías de enlace, fuerte influencia de los estados electrónicos involucrados debida a la orientación espacial. Así mismo, han sido consideradas interacciones en estado sólido, sobre efectos electrónicos en moléculas que se diferencian por la orientación espacial.<sup>10</sup>

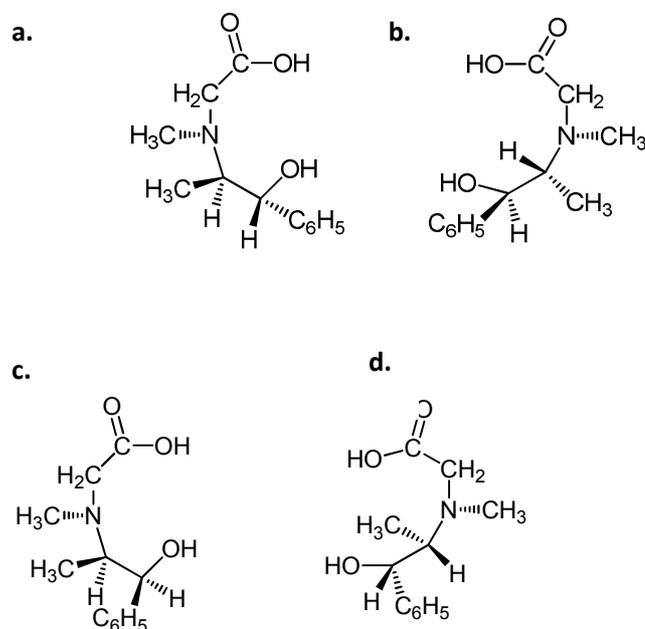
El nivel de teoría B3LYP/ 6-31+g(dip) se ha usado para comprender el comportamiento experimental de este tipo de compuestos y se ha implementado para comparar frecuencias de vibración en la simulación de espectros de dicroísmo vibracional.<sup>11</sup> El paquete de software utilizado fue Gaussian-03 para ligantes libres y los respectivos compuestos de coordinación.<sup>12</sup>

## 10.2. ESTUDIO ELECTRÓNICO PARA LIGANTES QUIRALES

### 10.2.1. Estudio teórico de la DOS en los ligantes quirales.

Para optimizar los parámetros geométricos, fue utilizado Hartree- Fock(RHF) B3LYP, como base para los ligantes y los compuestos de coordinación 6-31+g(dip), para el conjunto de átomos H, C, N y O. Los orbitales moleculares (MOs) permitieron obtener la densidad de estados (DOS) para las moléculas aisladas y la estimación de DOS permitió la comparación con la contraparte experimental.

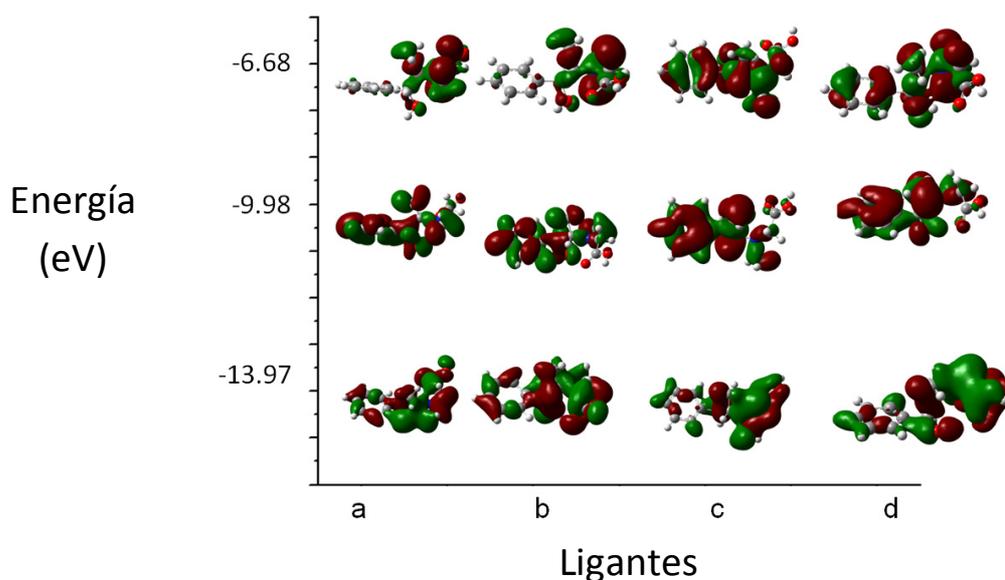
Las estructuras de los ligantes se muestran en la **figura 10.2**.



**Figura 10.2.** Estructuras de los ligantes **a.** (*R,R*(-)-H<sub>2</sub>cpse) **b.** (*S,S*(+)-H<sub>2</sub>cpse) **c.** (*R,S*(-)-H<sub>2</sub>ceph) y **d.** (*S,R*(+)-H<sub>2</sub>ceph)

En particular, la energía del orbital ocupado de mayor energía (HOMO), define el perfil de la DOS. Como se muestra en la **tabla 10.2**, los niveles HOMO de los cuatro ligantes completamente protonados está localizado principalmente sobre átomos en la vecindad del grupo carboxílico. Esto es importante ya que la reactividad depende de las propiedades del HOMO. Sugiriendo así, que el lugar por donde puede coordinarse al centro metálico de forma principal el ligante, es a través del grupo carboxilo, que eventualmente perderá su protón. Se muestran las mismas perspectivas para las cuatro moléculas para ser comparadas. Los orbitales ocupados a energía alrededor de -6.68 eV, muestran diferencias entre diastereoisómeros, para los ligantes efedrínicos (en los cuales los protones de los carbonos quirales se encuentran en conformación *cis*) se observa mayor participación de los orbitales del anillo aromático que en sus respectivos diastereoisómeros pseudoefedrínicos. Sin embargo, entre enantiómeros las diferencias son menos evidentes. A energías más profundas alrededor de -9.98 eV y -13.97 eV es notable la contribución de todos los orbitales al enlace.

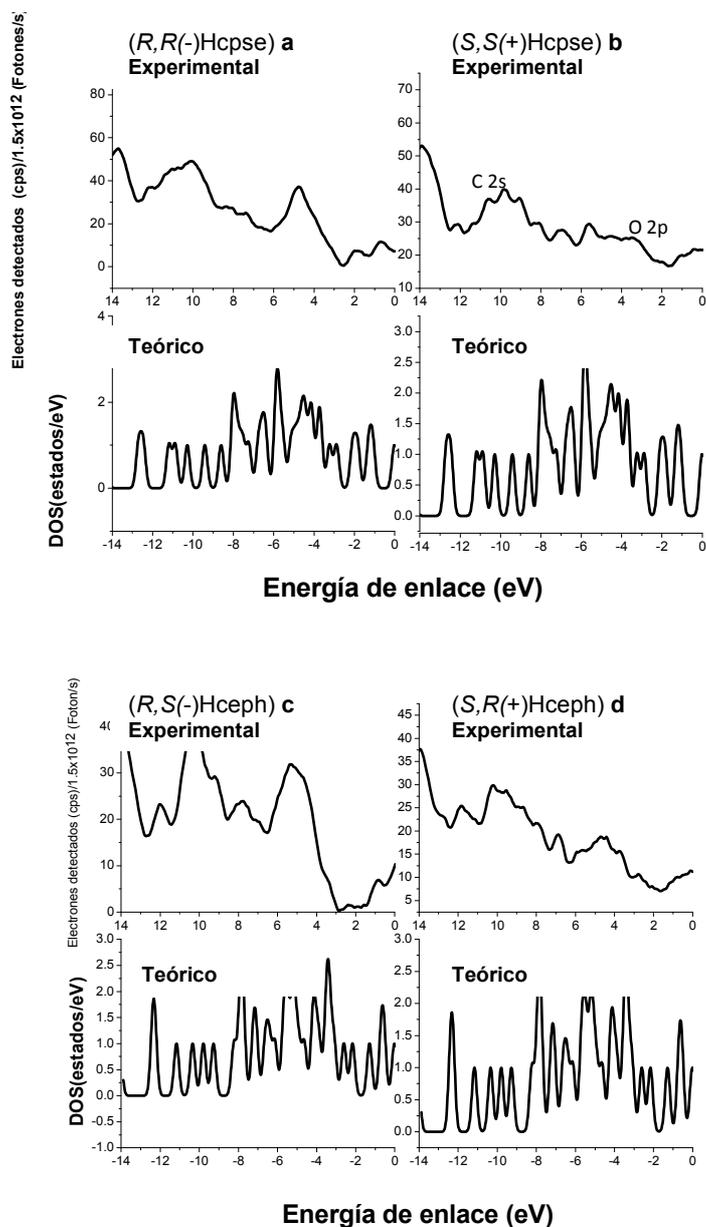
Tabla 10.2. Orbitales moleculares para los ligantes.



### 10.2.2. Estudio experimental de la DOS en los ligantes quirales por XPS.

La técnica fue utilizada implementando un sistema VG Microtech ESCA2000 Multilab UHV, con una fuente de rayos-x de Al  $K_{\alpha}$  ( $h\nu = 146.6$  eV). Los espectros de XPS fueron obtenidos a  $55^{\circ}$  de la superficie normal en el modo de energía analizador de paso constante (CAE),  $E_0 = 50$  y  $20$  eV para survey y barrido angosto para alta resolución. La posiciones de los picos están referenciadas al nivel interno de plata  $3d_{5/2}$  a  $368.20$  eV, teniendo un FWHM de  $1.10$  eV, Au  $4f_{7/2}$  in  $84.00$  eV y una posición central para C  $1s$  en el caso de los hidrocarburos a  $285.00$  eV. Los espectros de XPS fueron ajustados con el programa SDP v 4.1.<sup>13</sup> En la estimación del valor del error es considerado un límite de detección de  $0.1\%$  en masa y una propagación incierta. Para el análisis de deconvolución la incertidumbre está estimada en el  $5\%$ .

El espectro de XPS de la Banda de Valencia (BV) para los ligantes **a**, **b**, **c** y **d** se muestran en la **figura 10.1.3**. A valores cercanos a 2ev, hay una gran participación del orbital O2p, lo cual es congruente con los cálculos teóricos, en donde el orbital ocupado de mayor energía se encuentra sobre el grupo carboxilato O-C=O. Las diferencias entre enantiomeros son atribuidas a efectos de estado sólido. Así mismo, la contribución alrededor de 9.8 ev, corresponde a la participación de los orbitales C 2S, lo cual también es evidente en la densidad electrónica mostrada con anterioridad.



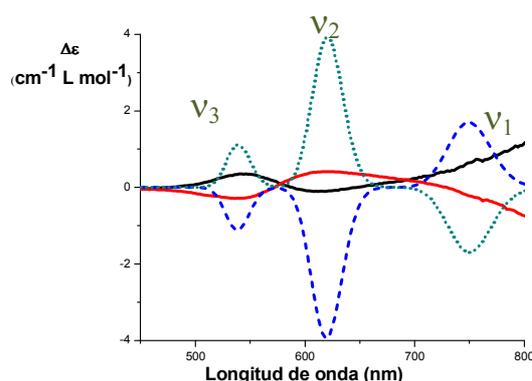
**Figura 10.3.** Comparación entre los datos teóricos y experimentales de la DOS para los ligantes quirales.

Cabe resaltar que las regiones de eV escogidas para mostrar el mapa de densidad electrónica, corresponden a las regiones con un perfil de intensidad similar entre los datos experimentales y teóricos.

### 10.3. ESTUDIO ELECTRÓNICO PARA LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN CON NIQUEL(II)

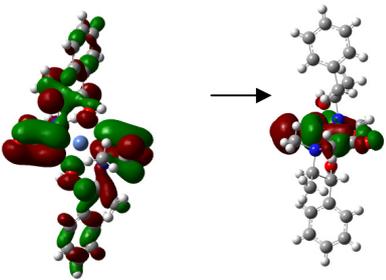
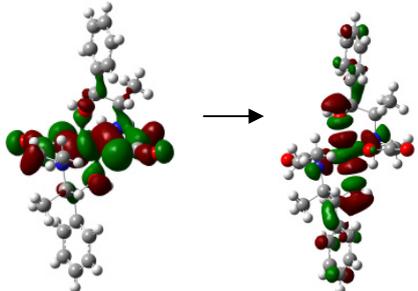
En un inicio se mencionó que no se ha resuelto de la estructura de difracción de rayos-X del compuesto de coordinación  $[\text{Ni}(\text{R},\text{R}(+)\text{H}_2\text{cpse})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Es por esto que con la finalidad de proporcionar elementos estructurales similares entre ambos compuestos, se llevó a cabo el espectro de dicroísmo circular en disolución para este compuesto y su pareja enantiomérica  $[\text{Ni}(\text{S},\text{S}(+)\text{H}_2\text{cpse})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Así mismo, fueron comparados los patrones de difracción de rayos-X en polvo, verificando similitudes estructurales.

El espectro de dicroísmo circular para estos compuestos es mostrado en la **figura 10.4**. En este estudio fue comparado de igual forma el espectro teórico con el experimental. En un intervalo entre 450 – 800 nm las bandas son similares entre la curva experimental y la teórica. Entre enantiómeros se muestra como un espectro es la imagen especular del otro, con efecto Cotton opuestos (+, +, -) para  $[\text{Ni}(\text{S},\text{S}(+)\text{H}_2\text{cpse})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y (-, -, +) para  $[\text{Ni}(\text{R},\text{R}(-)\text{H}_2\text{cpse})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Las transiciones electrónicas fueron asignadas usando cálculos por TD- DFT.<sup>14</sup> Corresponden a tres transiciones electrónicas permitidas para un níquel(II), con geometría octaédrica y dos electrones desapareados;  $\nu_1 = {}^3\text{T}_{2g}(\text{F}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$ ,  $\nu_2 = {}^3\text{T}_{1g}(\text{F}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$  y  $\nu_3 = {}^3\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$ , **tabla 10.3**.

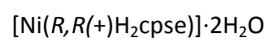
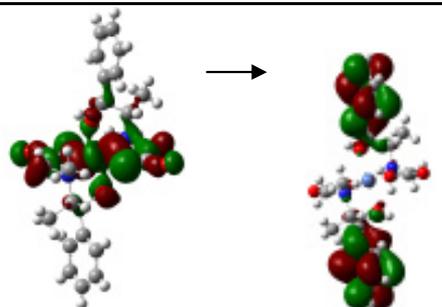


**Figura 10.4.** Espectro de DC teórico para  $\cdots$   $[\text{Ni}(\text{S},\text{S}(+)\text{H}_2\text{cpse})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\cdots$   $[\text{Ni}(\text{R},\text{R}(-)\text{H}_2\text{cpse})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y Experimental para  $\text{—}$   $[\text{Ni}(\text{S},\text{S}(+)\text{H}_2\text{cpse})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{—}$   $[\text{Ni}(\text{R},\text{R}(-)\text{H}_2\text{cpse})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

**Tabla 10.3.** Asignaciones de las transiciones electrónicas en los enantiomeros de pseudoefedrina de acuerdo a los cálculos teóricos

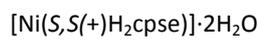
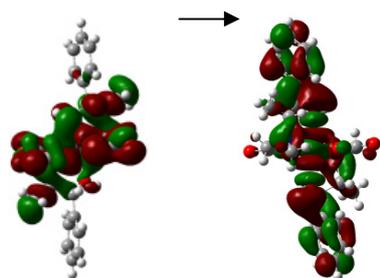
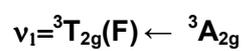
Longitud de onda (nm)	Transiciones electrónicas (orbitales implicados)		Asignación
Banda I 539	113 $\beta$	128 $\beta$	$\nu_3 = {}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}$
	 <p>[Ni(S,S(+))H<sub>2</sub>cpse]·2H<sub>2</sub>O</p>		
Banda II 623	114 $\beta$	130 $\beta$	$\nu_2 = {}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$
	 <p>[Ni(R,R(+))H<sub>2</sub>cpse]·2H<sub>2</sub>O</p>		
	113 $\beta$	130 $\beta$	

Banda III  
749



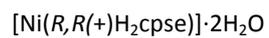
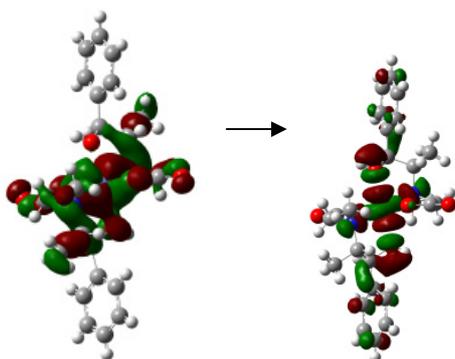
114  $\beta$

128  $\beta$

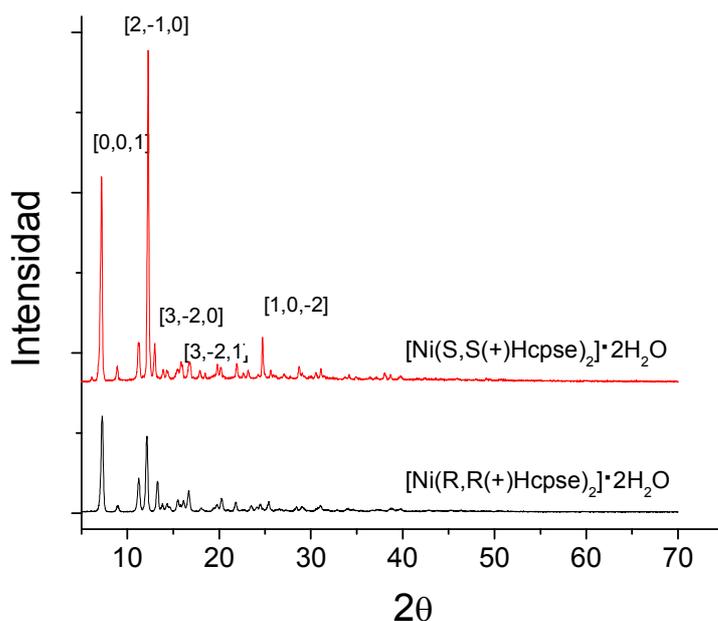


114  $\beta$

130  $\beta$



El patrón de difracción por rayos-X en polvo de los compuestos enantioméricos con pseudoefedrina fueron comparados, **figura 10.5**. Esto mostró similitudes estructurales, ya que hay planos [h,K,l] que coinciden en ambas estructuras. Sin embargo, hay una diferencia entre las intensidades lo cual es producto de que son intensidades relativas.



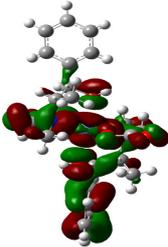
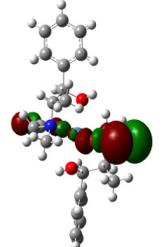
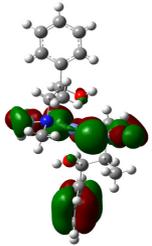
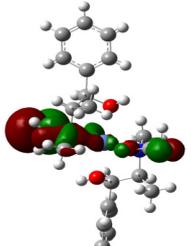
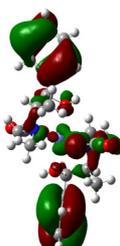
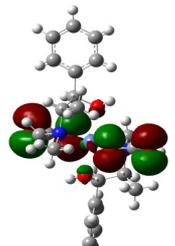
**Figure 10.5.** Patrón de difracción de rayos-X en polvo para los compuestos de coordinación enantioméricos.

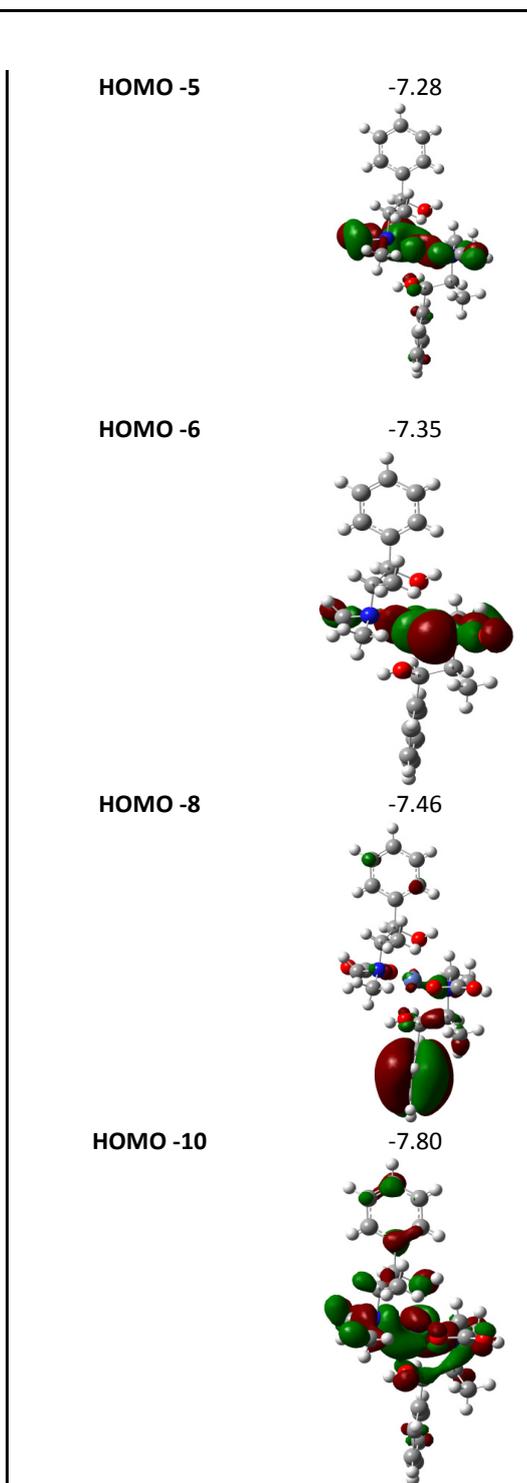
### 10.3.1. Estudio teórico de los compuestos de coordinación con níquel(II).

En general, las energías de los orbitales atómicos depende del grado de traslape de los orbitales 4s-3d del metal con los orbitales disponibles del ligante; a mayor traslape, mayor es la energía de enlace. Las energías de los orbitales de los ligantes son considerablemente más profundas que la de los orbitales 4s.<sup>15</sup> En la **tabla 10.4**, **tabla 10.5** y **tabla 10.6** se muestran los orbitales moleculares de los compuestos de coordinación enantioméricos y diastereoisómeros. No se incluye la tabla del compuesto  $[\text{Ni}(\text{R,R}(+)\text{H}_2\text{cpse})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ya que como sus coordenadas fueron a partir de su respectivo enantiomero las propiedades electrónicas obtenidas fueron las mismas. La densidad de estados corresponde a las contribuciones  $\alpha$  y  $\beta$ . En el HOMO la polarización corresponde a los grupos carboxilatos y los orbitales 3d del níquel(II) con carácter de enlace. Como es observado anteriormente en el HOMO del ligante, la

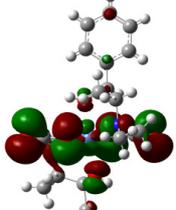
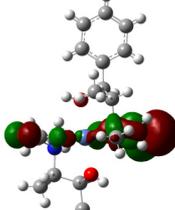
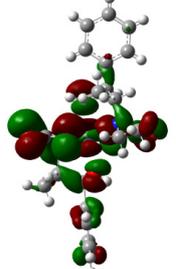
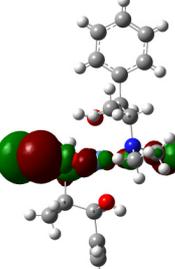
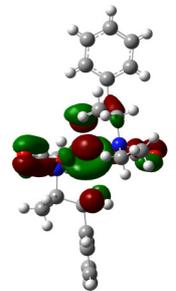
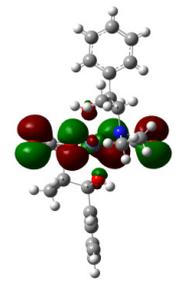
contribución principal corresponde al grupo carboxilato, el cual muestra densidad electrónica dirigida al átomo metálico.

**Tabla 10.4.** Orbitales moleculares para el compuesto de coordinación de  $[\text{Ni}(\text{R},\text{S}(+)\text{H}_2\text{ceph})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$   
Sólo se consideraron los orbitales de enlace para cada caso en particular  $\alpha$  y  $\beta$

Compuesto	
$[\text{Ni}(\text{R},\text{S}(-)\text{H}_2\text{ceph})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
$E_T = -3002.64388440$	
Átomos	Distancias en la esfera de coordinación (Å)
Ni- N1	2.123
Ni-N2	2.106
Ni- O1	2.170
Ni-O2	2.124
Ni-O3	2.025
Ni-O4	2.006
Orbitales moleculares	
$\alpha$ (Enlace) $\uparrow$	$\beta$ (Enlace) $\downarrow$
HOMO -5	HOMO
Energía -7.04	Energía -6.09
	
HOMO -8	HOMO -1
Energía -7.44	Energía -6.21
	
HOMO -10	HOMO -3
Energía -7.55	Energía -6.91
	

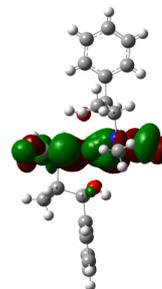


**Tabla 10.5.** Orbitales moleculares para el compuesto de coordinación de  
[Ni(*S,R*(-)-H<sub>2</sub>ceph)]·2H<sub>2</sub>O  
Sólo se consideraron los orbitales de enlace para cada caso en particular  $\alpha$  y  $\beta$

Compuesto [Ni( <i>S,R</i> (-)-H <sub>2</sub> ceph)]·2H <sub>2</sub> O E <sub>T</sub> = -3002.48780257 $\mu$ =1.1350 Deybe	
Átomos	Distancias de enlace (Å)
Ni- N1	2.112
Ni- N2	2.120
Ni- O1	2.01
Ni- O2	2.032
Ni- O3	2.133
Ni- O4	2.172
Orbitales moleculares	
$\alpha$ (enlace) $\uparrow$	$\beta$ (enlace) $\downarrow$
HOMO -4	HOMO
Energía -6.93	Energía -6.12
	
HOMO -5	HOMO -1
-6.98	-6.21
	
HOMO -10	HOMO -3
-7.63	-6.90
	

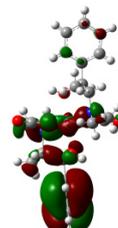
**HOMO -4**

-7.12



**HOMO -9**

-7.55



**HOMO -10**

-7.72

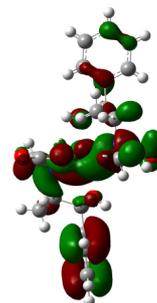
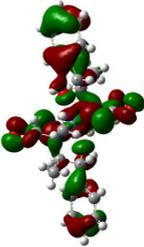
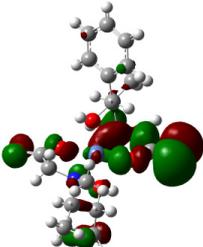
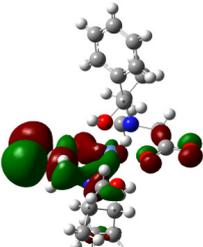
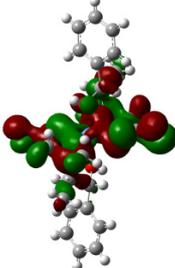
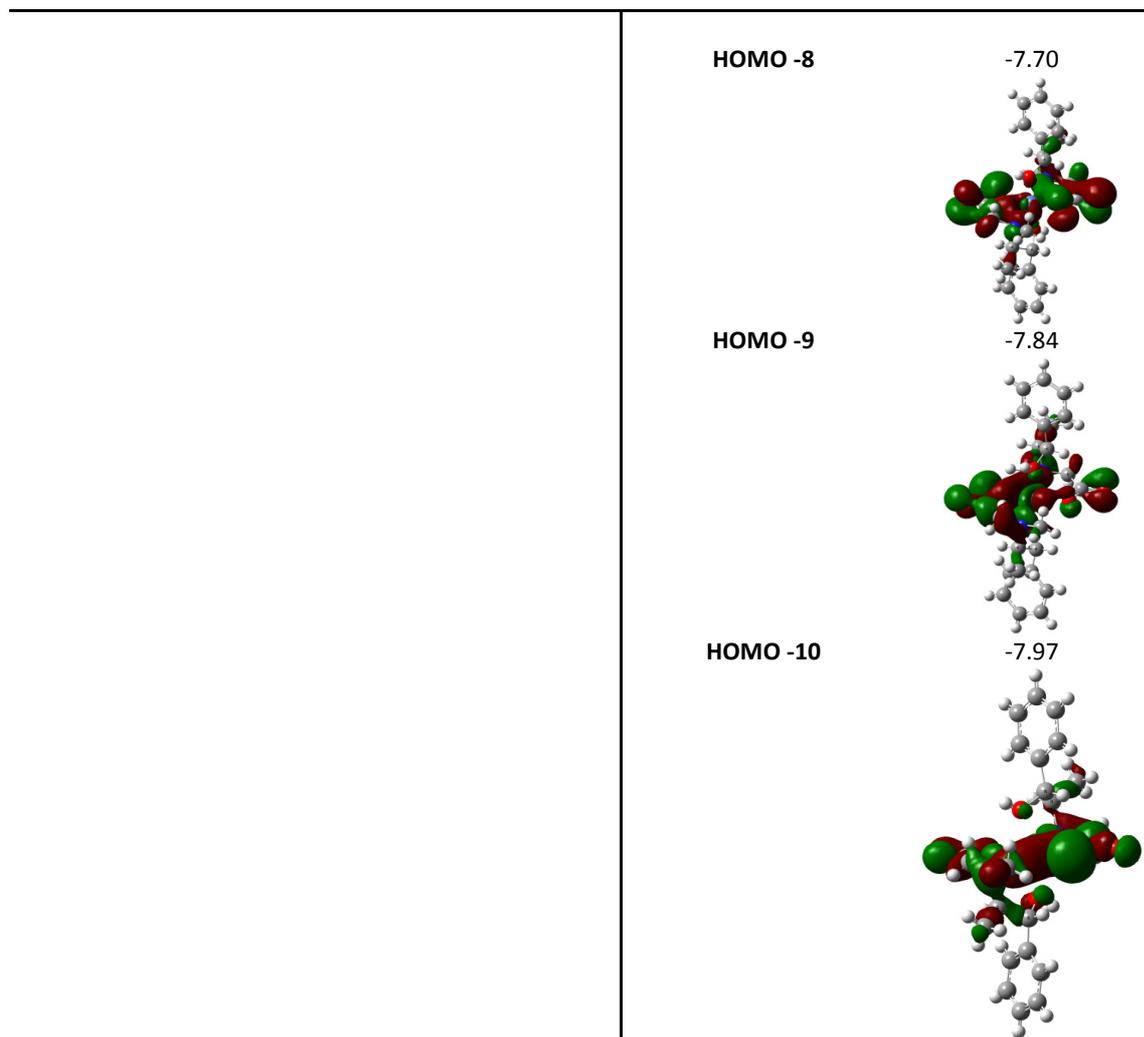


Tabla 10.6. Orbitales moleculares para el compuesto de coordinación de  $[\text{Ni}(\text{S,S}(+)\text{H}_2\text{cpse})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .  
Sólo se consideraron los orbitales de enlace para cada caso en particular  $\alpha$  y  $\beta$

Compuesto		Distancias de enlace (Å)	
$[\text{Ni}(\text{S,S}(+)\text{H}_2\text{cpse})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$			
$E_T = -3002.553496$			
$\mu = 1.2244$ Deybe			
Átomos			
Ni- N1	2.137		
Ni- N2	2.102		
Ni- O1	2.092		
Ni- O2	2.121		
Ni- O3	2.037		
Ni- O4	2.040		
Orbitales moleculares			
$\alpha$ (enlace) $\uparrow$	Energía	$\beta$ (enlace) $\downarrow$	Energía
HOMO -7	-7.50	HOMO	-7.03
			
HOMO -10	-7.86	HOMO -3	-7.15
			
		HOMO -7	-7.63
			



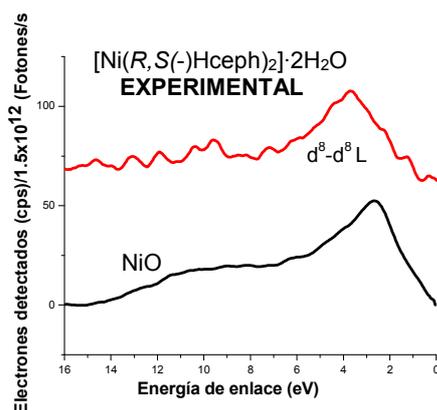
De acuerdo a los cálculos de energía total, se encontró que presentan menor energía los compuestos en los cuales, los protones se encuentran en conformación *cis* que los que se encuentran en conformación *trans*. Esto sugiere que en estado sólido las interacciones en la orientación espacial afectan las propiedades electrónicas en sistemas isoméricos. Así mismo, se encontró que hay pequeñas diferencias entre enantiómeros, comparando la energía total y momento dipolar para  $[\text{Ni}(\text{S},\text{R}(-)\text{H}_2\text{ceph})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{Ni}(\text{R},\text{S}(-)\text{H}_2\text{ceph})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Analizando las estructuras de rayos-X de monocristal, se encontró que aunque la coordinación es la misma, y la isomería es contraria como es de esperarse, hay diferencias significativas entre los ángulos comprendidos entre los átomos del ligante y el centro metálico.

Adicionalmente, al observar los orbitales de enlace HOMO, para todos los casos se encuentra mayor contribución en el plano ecuatorial en los compuestos con efedrina que los obtenidos con pseudoefedrina, en los cuales existen polarizaciones en la dirección axial y plano ecuatorial.

Los HOMO correspondientes a las contribuciones en el enlace de Ni-O (grupo alcohol), se encuentran a mayores energías, alrededor de HOMO -15 para todos los casos. Esto es congruente con las distancias medidas en la estructura de rayos-X. A mayor energía, menor carácter de enlace. Como se considera una interacción electrostática entre un ácido de Lewis y una base de Lewis, a mayor energía la repulsión electrónica es mayor y predomina el carácter de no enlace.

### 10.3.2. Estudio experimental de los compuestos de coordinación con níquel(II).

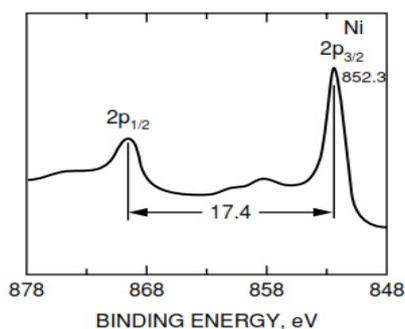
El espectro de XPS obtenido para  $[\text{Ni}(\text{R},\text{S}(-)\text{H}_2\text{ceph})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , muestra que en los picos a menor energía alrededor de 3 eV, claramente hay gran carácter 3d. Este espectro fue comparado con el óxido de níquel(II) NiO, medido a las mismas condiciones y el cual se muestra en la **figura 10.5**. Un comportamiento similar fue encontrado para  $[\text{Ni}(\text{S},\text{R}(+)\text{H}_2\text{ceph})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Ni}(\text{S},\text{S}(+)\text{H}_2\text{cpse})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{Ni}(\text{R},\text{R}(-)\text{Hcpse})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Esta transición es originada de la fotoemisión de un estado basal  $d^8$ , en la cual el hueco es seleccionado como transferencia de carga de los electrones del orbital O2p hacia el átomo metálico ( $d^8-d^8 L$ ). Así mismo, la energía de enlace alrededor de 10 eV, contiene considerablemente carácter de ligante.<sup>16</sup>



**Figura 10.5.** Espectro de XPS para  $[\text{Ni}(\text{R},\text{S}(-)\text{H}_2\text{ceph})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y NiO

La región de valencia en los iones compuestos con iones metálicos es relativamente compleja por los procesos de ionización. Para la determinación de los estados de oxidación de iones metálicos y la interacción con los ligantes, fueron estudiados los orbitales Ni 2p, C 1s, O 1s y N 1s.<sup>17</sup>

La energía de enlace del orbital del níquel  $2p_{3/2}$  fue determinada a 855.39 eV con su respectivo satélite de transferencia de carga a 861.00 eV. Para el orbital de níquel  $2p_{1/2}$ , la energía estuvo determinada en 872.77 eV, con su respectivo pico satélite en 878.70 eV, **figura 10.6**. Adicionalmente, fue comprada con lo reportado en la literatura. El comportamiento es consistente con un átomo de níquel con configuración de  $3d^8$ . No hay evidencia de otros estados de oxidación.<sup>18</sup>



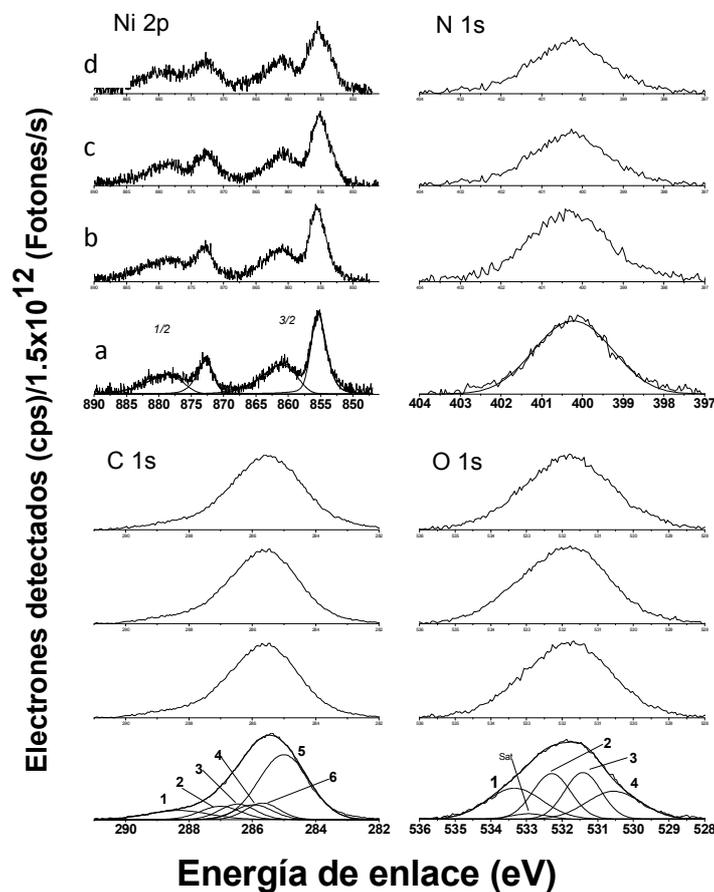


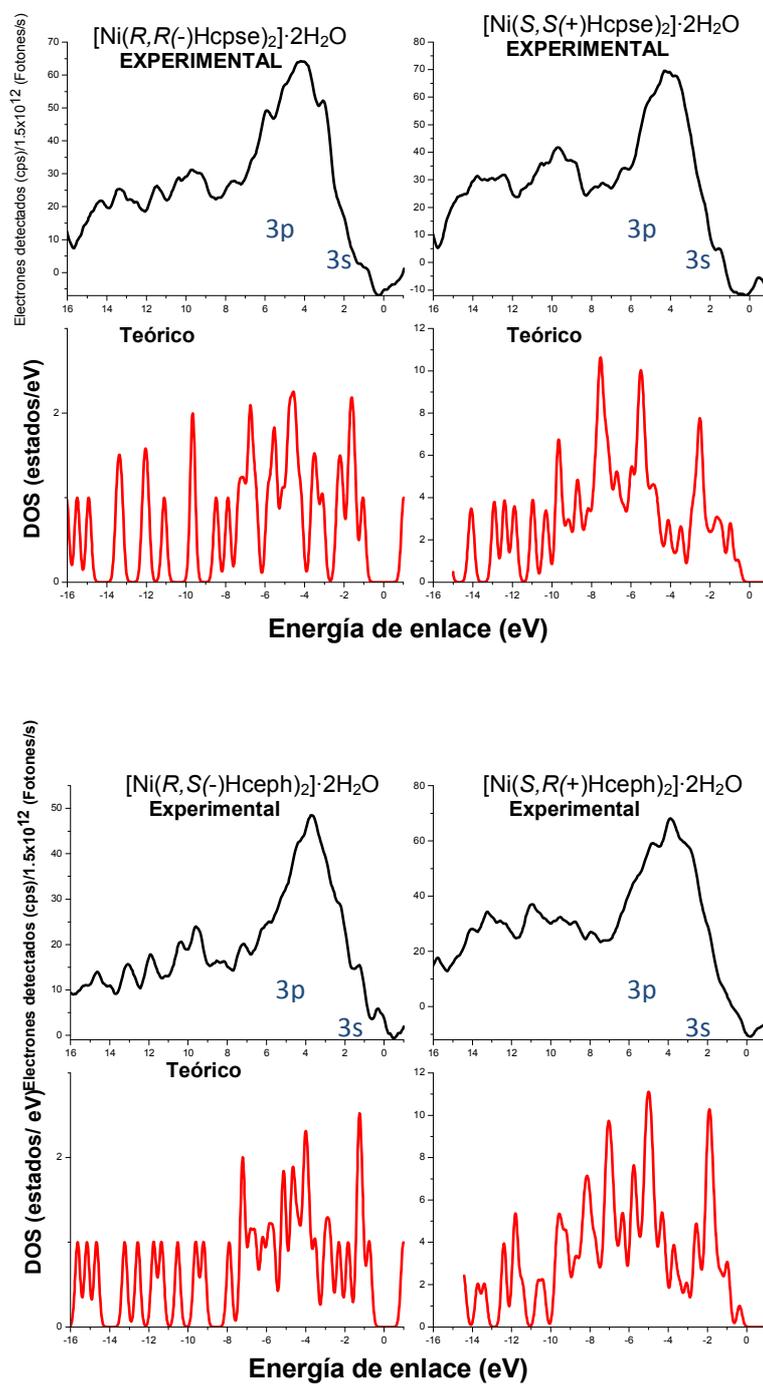
Figura 10.6. Espectro XPS para los niveles internos Ni 2p, N 1s, C 1s and O 1s.

La energía de enlace para el orbital N 1s, fue determinada a 400.34 eV, lo cual es congruente con los valores reportados para aminas orgánicas coordinadas a átomos metálicos. El comportamiento es similar en todos los compuestos.

A partir del proceso de deconvolución, fueron asignadas las contribuciones para el orbital C1s en el siguiente orden: **1** (C-CH<sub>2</sub>) 285.00, **2** (C-CH<sub>3</sub>) 285.67, **3** (CH<sub>2</sub>-N) 285.96, **4** (CH<sub>3</sub>-N-Ni) 287.01 eV, **5** (C-O-Ni) 288.32 eV and **6** (C=O) 286.46 eV. La envolvente de los orbitales muestra el mismo comportamiento entre enantiómeros y diastereoisómeros.

Finalmente fueron asignadas las contribuciones a el orbital O1s, en el siguiente orden: **1** (O-Ni) 530.55 eV, **2** (C=O) 531.42 eV, **3** (C-O) 532.29 eV, **4** (H<sub>2</sub>O) 533.34 y un satélite a 532.70 eV.

En los espectros mostrados a continuación, se compara los datos teóricos con los experimentales, **figura 10.7**. La aproximación teórica a la experimental es mayor en los compuestos de coordinación que el ligante libre, se considera que esto es debido a que la densidad electrónica se encuentra más localizada cuando el ligante está enlazado al metal. Cabe mencionar que el ligante se coordina de forma tridentada generando un quelato con el metal. Hay tres picos claros en la región de la banda de valencia que pueden ser asignados a las siguientes contribuciones: orbital 3s ( $3s^13d^8$ ,  $3s^13d^9L$  y  $3s^13d^{10}L^2$ ), donde L= ligante; en el caso del orbital 3p hay una mezcla de efectos múltiples y transferencia de carga.<sup>19</sup>



**Figura 10.7.** Comparación entre los datos teóricos y experimentales de la DOS para los compuestos de coordinación

## REFERENCIAS

1. J. Patocka, A. Dvorak. *J. Appl. Biomed.* 2, **2004**, 95.
2. R. M. Lane, G. Baker. *Cell. Mol. Biol.* 19, **1999**, 355.
3. J. C. Pessoa, I. Correia, G. Goncalves, I. Tomaz. *J. Arg. Chem. Soc.* 97, **2009**, 151.
4. G.L.J.A. Rikken, E. Raupach. *Nature.* 390, **1997**, 493.
5. G.L.J.A. Rikken, E. Raupach. *Phys. Rev. E* 58, **1998**, 5081.
6. S. Manson. *Chem. Soc. Rev.* 17, **1988**, 347.
7. F. Reinert, S. Hufner. *J. of Physics.* 7, **2005**, 97.
8. E. Solomon, L. Basumallick, P. Chen, P. Kennepohl. *Coord. Chem. Rev.* 249, **2005**, 229.
9. F. de Groot, A. Kotani. "Core Level Spectroscopy of Solids". CRC Press. **2008**.
10. G. A. García, L. Nahon, C. J. Harding, I. Powis. *Phys. Chem. Phys.* 10, **2008**, 1628.
11. F. J. Devlin, J. W. Finely, P. J. Stephens. *J. Phys. Chem.* 99, **1995**, 16883.
12. T. Lischke, N. Böwering, B. Schmidtke, N. Müller, T. Khalil, U. Heinzmann. *Phys. Rev. A* 70, **2004**, 1520.
13. SDP v4.1 (32 bit) Copyright© 2004, XPS International, LLC, Compiled in January. **2004**.
14. K. Nakanishi. "Circular Dichroic Spectroscopy (Exciton coupling in organic stereochemistry)" University Science Books. **1983**.
15. K.B. Yatsimirskii, Ya. D. Lampeka, V.V. Nemoshkalenko, V.M. Prokopenko. *Plenum Publishing corporation*, **1983**.
16. J. F. Moulder. "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy". Perkin- Elmer Corporation. USA. **1992**.
17. C.D. Wagner. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 60, **1975**, 291.
18. G. Long, R. D. Willelt. *Inorg. Chim. Acta.* 313, **2001**, 1.
19. F. Grout, A. Kotani. *Spectroscopy of Solids*. CRC Press. New York. **2008**.

## VI. CONCLUSIONES

- La caracterización óptica y espectrofotométrica del ligante permitió establecer las condiciones adecuadas, para desprotonar el ligante carboxílico derivado de pseudoefedrina. La acidez del protón del ácido carboxílico es mayor que la acidez del protón del grupo alcohol. La base conjugada, el carboxilato es fuertemente estabilizado por deslocalización electrónica. Por esta razón, el valor de la constante de acidez es mayor y el valor de pKa menor. De acuerdo a lo observado, para inducir la síntesis de compuestos polinucleares es necesario un medio alcalino cercano a pH= 8.0 que garantice la desprotonación del hidrógeno ácido del grupo alcohol, el cual podrá actuar como ligante puente entre centros metálicos.
- La síntesis de compuestos mononucleares con pseudohaluros en la esfera de coordinación como azida y tiocionato, no estabilizaron sistemas de mayor nuclearidad. Los átomos de nitrógeno y azufre son menos electronegativos que el átomo de oxígeno, por lo tanto los orbitales p de estos átomos más difusos y la densidad electrónica menos atraída por el propio átomo. El solapamiento enlazante es más enlazante y el antienlazante más antienlazante. Razón por la cual se sugiere que no actuaron como ligantes que promovieran interacción con otro centro metálico.
- La síntesis de compuestos de mayor nuclearidad cambiando el ligante terminal estabilizó un sistema dinuclear en donde se coordinó al centro metálico una molécula de tiocianato, pero se perdió una molécula de ligante pseudoefedrínico. Los orbitales p del átomo de azufre del grupo tiocianato, son más difusos que los del oxígeno de la molécula de agua. El valor del desdoblamiento de campo cristalino será mayor y es posiblemente una de las causas por las cuales de un sistema trinuclear se formó un sistema dinuclear en el cual el grupo tiocianato no actúa como ligante puente.

- El compuesto trinuclear de cobre(II) obtenido con la mezcla racémica de los compuestos mononucleares respectivos, formó un racemato sin actividad óptica como se esperaba. Sin embargo, la interacción de intercambio magnético es considerable a temperatura ambiente, ya que el valor de susceptibilidad magnética a temperatura ambiente es casi cero. Una explicación a este fenómeno puede estar relacionado con el arreglo geométrico que presenta una unidad de un sistema trinuclear con respecto a la otra. Como el grupo espacial del cristal racémico es centrosimétrico, podría compensarse las contribuciones magnéticas de cada sistema trinuclear con su unidad enantiomérica.
- El análisis electrónico en el cual se correlacionaron el nivel de teoría DFT y los datos experimentales de la densidad de estados por XPS, permitió determinar que en los ligantes enantioméricamente puros no hay diferencia significativa en parámetros como energía total, HOMO y momento dipolar. Para compuestos diastereoisómeros si hay una diferencia en las propiedades electrónicas de los ligantes debido a la orientación espacial. Los ligantes con los hidrógenos de los carbonos quirales en posición *cis* uno con respecto al otro, son energéticamente más estables que los que presentan los hidrógenos en posición *trans*. La transferencia L-M y M-L se ve afectada de forma considerable por la orientación espacial del ligante en torno al centro metálico. La disposición de los orbitales del ligante hacia los orbitales del metal, son afectados por la conformación y torsión que adopta el ligante cuando se encuentra coordinado. Así mismo, los efectos estimados por la orientación espacial son mayores que en el ligante libre, debido a que el ligante se encuentra más rígido con respecto a su forma libre al formar un quelato con el átomo metálico.
- La reactividad del ligante libre está dirigida hacia los orbitales del grupo carboxilato, estos son los orbitales de enlace de mayor energía. En el compuesto de coordinación es importante mencionar que los orbitales moleculares de enlace, entre el oxígeno del grupo alcohol y el metal se encuentran a energías profundas; lo cual es congruente con su reactividad y el valor de pKa.
- Fue posible encontrar un nivel de teoría apropiado para reproducir los espectros de dicroísmo circular teóricos con los experimentales. Esta metodología le da validez a los

resultados electrónicos discutidos y ofrece una herramienta para el análisis de las propiedades ópticas de sistemas que presentan un átomo metálico en su estructura.

- Es necesario llevar a cabo el análisis electrogravimétrico del ligante pseudoefedrinico para estimar los intermediarios que se generan cuando el polímero de manganeso se fragmenta en disolución.
- Los compuestos obtenidos presentan propiedades ópticas y magnéticas interesantes por separado. Sin embargo, con base en la caracterización realizada no se puede inferir la influencia que pueden tener las propiedades magnéticas sobre las ópticas. Es necesario llevar a cabo medidas de dicroísmo magnetoquiral para estimar esta relación. No obstante, los compuestos obtenidos presentan características estructurales interesantes como lo son: polímeros helicoidales que pueden ser utilizados como precursores en la síntesis de macromoléculas como nudos y catenanos, arreglos heptadiméricos de moléculas de agua únicamente y en general compuestos con comportamientos magnéticos considerables metamagnetismo.

## ANEXOS

**Apéndice 1. AJUSTES A MODELOS TEÓRICOS MAGNÉTICAMENTE  
PROPUESTOS.**

**Sistemas poliméricos de cobre(II)**

**{[Cu(S,S(+))cpse)Cl(H<sub>2</sub>O)]·2H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (5)**

$$X_w = \frac{Ng^2 B^2}{4K(T - \theta)} \left[ \frac{(1 + 5.79999X + 16.902653X^2 + 29.378685X^3 + 29.832959X^4 + 14.036918X^5)^{2/3}}{(1 + 2.79999X + 7.008678X^2 + 8.653864X^3 + 4.5443114X^4)} \right]$$

DataFit version 9.0.59

Results from project "Untitled2"

Equation ID: sistema polimerico de cobre

Model Definition:

Y = 0.09375\*g^2\*(1+5.79999\*(J/(1.39\*x))+16.90265\*(J/(1.39\*x))^2+29.378686\*(J/(1.39\*x))^3+29.8329959\*(J/(1.39\*x))^4+14.036918\*(J/(1.39\*x))^5)^(2/3)/((x-w)\*(1+2.7999\*(J/(1.39\*x))+7.0086\*(J/(1.39\*x))^2+8.65386\*(J/(1.39\*x))^3+4.5493114\*(J/(1.39\*x))^4)^(2/3))

Number of observations = 161

Number of missing observations = 0

Solver type: Nonlinear

Nonlinear iteration limit = 250

Diverging nonlinear iteration limit =10

Number of nonlinear iterations performed = 149

Residual tolerance = 0.0000000001

Sum of Residuals = 3.13198106833355E-02

Average Residual = 1.9453298561078E-04

Residual Sum of Squares (Absolute) = 5.08216187155803E-04

Residual Sum of Squares (Relative) = 5.08216187155803E-04

Standard Error of the Estimate = 1.79347655311011E-03

Coefficient of Multiple Determination (R^2) = 0.9952654944

Proportion of Variance Explained = 99.52654944%

Adjusted coefficient of multiple determination (Ra^2) = 0.995205564

Durbin-Watson statistic = 1.75723455050077

**Regression Variable Results**

Variable	Value	Standard Error
J	4.46823048076022	2.62046893193205
g	2.38654150094611	5.29512106149255E-02
w	-6.51219763097782	2.41073029047146

**68% Confidence Intervals**

Variable	Value	68% (+/-)
J	4.46823048076022	2.61417980649541
g	2.38654150094611	5.28241277094496E-02
w	-6.51219763097782	2.40494453777432

**90% Confidence Intervals**

Variable	Value	90% (+/-)
J	4.46823048076022	4.33582789477477
g	2.38654150094611	8.76130730834557E-02
w	-6.51219763097782	3.98879433861407

**95% Confidence Intervals**

Variable	Value	95% (+/-)
J	4.46823048076022	5.17568818745899
g	2.38654150094611	0.104583936085539
w	-6.51219763097782	4.76143339671017

**99% Confidence Intervals**

Variable	Value	99% (+/-)
J	4.46823048076022	6.83234864622643
g	2.38654150094611	0.138059691436295
w	-6.51219763097782	6.28549708634623

$\{K_2[CU_2(S,S(+))CPSE)_2SCN)_2\}_N (9)$

$$X_M = \frac{Ng^2 B^2}{4K(T - \theta)} \left[ \frac{(1 + 5.79999X + 16.902653X^2 + 29.378685X^3 + 29.832959X^4 + 14.036918X^5)^{2/3}}{(1 + 2.79999X + 7.008678X^2 + 8.653864X^3 + 4.5443114X^4)} \right]$$

DataFit version 9.0.59

Results from project "Untitled2"

Equation ID: sistema polimerico de cobre

Model Definition:

$$Y = 0.09375 * g^2 * (1 + 5.79999 * (J / (1.39 * x)) + 16.90265 * (J / (1.39 * x))^2 + 29.378686 * (J / (1.39 * x))^3 + 29.832959 * (J / (1.39 * x))^4 + 14.036918 * (J / (1.39 * x))^5)^{2/3} / ((x - w) * (1 + 2.79999 * (J / (1.39 * x)) + 7.0086 * (J / (1.39 * x))^2 + 8.65386 * (J / (1.39 * x))^3 + 4.5493114 * (J / (1.39 * x))^4)^{2/3})$$

Number of observations = 142

Number of missing observations = 0

Solver type: Nonlinear

Nonlinear iteration limit = 250

Diverging nonlinear iteration limit = 10

Number of nonlinear iterations performed = 19  
 Residual tolerance = 0.000000001  
 Sum of Residuals = -2.76950921555824E-03  
 Average Residual = -1.9503586025058E-05  
 Residual Sum of Squares (Absolute) = 2.57255874657145E-06  
 Residual Sum of Squares (Relative) = 2.57255874657145E-06  
 Standard Error of the Estimate = 1.36042702420266E-04  
 Coefficient of Multiple Determination (R<sup>2</sup>) = 0.9998381719  
 Proportion of Variance Explained = 99.98381719%  
 Adjusted coefficient of multiple determination (Ra<sup>2</sup>) = 0.9998358434  
 Durbin-Watson statistic = 4.04292381660526E-02

#### Regression Variable Results

Variable	Value	Standard Error	t-ratio	Prob(t)
J	104.991391719043	5.601476006249	18,74352253	0.0
g	2.43172853161095	2.15998205559472E-02	112,5809599	0.0
w	-35.5828900010897	0.922962109416033	-38,5529261	0.0

#### 68% Confidence Intervals

Variable	Value	68% (+/-)	Lower Limit	Upper Limit
J	104.991391719043	5.5902730542365	99.401118664806	110.581664773279
g	2.43172853161095	2.15566209148353E-02	2.41017191069612	2.45328515252579
w	-35.5828900010897	0.921116185197201	-36.5040061862869	-34.6617738158925

#### 90% Confidence Intervals

Variable	Value	90% (+/-)	Lower Limit	Upper Limit
J	104.991391719043	9.27548411874771	95.7159076002948	114.26687583779
g	2.43172853161095	3.57671428585929E-02	2.39596138875236	2.46749567446955
w	-35.5828900010897	1.52833295698201	-37.1112229580717	-34.0545570441076

#### 95% Confidence Intervals

Variable	Value	95% (+/-)	Lower Limit	Upper Limit
J	104.991391719043	11.0752383595555	93.916153359487	116.066630078598
g	2.43172853161095	4.27071652032187E-02	2.38902136640774	2.47443569681417
w	-35.5828900010897	1.82488068273738	-37.407770683827	-33.7580093183523

#### 99% Confidence Intervals

Variable	Value	99% (+/-)	Lower Limit	Upper Limit
J	104.991391719043	14.6293748855205	90.362016833522	119.620766604563
g	2.43172853161095	5.64122513459672E-02	2.37531628026499	2.48814078295692
w	-35.5828900010897	2.41050014116185	-37.9933901422515	-33.1723898599278

**Apéndice 2. INFORMACIÓN CRISTALOGRÁFICA DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN**

**{K<sub>2</sub>[Cu<sub>2</sub>(S,S(+))CPSE]<sub>2</sub>(SCN)<sub>2</sub>}]<sub>n</sub> (9)**

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

Fórmula	C <sub>26</sub> H <sub>34</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> K <sub>2</sub> • H <sub>2</sub> O
Peso fórmula	818.01
Temperatura	293 K
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	-P1
Dimensiones de la celda unitaria	a=10.760 (5) Å    α=114.610 (5) b=13.600 (5) Å    β=107.640 (5) c=14.520 (5)        γ=97.240 (5)
Volumen de la celda (Å <sup>3</sup> )	1761.2 (12)
No. de unidades (Z)	1

**b. Coordenadas atómicas (x 10<sup>4</sup>) y parámetros en desplazamientos isotrópicos equivalentes (Å<sup>2</sup>x10<sup>3</sup>).**

C1—C2	1.528 (9)	C16—C19	1.508 (8)
C1—O2	1.242 (7)	C16—O7	1.415 (7)
C1—O3	1.265 (8)	C16—Cu1	2.773 (6)
C2—N1	1.496 (8)	C16—H161	0.972
C2—Cu2	2.851 (6)	C17—H171	0.959
C2—H21	0.95	C17—H172	0.964

C2—H22	0.946	C17—H173	0.967
C3—C4	1.536 (9)	C18—N2	1.475 (8)
C3—C5	1.531 (9)	C18—H181	0.951
C3—N1	1.496 (8)	C18—H182	0.965
C3—Cu2	2.845 (6)	C18—H183	0.953
C3—H31	0.967	C19—C20	1.390 (9)
C4—C7	1.517 (9)	C19—C24	1.390 (9)
C4—O4	1.409 (7)	C20—C21	1.379 (9)
C4—Cu2	2.791 (6)	C20—H201	0.938
C4—H41	0.964	C21—C22	1.371 (12)
C5—H51	0.96	C21—H211	0.942
C5—H52	0.96	C22—C23	1.355 (12)
C5—H53	0.957	C22—H221	0.931
C6—N1	1.490 (8)	C23—C24	1.387 (10)
C6—H61	0.969	C23—H231	0.936
C6—H62	0.962	C24—H241	0.931
C6—H63	0.962	C25—N3	1.167 (8)
C7—C8	1.377 (10)	C25—S1	1.624 (6)
C7—C12	1.390 (10)	C26—N4	1.158 (8)
C8—C9	1.380 (11)	C26—S2	1.624 (6)
C8—H81	0.932	N1—Cu2	2.050 (5)
C9—C10	1.379 (15)	N2—Cu1	2.049 (5)
C9—H91	0.931	N3—Cu1	1.936 (5)
C10—C11	1.391 (14)	N4—Cu2	1.941 (6)
C10—H101	0.931	O2—K2	2.647 (5)
C11—C12	1.400 (11)	O3—Cu2	2.290 (4)
C11—H111	0.935	O4—Cu1	1.946 (4)
C12—H121	0.94	O4—Cu2	1.940 (4)
C13—C14	1.515 (9)	O6—Cu1	2.285 (4)
C13—O5	1.257 (8)	O7—Cu1	1.946 (4)
C13—O6	1.260 (8)	O7—Cu2	1.965 (4)
C14—N2	1.496 (8)	O8—H82	0.893
C14—Cu1	2.853 (7)	O8—H83	0.958
C14—H141	0.965	O9—H92	0.82
C14—H142	0.954	O9—H93	0.82
C15—C16	1.543 (9)	O10—H102	0.82
C15—C17	1.519 (9)	O10—H103	0.82
C15—N2	1.495 (8)	Cu1—Cu2	2.8707 (16)
C15—Cu1	2.842 (6)	Cu2—K1	3.3882 (18)
C15—H151	0.964		

## Ángulos (°)

C2—C1—O2	115.9 (6)	C22—C23—H231	120.1
C2—C1—O3	117.9 (5)	C24—C23—H231	119.5
O2—C1—O3	126.2 (6)	C19—C24—C23	120.3 (7)
C1—C2—N1	112.7 (5)	C19—C24—H241	119.9
C1—C2—Cu2	78.3 (3)	C23—C24—H241	119.9
C1—C2—H21	103.1	N3—C25—S1	179.4 (6)

N1—C2—H21	94	N4—C26—S2	178.9 (6)
Cu2—C2—H21	129	C3—N1—C2	110.2 (5)
C1—C2—H22	111.7	C3—N1—C6	112.8 (5)
N1—C2—H22	113.5	C2—N1—C6	110.4 (5)
Cu2—C2—H22	104.9	C3—N1—Cu2	105.7 (4)
H21—C2—H22	120.5	C2—N1—Cu2	106.0 (4)
C4—C3—C5	113.4 (5)	C6—N1—Cu2	111.4 (4)
C4—C3—N1	108.1 (5)	C14—N2—C15	110.2 (5)
C5—C3—N1	114.4 (5)	C14—N2—C18	109.3 (5)
C4—C3—Cu2	72.2 (3)	C15—N2—C18	113.7 (5)
C5—C3—Cu2	154.7 (5)	C14—N2—Cu1	106.1 (4)
C4—C3—H31	108.7	C15—N2—Cu1	105.5 (4)
C5—C3—H31	101.7	C18—N2—Cu1	111.7 (4)
N1—C3—H31	110.3	C25—N3—Cu1	172.4 (6)
Cu2—C3—H31	99.3	C26—N4—Cu2	162.1 (5)
C3—C4—C7	111.8 (5)	C1—O2—K2	132.3 (4)
C3—C4—O4	106.5 (5)	C1—O3—Cu2	108.7 (4)
C7—C4—O4	110.6 (5)	C4—O4—Cu1	128.1 (4)
C3—C4—Cu2	76.2 (3)	C4—O4—Cu2	111.9 (3)
C7—C4—Cu2	148.3 (4)	Cu1—O4—Cu2	95.23 (19)
C3—C4—H41	109.5	C13—O6—Cu1	108.9 (4)
C7—C4—H41	104.5	C16—O7—Cu1	110.2 (3)
O4—C4—H41	114	C16—O7—Cu2	130.5 (3)
Cu2—C4—H41	101	Cu1—O7—Cu2	94.44 (18)
C3—C5—H51	110.4	H82—O8—H83	83.4
C3—C5—H52	108.2	H92—O9—H93	107.9
H51—C5—H52	109.3	H102—O10—H103	109.5
C3—C5—H53	108.9	O6—Cu1—N2	78.86 (18)
H51—C5—H53	110.6	O6—Cu1—C16	98.38 (17)
H52—C5—H53	109.3	N2—Cu1—C16	58.70 (19)
N1—C6—H61	109.3	O6—Cu1—O7	94.97 (16)
N1—C6—H62	109.4	N2—Cu1—O7	85.36 (19)
H61—C6—H62	108.3	C16—Cu1—O7	28.61 (17)
N1—C6—H63	109.1	O6—Cu1—O4	97.78 (16)
H61—C6—H63	110.5	N2—Cu1—O4	162.63 (19)
H62—C6—H63	110.2	C16—Cu1—O4	105.54 (17)
C4—C7—C8	120.7 (6)	O7—Cu1—O4	77.92 (17)
C4—C7—C12	119.8 (6)	O6—Cu1—N3	97.4 (2)
C8—C7—C12	119.5 (7)	N2—Cu1—N3	97.0 (2)
C7—C8—C9	121.6 (8)	C16—Cu1—N3	147.4 (2)
C7—C8—H81	119	O7—Cu1—N3	167.7 (2)
C9—C8—H81	119.5	O4—Cu1—N3	100.3 (2)
C8—C9—C10	118.8 (9)	O6—Cu1—C15	77.90 (18)
C8—C9—H91	120.3	N2—Cu1—C15	30.45 (19)
C10—C9—H91	120.9	C16—Cu1—C15	31.87 (18)
C9—C10—C11	121.4 (8)	O7—Cu1—C15	55.55 (17)
C9—C10—H101	119.1	O4—Cu1—C15	132.22 (17)
C11—C10—H101	119.4	O6—Cu1—C14	54.09 (17)
C10—C11—C12	118.8 (9)	N2—Cu1—C14	30.2 (2)
C10—C11—H111	120.2	C16—Cu1—C14	82.87 (18)

C12—C11—H111	121		O7—Cu1—C14	103.79	(19)
C11—C12—C7	120.0	(8)	O4—Cu1—C14	151.81	(18)
C11—C12—H121	120.5		O6—Cu1—Cu2	117.19	(11)
C7—C12—H121	119.5		N2—Cu1—Cu2	124.29	(15)
C14—C13—O5	117.1	(6)	C16—Cu1—Cu2	66.06	(13)
C14—C13—O6	118.7	(6)	O7—Cu1—Cu2	43.03	(12)
O5—C13—O6	124.2	(6)	O4—Cu1—Cu2	42.31	(12)
C13—C14—N2	112.7	(5)	N3—Cu1—C15	127.5	(2)
C13—C14—Cu1	78.2	(4)	N3—Cu1—C14	83.6	(2)
C13—C14—H141	101.3		C15—Cu1—C14	51.01	(18)
N2—C14—H141	93.9		N3—Cu1—Cu2	129.03	(18)
Cu1—C14—H141	127.5		C15—Cu1—Cu2	97.15	(13)
C13—C14—H142	112.7		C14—Cu1—Cu2	146.82	(14)
N2—C14—H142	112.2		O3—Cu2—N1	78.18	(18)
Cu1—C14—H142	104.6		O3—Cu2—Cu1	117.80	(11)
H141—C14—H142	122.5		N1—Cu2—Cu1	122.25	(15)
C16—C15—C17	113.9	(5)	O3—Cu2—C4	95.49	(17)
C16—C15—N2	107.3	(5)	N1—Cu2—C4	58.59	(19)
C17—C15—N2	114.4	(5)	Cu1—Cu2—C4	64.59	(13)
C16—C15—Cu1	71.6	(3)	O3—Cu2—O7	101.08	(16)
C17—C15—Cu1	155.1	(5)	N1—Cu2—O7	162.52	(18)
C16—C15—H151	108.6		Cu1—Cu2—O7	42.53	(12)
C17—C15—H151	102		C4—Cu2—O7	104.43	(17)
N2—C15—H151	110.5		O3—Cu2—N4	100.90	(19)
Cu1—C15—H151	98.7		N1—Cu2—N4	96.5	(2)
C15—C16—C19	112.2	(5)	Cu1—Cu2—N4	128.64	(16)
C15—C16—O7	106.3	(5)	C4—Cu2—N4	146.6	(2)
C19—C16—O7	112.1	(5)	O7—Cu2—N4	100.7	(2)
C15—C16—Cu1	76.5	(3)	O3—Cu2—O4	93.05	(17)
C19—C16—Cu1	151.8	(4)	N1—Cu2—O4	84.97	(19)
C15—C16—H161	108.9		Cu1—Cu2—O4	42.45	(12)
C19—C16—H161	103.9		C4—Cu2—O4	27.95	(18)
O7—C16—H161	113.5		O7—Cu2—O4	77.61	(17)
Cu1—C16—H161	97.8		O3—Cu2—C3	76.08	(17)
C15—C17—H171	109.7		N1—Cu2—C3	30.42	(19)
C15—C17—H172	108.5		Cu1—Cu2—C3	95.79	(13)
H171—C17—H172	110.4		C4—Cu2—C3	31.61	(18)
C15—C17—H173	108.6		O7—Cu2—C3	132.19	(17)
H171—C17—H173	109.7		O3—Cu2—C2	54.24	(16)
H172—C17—H173	109.9		N1—Cu2—C2	30.29	(19)
N2—C18—H181	107.7		Cu1—Cu2—C2	146.09	(14)
N2—C18—H182	110.3		C4—Cu2—C2	82.63	(19)
H181—C18—H182	111		O7—Cu2—C2	155.20	(17)
N2—C18—H183	108		O3—Cu2—K1	53.66	(10)
H181—C18—H183	108.9		N1—Cu2—K1	113.75	(15)
H182—C18—H183	110.9		Cu1—Cu2—K1	65.02	(4)
C16—C19—C20	120.6	(6)	C4—Cu2—K1	81.63	(14)
C16—C19—C24	121.3	(6)	O7—Cu2—K1	55.45	(12)
C20—C19—C24	118.0	(6)	N4—Cu2—O4	166.0	(2)
C19—C20—C21	121.0	(7)	N4—Cu2—C3	126.9	(2)

C19—C20—H201	119.3	O4—Cu2—C3	55.28 (18)
C21—C20—H201	119.8	N4—Cu2—C2	83.7 (2)
C20—C21—C22	119.7 (7)	O4—Cu2—C2	103.74 (18)
C20—C21—H211	119.8	C3—Cu2—C2	51.03 (18)
C22—C21—H211	120.5	N4—Cu2—K1	131.29 (16)
C21—C22—C23	120.5 (7)	O4—Cu2—K1	59.19 (12)
C21—C22—H221	120.2	C3—Cu2—K1	90.01 (13)
C23—C22—H221	119.3	C2—Cu2—K1	103.42 (13)
C22—C23—C24	120.5 (7)		

## Ángulos de torsión (°)

N2—Cu1—O6—K2 <sup>i</sup>	-145.8 (4)	O7—K1—O3—Cu2	21.53 (13)
N3—Cu1—O6—K2 <sup>i</sup>	-50.1 (4)	O8—K1—O3—Cu2	-138.33 (19)
O6—Cu1—N2—C18	151.0 (5)	O2 <sup>ii</sup> —K1—O3—Cu2	108.34 (17)
O4—Cu1—O7—Cu2	-28.47 (15)	O3 <sup>ii</sup> —K1—O3—Cu2	140.65 (14)
O6—Cu1—O7—Cu2	-125.37 (17)	O4—K1—O3—C1	90.3 (10)
N2—Cu1—O7—Cu2	156.27 (19)	O6—K1—O3—C1	106.9 (10)
O4—Cu1—O7—K1	60.58 (15)	O3 <sup>ii</sup> —K1—O8—K2 <sup>i</sup>	-130.16 (19)
O6—Cu1—O7—K1	-36.32 (16)	O6—K1—O7—Cu2	126.7 (2)
N2—Cu1—O7—K1	-114.68 (18)	O8—K1—O7—Cu2	100.3 (5)
O6—Cu1—O4—Cu2	122.37 (18)	O2 <sup>ii</sup> —K1—O7—Cu2	-152.61 (16)
O7—Cu1—O4—Cu2	28.91 (16)	O8—K1—O7—Cu1	5.9 (6)
N3—Cu1—O4—Cu2	-138.6 (2)	O2 <sup>ii</sup> —K1—O7—Cu1	112.98 (17)
O6—Cu1—O4—K1	36.77 (17)	O2 <sup>ii</sup> —K1—O6—K2 <sup>i</sup>	88.82 (17)
O7—Cu1—O4—K1	-56.68 (14)	O3 <sup>ii</sup> —K1—O6—K2 <sup>i</sup>	79.1 (2)
N3—Cu1—O4—K1	135.8 (2)	O7—K1—O4—Cu2	-48.14 (15)
O6—Cu1—O4—C4	-114.5 (5)	O4—K1—O7—Cu1	-47.23 (15)
O7—Cu1—O4—C4	152.0 (5)	O6—K1—O7—Cu1	32.30 (17)
N3—Cu1—O4—C4	-15.5 (5)	O3—K1—O7—Cu2	-25.18 (15)
O7—Cu1—O6—K2 <sup>i</sup>	130.0 (3)	O4—K1—O7—Cu2	47.19 (15)
N3—Cu1—O6—K1	-142.0 (2)	O3 <sup>ii</sup> —K1—O7—Cu1	157.24 (15)
O7—Cu1—N2—C18	-113.0 (5)	O6—K1—O4—Cu2	-128.08 (18)
N3—Cu1—N2—C18	54.8 (5)	O6—K2 <sup>i</sup> —O5—K2 <sup>ii</sup>	101.1 (3)
N3—Cu1—N2—C14	-64.3 (5)	O8—K2 <sup>i</sup> —O5—K2 <sup>ii</sup>	45.4 (2)
O4—Cu1—O6—K1	-40.46 (19)	O2 <sup>i</sup> —K2 <sup>i</sup> —O5—C13	143.6 (5)
O7—Cu1—O6—K1	38.02 (18)	O9 <sup>i</sup> —K2 <sup>i</sup> —O5—C13	140.4 (6)
N2—Cu1—O6—K1	122.3 (2)	O8—K2 <sup>i</sup> —O5—C13	-66.7 (5)
O4—Cu1—O7—C16	-164.7 (4)	O5 <sup>iii</sup> —K2—O2—C1	-53.7 (7)
O6—Cu1—N2—C14	31.9 (4)	O6 <sup>iii</sup> —K2—O2—C1	-33.3 (7)
O7—Cu1—N2—C14	127.9 (4)	O9—K2—O2—C1	124.3 (7)
O4—Cu1—O6—C13	175.4 (5)	O9 <sup>ii</sup> —K2 <sup>ii</sup> —O5—C13	-49.6 (6)
O6—Cu1—N2—C15	-85.0 (4)	O5 <sup>ii</sup> —K2—O2—C1	-130.6 (7)
O7—Cu1—N2—C15	11.0 (4)	O9—K2—O2—K1 <sup>ii</sup>	-122.8 (3)
N3—Cu1—N2—C15	178.8 (4)	O5 <sup>iii</sup> —K2—O2—K1 <sup>ii</sup>	59.2 (2)
O4—Cu1—O6—K2 <sup>i</sup>	51.5 (3)	O6 <sup>iii</sup> —K2—O2—K1 <sup>ii</sup>	79.6 (2)
O6—Cu1—O7—C16	98.4 (4)	O8 <sup>iii</sup> —K2—O2—K1 <sup>ii</sup>	-50.8 (5)

N2—Cu1—O7—C16	20.1 (4)	C13 <sup>iii</sup> —K2—O2—K1 <sup>ii</sup>	73.3 (2)
N3—Cu1—O6—C13	73.9 (6)	O5 <sup>ii</sup> —K2—O2—K1 <sup>ii</sup>	-17.6 (2)
O7—Cu1—O6—C13	-106.1 (5)	O6—K2 <sup>i</sup> —O5—C13	-11.0 (4)
N2—Cu1—O6—C13	-21.9 (5)	O5—K2 <sup>i</sup> —O8—K1	37.8 (3)
O7—Cu2—O4—K1	56.98 (13)	O6—K2 <sup>i</sup> —O8—K1	0.0 (2)
O7—Cu2—O4—Cu1	-28.65 (16)	C13—K2 <sup>i</sup> —O8—K1	14.9 (3)
O7—Cu2—O3—K1 <sup>ii</sup>	48.9 (3)	O2 <sup>i</sup> —K2 <sup>i</sup> —O8—K1	136.0 (4)
N1—Cu2—O4—Cu1	152.8 (2)	O9 <sup>i</sup> —K2 <sup>i</sup> —O8—K1	-157.9 (3)
O3—Cu2—O4—K1	-43.72 (14)	C13—K2 <sup>i</sup> —O5—K2 <sup>ii</sup>	112.1 (5)
N4—Cu2—O3—K1 <sup>ii</sup>	-54.5 (4)	O2 <sup>ii</sup> —K2 <sup>ii</sup> —O5—C13	25.6 (5)
N4—Cu2—N1—C2	-65.5 (4)	O5—K2 <sup>i</sup> —O6—Cu1	139.2 (4)
N1—Cu2—O4—K1	-121.55 (16)	O8—K2 <sup>i</sup> —O6—Cu1	-88.9 (3)
O3—Cu2—O4—Cu1	-129.34 (17)	C13—K2 <sup>i</sup> —O6—Cu1	128.2 (6)
O4—Cu2—O3—K1 <sup>ii</sup>	126.8 (3)	O2 <sup>i</sup> —K2 <sup>i</sup> —O6—Cu1	112.7 (3)
O3—Cu2—O7—C16	-119.2 (5)	O9 <sup>i</sup> —K2 <sup>i</sup> —O6—Cu1	7.8 (8)
O4—Cu2—O7—C16	150.1 (5)	O5—K2 <sup>i</sup> —O6—K1	-132.0 (3)
N4—Cu2—O7—C16	-15.8 (5)	O8—K2 <sup>i</sup> —O6—K1	-0.1 (2)
O4—Cu2—N1—C2	128.5 (4)	C13—K2 <sup>i</sup> —O6—K1	-142.9 (5)
N1—Cu2—O3—K1 <sup>ii</sup>	-148.9 (3)	O2 <sup>i</sup> —K2 <sup>i</sup> —O6—K1	-158.46 (18)
O3—Cu2—O7—K1	29.79 (17)	O9 <sup>i</sup> —K2 <sup>i</sup> —O6—K1	96.7 (7)
O4—Cu2—O3—K1	47.44 (16)	O5—K2 <sup>i</sup> —O6—C13	11.0 (4)
O7—Cu2—O3—K1	-30.53 (17)	O8—K2 <sup>i</sup> —O6—C13	142.9 (5)
N1—Cu2—O3—K1	131.67 (19)	O2 <sup>i</sup> —K2 <sup>i</sup> —O6—C13	-15.5 (5)
O3—Cu2—O7—Cu1	119.32 (16)	O9 <sup>i</sup> —K2 <sup>i</sup> —O6—C13	-120.4 (8)
O4—Cu2—O7—Cu1	28.60 (15)	O8 <sup>iii</sup> —K2—O2—C1	-163.8 (6)
N4—Cu2—O7—Cu1	-137.2 (2)	C13 <sup>iii</sup> —K2—O2—C1	-39.6 (7)
N4—Cu2—O3—K1	-133.9 (2)	O5—K2 <sup>i</sup> —C13—O6	-159.9 (8)
O4—Cu2—O7—K1	-60.93 (14)	O8—K2 <sup>i</sup> —C13—O6	-38.5 (5)
N4—Cu2—O7—K1	133.3 (2)	O2 <sup>i</sup> —K2 <sup>i</sup> —C13—O6	165.9 (4)
N4—Cu2—O3—C1	68.1 (5)	O9 <sup>i</sup> —K2 <sup>i</sup> —C13—O6	122.5 (8)
O3—Cu2—O4—C4	96.0 (4)	O5—K2 <sup>i</sup> —C13—C14	100.9 (14)
O7—Cu2—O4—C4	-163.4 (4)	O6—K2 <sup>i</sup> —C13—C14	-99.2 (14)
O3—Cu2—N1—C2	34.3 (4)	O8—K2 <sup>i</sup> —C13—C14	-137.6 (13)
N4—Cu2—N1—C3	177.6 (4)	O2 <sup>i</sup> —K2 <sup>i</sup> —C13—C14	66.7 (13)
O4—Cu2—O3—C1	-110.6 (4)	O9 <sup>i</sup> —K2 <sup>i</sup> —C13—C14	23.3 (17)
O3—Cu2—N1—C3	-82.6 (4)	O9 <sup>i</sup> —K2 <sup>i</sup> —C13—O5	-77.6 (9)
O4—Cu2—N1—C3	11.6 (4)	O6—K2 <sup>i</sup> —C13—O5	159.9 (8)
N1—Cu2—O3—C1	-26.3 (4)	O8—K2 <sup>i</sup> —C13—O5	121.4 (5)
O3—Cu2—N1—C6	154.6 (5)	O2 <sup>i</sup> —K2 <sup>i</sup> —C13—O5	-34.2 (5)
N1—Cu2—O4—C4	18.1 (4)	K2—O2—C1—O3	145.2 (6)
O4—Cu2—N1—C6	-111.3 (5)	K1 <sup>ii</sup> —O2—C1—O3	21.6 (7)
N4—Cu2—N1—C6	54.8 (5)	K2—O2—C1—C2	-34.6 (10)
O7—Cu2—O3—C1	171.5 (4)	K1 <sup>ii</sup> —O2—C1—C2	-158.3 (6)
O4—K1—O6—Cu1	27.30 (13)	K1 <sup>ii</sup> —O3—C1—C2	157.0 (5)
O7—K1—O6—Cu1	-27.18 (14)	Cu2—O3—C1—O2	-169.9 (6)
O8 <sup>ii</sup> —K1 <sup>ii</sup> —O2—K2	-69.2 (2)	K1—O3—C1—O2	72.2 (13)
O3—K1—O6—C13	126.5 (6)	K1—O3—C1—C2	-108.0 (9)
O3—K1—O6—Cu1	11.2 (3)	Cu2—O3—C1—C2	10.0 (7)
O6 <sup>ii</sup> —K1 <sup>ii</sup> —O3—C1	-2.8 (4)	K1 <sup>ii</sup> —O3—C1—O2	-22.9 (8)
O3—K1 <sup>ii</sup> —O2—C1	-10.8 (4)	K1—O4—C4—C3	66.1 (7)

O3 <sup>ii</sup> -K1-O6-Cu1	-137.71 (15)	Cu2-O4-C4-C3	-42.6 (5)
O8 <sup>ii</sup> -K1 <sup>ii</sup> -O3-C1	-86.3 (4)	Cu1-O4-C4-C3	-158.6 (4)
O4-K1-O6-C13	142.7 (6)	Cu1-O4-C4-C7	79.7 (6)
O7-K1-O6-C13	88.2 (6)	Cu2-O4-C4-C7	-164.3 (4)
O8-K1-O6-Cu1	143.3 (2)	K1-O4-C4-C7	-55.6 (7)
O2 <sup>ii</sup> -K1-O3-K1 <sup>ii</sup>	-32.31 (19)	K2 <sup>ii</sup> -O5-C13-K2 <sup>i</sup>	-99.8 (3)
O3 <sup>ii</sup> -K1-O3-K1 <sup>ii</sup>	0.00 (12)	K2 <sup>i</sup> -O5-C13-O6	21.6 (9)
O7 <sup>ii</sup> -K1 <sup>ii</sup> -O3-C1	83.3 (4)	K2 <sup>ii</sup> -O5-C13-O6	-78.1 (9)
O6 <sup>ii</sup> -K1 <sup>ii</sup> -O2-K2	21.73 (19)	K2 <sup>ii</sup> -O5-C13-C14	104.8 (7)
O7 <sup>ii</sup> -K1 <sup>ii</sup> -O2-K2	90.0 (2)	K2 <sup>i</sup> -O5-C13-C14	-155.5 (7)
O7 <sup>ii</sup> -K1 <sup>ii</sup> -O3-K1	-71.84 (16)	K1-O6-C13-C14	-103.1 (8)
O8 <sup>ii</sup> -K1 <sup>ii</sup> -O3-K1	118.54 (17)	K1-O6-C13-O5	79.8 (11)
O2-K1 <sup>ii</sup> -O3-C1	10.7 (3)	Cu1-O6-C13-O5	-172.4 (7)
O3 <sup>ii</sup> -K1 <sup>ii</sup> -O3-C1	155.1 (4)	K2 <sup>i</sup> -O6-C13-O5	-22.1 (9)
O2 <sup>ii</sup> -K1-O6-Cu1	-127.93 (17)	Cu1-O6-C13-C14	4.7 (9)
O2 <sup>ii</sup> -K1-O4-Cu2	-82.9 (3)	Cu1-O6-C13-K2 <sup>i</sup>	-150.3 (4)
O3 <sup>ii</sup> -K1-O4-Cu2	21.1 (4)	K1-O6-C13-K2 <sup>i</sup>	101.9 (5)
O3-K1-O4-C4	-79.0 (6)	K2 <sup>i</sup> -O6-C13-C14	154.9 (7)
O6-K1-O4-C4	113.8 (6)	K1-O7-C16-C15	63.1 (6)
O8-K1-O6-C13	-101.3 (6)	Cu2-O7-C16-C15	-160.4 (4)
O3-K1 <sup>ii</sup> -O2-K2	-147.9 (3)	Cu1-O7-C16-C15	-45.4 (5)
O3 <sup>ii</sup> -K1 <sup>ii</sup> -O2-K2	164.61 (15)	Cu1-O7-C16-C19	-168.4 (4)
O4 <sup>ii</sup> -K1 <sup>ii</sup> -O2-K2	63.5 (3)	Cu2-O7-C16-C19	76.7 (6)
O7-K1-O3-C1	144.3 (10)	K1-O7-C16-C19	-59.9 (7)
O8-K1-O3-C1	-15.6 (10)	C6-N1-C3-C4	85.3 (7)
O2 <sup>ii</sup> -K1-O3-C1	-128.9 (10)	Cu2-N1-C3-C5	-164.0 (5)
O3 <sup>ii</sup> -K1-O3-C1	-96.6 (10)	C2-N1-C3-C4	-150.7 (5)
O4-K1-O3-K1 <sup>ii</sup>	-173.08 (15)	C6-N1-C3-C5	-42.1 (8)
O6-K1-O3-K1 <sup>ii</sup>	-156.54 (18)	C3-N1-C2-C1	72.8 (7)
O7-K1-O3-K1 <sup>ii</sup>	-119.11 (15)	C2-N1-C3-C5	81.9 (7)
O8-K1-O3-K1 <sup>ii</sup>	81.0 (2)	Cu2-N1-C3-C4	-36.6 (6)
O3-K1-O7-Cu1	-119.60 (18)	Cu2-N1-C2-C1	-41.1 (6)
O2-K1 <sup>ii</sup> -O3-Cu2	137.5 (4)	C6-N1-C2-C1	-161.9 (6)
O3 <sup>ii</sup> -K1 <sup>ii</sup> -O3-Cu2	-78.1 (3)	Cu1-N2-C15-C17	-164.6 (5)
O7-K1-O4-C4	-166.3 (6)	Cu1-N2-C14-C13	-40.4 (7)
O8-K1-O4-C4	32.8 (6)	C18-N2-C15-C16	85.6 (7)
O2 <sup>ii</sup> -K1-O4-C4	158.9 (5)	C14-N2-C15-C17	81.3 (7)
O3 <sup>ii</sup> -K1-O4-C4	-97.0 (6)	C15-N2-C14-C13	73.3 (8)
O2-K1 <sup>ii</sup> -O3-K1	-144.5 (2)	C18-N2-C15-C17	-41.9 (8)
O3 <sup>ii</sup> -K1 <sup>ii</sup> -O3-K1	0.00 (12)	C14-N2-C15-C16	-151.3 (5)
O4 <sup>ii</sup> -K1 <sup>ii</sup> -O3-K1	-16.4 (4)	Cu1-N2-C15-C16	-37.1 (5)
O6 <sup>ii</sup> -K1 <sup>ii</sup> -O3-K1	-157.94 (15)	C18-N2-C14-C13	-161.0 (7)
O3 <sup>ii</sup> -K1-O7-Cu2	-108.34 (17)	O2-C1-C2-N1	-160.3 (6)
O3-K1-O7-C16	123.3 (5)	O3-C1-C2-N1	19.9 (9)
O4-K1-O7-C16	-164.4 (6)	C5-C3-C4-C7	-58.7 (7)
O4 <sup>ii</sup> -K1 <sup>ii</sup> -O3-C1	138.7 (4)	N1-C3-C4-O4	52.5 (6)
O8-K1-O7-C16	-111.3 (7)	C5-C3-C4-O4	-179.6 (5)
O2 <sup>ii</sup> -K1-O7-C16	-4.1 (5)	N1-C3-C4-C7	173.4 (6)
O3 <sup>ii</sup> -K1-O7-C16	40.1 (5)	C3-C4-C7-C12	-74.0 (9)
O3-K1-O8-K2 <sup>i</sup>	142.16 (15)	C3-C4-C7-C8	106.8 (8)

O4—K1—O8—K2 <sup>i</sup>	67.5 (2)	O4—C4—C7—C8	-134.8 (8)
O6—K1—O8—K2 <sup>i</sup>	-0.1 (2)	O4—C4—C7—C12	44.5 (9)
O7—K1—O8—K2 <sup>i</sup>	24.6 (6)	C4—C7—C8—C9	178.3 (9)
O2 <sup>ii</sup> —K1—O8—K2 <sup>i</sup>	-84.18 (18)	C12—C7—C8—C9	-1.0 (14)
O2 <sup>ii</sup> —K1—O6—C13	-12.6 (6)	C4—C7—C12—C11	-177.6 (8)
O3 <sup>ii</sup> —K1—O6—C13	-22.3 (7)	C8—C7—C12—C11	1.7 (14)
O3—K1—O6—K2 <sup>i</sup>	-132.08 (17)	C7—C8—C9—C10	-1.1 (17)
O4—K1—O6—K2 <sup>i</sup>	-115.95 (19)	C8—C9—C10—C11	2.6 (18)
O7—K1—O6—K2 <sup>i</sup>	-170.4 (2)	C9—C10—C11—C12	-1.9 (18)
O8—K1—O6—K2 <sup>i</sup>	0.1 (2)	C10—C11—C12—C7	-0.3 (15)
O3 <sup>ii</sup> —K1 <sup>ii</sup> —O2—C1	-58.3 (4)	O6—C13—C14—N2	23.6 (11)
O4 <sup>ii</sup> —K1 <sup>ii</sup> —O2—C1	-159.4 (4)	O5—C13—C14—N2	-159.2 (7)
O6 <sup>ii</sup> —K1 <sup>ii</sup> —O2—C1	158.8 (4)	K2 <sup>i</sup> —C13—C14—N2	110.8 (12)
O7 <sup>ii</sup> —K1 <sup>ii</sup> —O2—C1	-132.9 (4)	C17—C15—C16—C19	-54.3 (7)
O8 <sup>ii</sup> —K1 <sup>ii</sup> —O2—C1	67.9 (4)	N2—C15—C16—O7	55.1 (6)
O4 <sup>ii</sup> —K1 <sup>ii</sup> —O3—Cu2	-94.5 (4)	N2—C15—C16—C19	178.0 (5)
O6 <sup>ii</sup> —K1 <sup>ii</sup> —O3—Cu2	124.0 (3)	C17—C15—C16—O7	-177.2 (5)
O7 <sup>ii</sup> —K1 <sup>ii</sup> —O3—Cu2	-149.9 (3)	O7—C16—C19—C20	-119.0 (7)
O8 <sup>ii</sup> —K1 <sup>ii</sup> —O3—Cu2	40.5 (3)	O7—C16—C19—C24	61.7 (9)
O3—K1—O4—Cu1	134.69 (18)	C15—C16—C19—C20	121.5 (7)
O6—K1—O4—Cu1	-32.54 (15)	C15—C16—C19—C24	-57.8 (9)
O7—K1—O4—Cu1	47.40 (15)	C16—C19—C20—C21	179.8 (7)
O8—K1—O4—Cu1	-113.55 (19)	C24—C19—C20—C21	-0.8 (12)
O2 <sup>ii</sup> —K1—O4—Cu1	12.6 (3)	C16—C19—C24—C23	179.0 (8)
O3 <sup>ii</sup> —K1—O4—Cu1	116.7 (3)	C20—C19—C24—C23	-0.3 (12)
O3—K1—O4—Cu2	39.15 (14)	C19—C20—C21—C22	1.4 (13)
O6—K1—O7—C16	-84.8 (5)	C20—C21—C22—C23	-0.8 (15)
O8—K1—O4—Cu2	150.91 (17)	C21—C22—C23—C24	-0.3 (15)
O4—K1—O3—Cu2	-32.44 (12)	C22—C23—C24—C19	0.9 (14)
O6—K1—O3—Cu2	-15.9 (3)		

Simetría: (i)  $x+1, y, z$ ; (ii)  $-x+2, -y+1, -z+2$ ; (iii)  $x-1, y, z$ .



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

Fórmula	$\text{Mn}_2\text{C}_{54.1}\text{H}_{87.3}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Na}_3\text{O}_{26}$
Peso fórmula	1457.84
Temperatura	130 K
Grupo espacial	C2
Volumen de la celda ( $\text{Å}^3$ )	6596.4 (2)
No. de unidades (Z)	4

b). Distancias entre átomos que conforman la estructura  $\text{Mn}_2\text{C}_{54.1}\text{H}_{87.3}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Na}_3\text{O}_{26}$

Átomo 1	Átomo 2	Distancia Å
Mn1	O1	1.869(4)
Mn1	O2	1.843(4)
Mn1	O5	2.131(4)
Mn1	O6	2.115(3)
Mn1	N1	2.155(5)
Mn1	N2	2.164(5)
Mn2	O3	1.861(3)
Mn2	O4	1.868(3)
Mn2	O7	2.129(3)
Mn2	O8	2.065(4)
Mn2	N3	2.169(4)
Mn2	N4	2.205(3)
Na1	O10	2.363(3)
Na1	O12	2.471(4)
Na1	O13	2.461(8)

Na1	O13	2.461(8)
Na1	O10	2.363(3)
Na1	O12	2.471(4)
Na2	O10	2.345(4)
Na2	O12	2.350(5)
Na2	O21	2.344(3)
Na2	O22	2.451(4)
Na2	O7	2.743(5)
Na2	O8	2.326(4)
Na3	O5	2.349(4)
Na3	O6	2.361(4)
Na3	O17	2.401(7)
Na3	O21	2.338(5)
Na3	O7	3.047(4)
Na3	O11	2.267(5)
Na4	O9	2.399(6)
Na4	O17	2.93(1)
Na4	O9	2.399(6)
Na4	O17	2.93(1)
Na4	O11	2.324(4)
Na4	O11	2.324(4)
O1	H1A	0.840(4)
O1	C1	1.423(5)
O2	H2A	0.839(4)
O2	C5	1.434(7)
O3	H3	0.840(4)
O3	C9	1.425(6)
O4	H4	0.841(3)
O4	C13	1.413(5)
O5	C4	1.276(6)
O6	C8	1.264(6)
O7	C12	1.287(7)
O7	Na2	2.743(5)
O7	Na3	3.047(4)
O8	C16	1.277(6)
O8	Na2	2.326(4)
O9	C4	1.229(8)
O10	C8	1.236(5)
O11	C12	1.222(5)
O11	Na3	2.267(5)
O11	Na4	2.324(4)

O12	C16	1.241(8)
N1	C2	1.500(6)
N1	C3	1.485(9)
N1	C17	1.482(7)
N2	C6	1.513(7)
N2	C7	1.487(7)
N2	C18	1.500(7)
N3	C10	1.511(7)
N3	C11	1.472(6)
N3	C19	1.472(8)
N4	C14	1.500(7)
N4	C15	1.495(8)
N4	C20	1.481(5)
C1	H1	0.999(6)
C1	C2	1.510(8)
C1	C21	1.512(6)
C2	H2	1.000(6)
C2	C45	1.538(6)
C3	H3A	0.990(6)
C3	H3B	0.989(5)
C3	C4	1.510(8)
C5	H5	1.000(5)
C5	C6	1.50(1)
C5	C27	1.54(2)
C6	H6	1.000(5)
C6	C46	1.524(8)
C7	H7A	0.991(5)
C7	H7B	0.992(5)
C7	C8	1.529(7)
C9	H9	0.999(5)
C9	C10	1.54(1)
C9	C33	1.510(8)
C10	H10	1.000(5)
C10	C47	1.534(8)
C11	H11A	0.991(5)
C11	H11B	0.990(6)
C11	C12	1.493(9)
C13	H13	0.999(6)
C13	C14	1.530(8)
C13	C39	1.53(1)
C14	H14	1.001(6)

C14	C48	1.526(6)
C15	H15A	0.990(5)
C15	H15B	0.991(6)
C15	C16	1.499(7)
C17	H17A	0.980(6)
C17	H17B	0.980(6)
C17	H17C	0.980(8)
C18	H18A	0.980(7)
C18	H18B	0.980(6)
C18	H18C	0.979(7)
C19	H19A	0.979(6)
C19	H19B	0.980(5)
C19	H19C	0.979(6)
C20	H20A	0.979(3)
C20	H20B	0.980(5)
C20	H20C	0.979(6)
C21	C22	1.390(5)
C21	C26	1.390(5)
C22	H22	0.951(4)
C22	C23	1.390(5)
C23	H23	0.951(3)
C23	C24	1.390(5)
C24	H24	0.949(4)
C24	C25	1.390(5)
C25	H25	0.949(3)
C25	C26	1.390(5)
C26	H26	0.949(3)
C27	C28	1.38(2)
C27	C32	1.41(3)
C28	H28	0.95(2)
C28	C29	1.38(2)
C29	H29	0.95(1)
C29	C30	1.40(2)
C30	H30	0.95(1)
C30	C31	1.41(2)
C31	H31	0.95(2)
C31	C32	1.39(2)
C32	H32	0.95(1)
C33	C34	1.380(7)
C33	C38	1.399(7)
C34	H34	0.949(5)

C34	C35	1.372(8)
C35	H35	0.949(5)
C35	C36	1.393(8)
C36	H36	0.949(6)
C36	C37	1.376(7)
C37	H37	0.950(6)
C37	C38	1.391(8)
C38	H38	0.950(5)
C39	C40	1.376(8)
C39	C44	1.404(9)
C40	H40	0.950(7)
C40	C41	1.38(1)
C41	H41	0.951(6)
C41	C42	1.40(1)
C42	H42	0.948(9)
C42	C43	1.39(1)
C43	H43	0.951(7)
C43	C44	1.37(1)
C44	H44	0.950(6)
C45	H45A	0.980(7)
C45	H45B	0.980(6)
C45	H45C	0.981(6)
C46	H46A	0.979(8)
C46	H46B	0.980(5)
C46	H46C	0.981(6)
C47	H47A	0.979(9)
C47	H47B	0.980(6)
C47	H47C	0.980(6)
C48	H48A	0.979(6)
C48	H48B	0.980(6)
C48	H48C	0.981(7)
Cl1	O13	1.39(1)
Cl1	O14	1.425(9)
Cl1	O15	1.43(1)
Cl1	O16	1.44(1)
Cl2	O17	1.42(1)
Cl2	O18	1.42(1)
Cl2	O19	1.404(8)
Cl2	O20	1.41(1)
O21	H21	0.851(4)
O22	H22A	0.839(5)

O22	C49	1.404(9)
C49	H49A	0.98(1)
C49	H49B	0.981(8)
C49	H49C	0.979(7)
Mn1	O1	1.869(4)
Mn1	O2	1.843(4)
Mn1	O5	2.131(4)
Mn1	O6	2.115(3)
Mn1	N1	2.155(5)
Mn1	N2	2.164(5)
Mn2	O3	1.861(3)
Mn2	O4	1.868(3)
Mn2	O7	2.129(3)
Mn2	O8	2.065(4)
Mn2	N3	2.169(4)
Mn2	N4	2.205(3)
Na2	O10	2.345(4)
Na2	O12	2.350(5)
Na2	O21	2.344(3)
Na2	O22	2.451(4)
Na2	O7	2.743(5)
Na2	O8	2.326(4)
Na3	O5	2.349(4)
Na3	O6	2.361(4)
Na3	O17	2.401(7)
Na3	O21	2.338(5)
Na3	O7	3.047(4)
Na3	O11	2.267(5)
O1	H1A	0.840(4)
O1	C1	1.423(5)
O2	H2A	0.839(4)
O2	C5	1.434(7)
O3	H3	0.840(4)
O3	C9	1.425(6)
O4	H4	0.841(3)
O4	C13	1.413(5)
O5	C4	1.276(6)
O6	C8	1.264(6)
O7	C12	1.287(7)
O7	Na2	2.743(5)
O7	Na3	3.047(4)

O8	C16	1.277(6)
O8	Na2	2.326(4)
O9	C4	1.229(8)
O10	C8	1.236(5)
O10	Na1	2.363(3)
O11	C12	1.222(5)
O11	Na3	2.267(5)
O11	Na4	2.324(4)
O12	C16	1.241(8)
O12	Na1	2.471(4)
N1	C2	1.500(6)
N1	C3	1.485(9)
N1	C17	1.482(7)
N2	C6	1.513(7)
N2	C7	1.487(7)
N2	C18	1.500(7)
N3	C10	1.511(7)
N3	C11	1.472(6)
N3	C19	1.472(8)
N4	C14	1.500(7)
N4	C15	1.495(8)
N4	C20	1.481(5)
C1	H1	0.999(6)
C1	C2	1.510(8)
C1	C21	1.512(6)
C2	H2	1.000(6)
C2	C45	1.538(6)
C3	H3A	0.990(6)
C3	H3B	0.989(5)
C3	C4	1.510(8)
C5	H5	1.000(5)
C5	C6	1.50(1)
C5	C27	1.54(2)
C6	H6	1.000(5)
C6	C46	1.524(8)
C7	H7A	0.991(5)
C7	H7B	0.992(5)
C7	C8	1.529(7)
C9	H9	0.999(5)
C9	C10	1.54(1)
C9	C33	1.510(8)

C10	H10	1.000(5)
C10	C47	1.534(8)
C11	H11A	0.991(5)
C11	H11B	0.990(6)
C11	C12	1.493(9)
C13	H13	0.999(6)
C13	C14	1.530(8)
C13	C39	1.53(1)
C14	H14	1.001(6)
C14	C48	1.526(6)
C15	H15A	0.990(5)
C15	H15B	0.991(6)
C15	C16	1.499(7)
C17	H17A	0.980(6)
C17	H17B	0.980(6)
C17	H17C	0.980(8)
C18	H18A	0.980(7)
C18	H18B	0.980(6)
C18	H18C	0.979(7)
C19	H19A	0.979(6)
C19	H19B	0.980(5)
C19	H19C	0.979(6)
C20	H20A	0.979(3)
C20	H20B	0.980(5)
C20	H20C	0.979(6)
C21	C22	1.390(5)
C21	C26	1.390(5)
C22	H22	0.951(4)
C22	C23	1.390(5)
C23	H23	0.951(3)
C23	C24	1.390(5)
C24	H24	0.949(4)
C24	C25	1.390(5)
C25	H25	0.949(3)
C25	C26	1.390(5)
C26	H26	0.949(3)
C27	C28	1.38(2)
C27	C32	1.41(3)
C28	H28	0.95(2)
C28	C29	1.38(2)
C29	H29	0.95(1)

**Apéndice 3. Fórmula para determinar el momento magnético efectivo.**

$$\mu_{ef} = 2.83\sqrt{\chi_M \cdot T}$$

*Momentos magnéticos para complejos con estado fundamental A o E*

Nº e / Geometría	Compuesto	Término fundamental	$\mu$ MB (300 K/80 K)	$\mu$ (espín)	$\mu$ ( $\lambda$ )
1 Tet	VCl <sub>4</sub>	V <sup>4+</sup> <sup>2</sup> E	1.6	1.6	1.73
3 Oct	KCr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	Cr <sup>3+</sup> <sup>4</sup> A <sub>2g</sub>	3.8	3.8	3.88
	K <sub>3</sub> MoCl <sub>6</sub>	Mo <sup>3+</sup> <sup>4</sup> A <sub>2g</sub>	3.8	3.7	3.88
	KO <sub>8</sub> F <sub>4</sub>	Os <sup>5+</sup> <sup>4</sup> A <sub>2g</sub>	3.3	3.3	3.88
4 Oct	CrSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Cr <sup>2+</sup> <sup>5</sup> E <sub>g</sub>	4.8	4.8	4.90
	Mn(acac) <sub>3</sub>	Mn <sup>2+</sup> <sup>6</sup> E <sub>g</sub>	4.9	4.8	4.90
5 Oct	K <sub>2</sub> Mn(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Mn <sup>2+</sup> <sup>6</sup> A <sub>1g</sub>	5.9	5.9	5.92
	(Et <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> MnCl <sub>4</sub>	Mn <sup>2+</sup> <sup>6</sup> A <sub>1</sub>	5.9	—	5.92
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	Fe <sup>2+</sup> <sup>6</sup> A <sub>1g</sub>	5.9	5.9	5.92
	(Et <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> FeCl <sub>4</sub>	Fe <sup>2+</sup> <sup>6</sup> A <sub>1</sub>	5.9	—	5.92
6 Oct	K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	Fe <sup>2+</sup> <sup>1</sup> A <sub>1g</sub>	0	0	0
	(Et <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> FeCl <sub>4</sub>	Fe <sup>2+</sup> <sup>5</sup> E	5.4	5.4	4.90
	Co(en) <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	Co <sup>3+</sup> <sup>1</sup> A <sub>1g</sub>	0.2	0	0
	K <sub>3</sub> RhCl <sub>6</sub>	Rh <sup>3+</sup> <sup>1</sup> A <sub>1g</sub>	0	—	0
	K <sub>3</sub> PdCl <sub>6</sub>	Pd <sup>4+</sup> <sup>1</sup> A <sub>1g</sub>	0	—	0
	Ir(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ·Cl <sub>3</sub>	Ir <sup>3+</sup> <sup>1</sup> A <sub>1g</sub>	0	—	0
	K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	Pt <sup>4+</sup> <sup>1</sup> A <sub>1g</sub>	0	0	0
7 Tet	Cs <sub>2</sub> CoCl <sub>4</sub>	Co <sup>2+</sup> <sup>4</sup> A <sub>2</sub>	4.6	4.5	3.88
	K <sub>2</sub> PbCo(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	Co <sup>2+</sup> <sup>2</sup> E <sub>g</sub>	1.8	1.7	1.73
8 Oct	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Ni(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Ni <sup>2+</sup> <sup>3</sup> A <sub>2g</sub>	3.3	3.3	2.83
9 Oct	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cu(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Cu <sup>1+</sup> <sup>2</sup> E <sub>g</sub>	1.9	1.9	1.73
	Ag(dipy) <sub>3</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Ag <sup>2+</sup> <sup>2</sup> E <sub>g</sub>	1.9	—	1.73

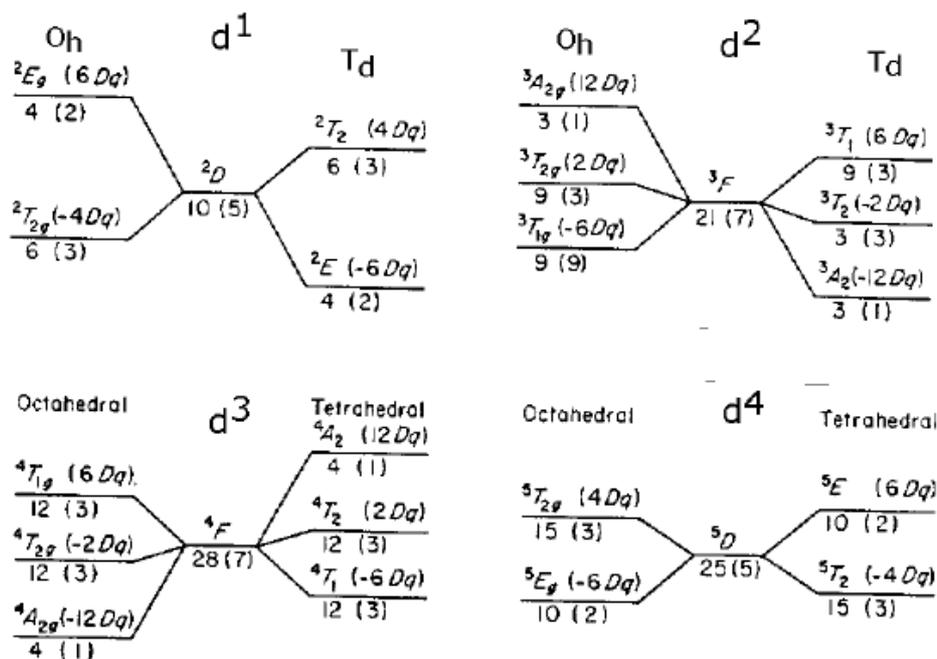
BN Figgis, Ml Hitchman, Ligand Field Theory and its applications. Wiley-VCH, 2000

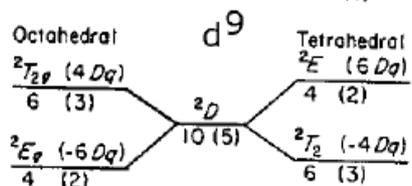
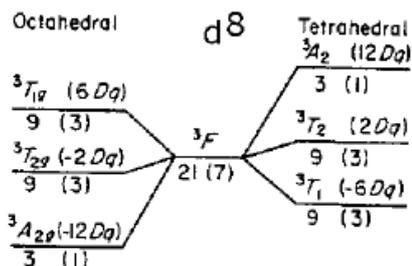
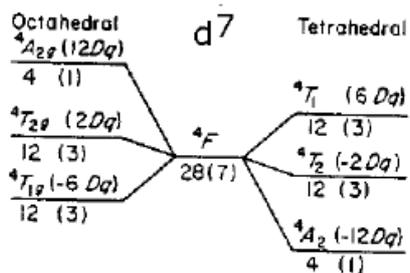
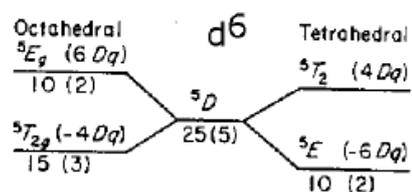
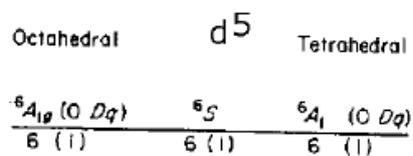
## Momentos magnéticos de complejos con estado fundamental T

Nº e / Geometría	Compuesto	Término fundamental	$\mu$ MB (300 K/80 K)	$\mu$ (espín)	$\mu$ ( $\lambda$ ) (300 K/ 80K)	
1 Oct	$\text{CsTi}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ti}^{3+} \quad {}^2T_{2g}$	1.8	1.5	1.73	
	$(\text{NH}_4)_2\text{MoOBr}_6$	$\text{Mo}^{5+} \quad {}^2T_{2g}$	1.7	1.3	1.73	
	$\text{Rb}_2\text{WOCl}_6$	$\text{W}^{5+} \quad {}^2T_{2g}$	1.5	1.4	1.73	
2 Oct	$(\text{NH}_4)_2\text{V}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$\text{V}^{3+} \quad {}^3T_{1g}$	2.7	2.7	2.7	
4 Oct	$\text{Cr}(\text{dipy})_2\text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cr}^{2+} \quad {}^3T_{1g}$	3.3	—	2.83	
	$\text{K}_2\text{Mn}(\text{CN})_6$	$\text{Mn}^{2+} \quad {}^3T_{1g}$	3.2	3.1	2.83	
	$\text{K}_2\text{RuCl}_6$	$\text{Ru}^{4+} \quad {}^3T_{1g}$	2.8	1.6	2.83	
	$\text{ReD}_2\text{Cl}_2 \cdot (\text{ClO}_4)$	$\text{Re}^{3+} \quad {}^3T_{1g}$	2.1	1.1	2.83	
	$\text{K}_2\text{OsCl}_6$	$\text{Os}^{4+} \quad {}^3T_{1g}$	1.3	0.7	2.83	
	$\text{KIrF}_6$	$\text{Ir}^{5+} \quad {}^3T_{1g}$	1.3	0.7	2.83	
	5 Oct	$\text{K}_2\text{Mn}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mn}^{2+} \quad {}^2T_{2g}$	2.2	2.0	1.73
		$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	$\text{Fe}^{3+} \quad {}^2T_{2g}$	2.4	2.2	1.73
$\text{Ru}(\text{NH}_3)_6 \cdot \text{Cl}_3$		$\text{Ru}^{3+} \quad {}^2T_{2g}$	2.1	2.0	1.73	
$\text{ReD}_2\text{Cl}_2$		$\text{Re}^{2+} \quad {}^2T_{2g}$	1.7	—	1.73	
$\text{Os}(\text{NH}_3)_6 \cdot \text{Br}_3$		$\text{Os}^{3+} \quad {}^2T_{2g}$	1.7	—	1.73	
$\text{K}_2\text{IrCl}_6$		$\text{Ir}^{4+} \quad {}^2T_{2g}$	1.7	1.5	1.73	
6 Oct		$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}^{2+} \quad {}^5T_{2g}$	5.5	5.4	4.90
	$\text{K}_3\text{CoF}_6$	$\text{Co}^{3+} \quad {}^5T_{2g}$	5.5	5.2	4.90	
7 Oct	$(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Co}^{2+} \quad {}^4T_{1g}$	5.1	4.6	3.88	
8 Tet	$(\text{Et}_4\text{N})_2\text{NiCl}_4$	$\text{Ni}^{2+} \quad {}^3T_1$	3.8	3.2	2.83	

BN Ruggli, MA Hitchman, *Ligand Field Theory and its applications*. Wiley-VCH, 2000

## Apéndice 4. Desdoblamiento de campo cristalino de los metales de la serie 3d





Desdoblamiento del término del ion libre. Los números bajo la línea indican la degeneración total (S y L) y en paréntesis la degeneración orbital.



## Structure and magnetic properties of copper(II) and cobalt(II) coordination compounds derived from optically active tridentate ligands

Yenny Ávila-Torres<sup>a</sup>, Horacio López-Sandoval<sup>a</sup>, Edgar Mijangos<sup>c</sup>, Liliana Quintanar<sup>c</sup>, Esau E. Rodríguez<sup>c</sup>, Angelina Flores-Parra<sup>c</sup>, Rosalinda Contreras<sup>c</sup>, Ramón Vicente<sup>b</sup>, Geert L.J.A. Rikken<sup>d</sup>, Norah Barba-Behrens<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, C.U., Coyoacán, México D.F. 04510, Mexico

<sup>b</sup> Departament de Química Inorgànica, Universitat de Barcelona, Diagonal 647, 08028 Barcelona, Spain

<sup>c</sup> Departamento de Química, Cinvestav, Av. IPN 2508, México D.F. 7360, Mexico

<sup>d</sup> Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses, CNRS-INSA-UJF-UPS, Grenoble & Toulouse, France

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 9 August 2012

Accepted 7 January 2013

Available online 16 January 2013

#### Keywords:

Trinuclear Co<sup>II</sup> and Cu<sup>II</sup> complexes

Chiral aminoalcohols

Super-paramagnetism

Anti-ferromagnetism

Ferromagnetism

### ABSTRACT

Trinuclear cobalt(II) and copper(II) complexes of the deprotonated *N*-[2-hydroxy-1(*R*)-methyl-2(*R*)-phenylethyl]-*N*-methylglycine (*R,R*(-)(H<sub>2</sub>cpse)) or *N*-[2-hydroxy-1(*S*)-methyl-2(*S*)-phenylethyl]-*N*-methylglycine (*S,S*(+)(H<sub>2</sub>cpse)) were prepared from the corresponding mononuclear compounds [M(Hcpse)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>·*n*H<sub>2</sub>O with the acetyl amino alcohol derivative. The crystal structure of the trinuclear copper(II) [Cu<sub>3</sub>(*R,R*(-)(H<sub>2</sub>cpse)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>·8H<sub>2</sub>O (**5**) consists of three Cu<sup>2+</sup> atoms with distorted square pyramidal geometry, linked by bridging oxygens from the deprotonated alcohol group to form an equilateral triangular array. This compound displays an antiferromagnetic coupling attributed to intermolecular hydrogen bonding, allowing for super-exchange pathway. The iso-structural trinuclear cobalt(II) compound [Co<sub>3</sub>(*S,S*(+)(H<sub>2</sub>cpse)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>·7H<sub>2</sub>O (**6**) presents a super-paramagnetic behavior. On the other hand, a polymeric copper(II) compound {K<sub>2</sub>[Cu<sub>2</sub>(*S,S*(+)(H<sub>2</sub>cpse)<sub>2</sub>(SCN)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>·H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (**7**) was obtained from previously reported trinuclear [Cu<sub>3</sub>(*S,S*(+)(H<sub>2</sub>cpse)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>·8H<sub>2</sub>O. This polymeric structure involves potassium ions together with the thiocyanate molecules forming a helicoidal arrangement on the *c* axis, presenting a ferromagnetic behavior.

© 2013 Published by Elsevier Ltd.

### 1. Introduction

In the search of bifunctional magnetic compounds, homopolynuclear and heteropolynuclear systems have been designed recently, where a bridging ligand allows for an interaction between the metal centers generating antiferromagnetic, ferromagnetic or ferrimagnetic systems [1–8], through cooperative effects of non-covalent interactions such as intermolecular hydrogen bridges [9,10].

The transition metal ions in polynuclear coordination compounds may present a ferromagnetic order, due to the orthogonal alignment of the magnetic orbitals, as the Jahn–Teller distortion for metals with a d<sup>9</sup> electronic configuration. Another type of ferromagnetic or ferrimagnetic phenomena could be due to an uncompensated magnetic moment by interaction of two metals in different sub-lattices (M–M) of a honeycomb structure [11,12].

Triangular trinuclear copper(II) coordination compounds derived from carboxylate ligands, with CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, N<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup> or MeO<sup>-</sup>

bridges, have shown antiferromagnetic and ferromagnetic behavior, as well as the spin frustration phenomena through intra or intermolecular cooperative effects in the crystalline network [13–19]. On the other hand, cobalt(II) polynuclear compounds have shown long range magnetic ordering on the basis of dipolar interactions between layers, large coercive fields produced by the alignment of magnetic moments, in addition to the synergy between crystalline arrangement and single ion anisotropies [20].

In the case of linear compounds, they may show a low temperature magnetic behavior of an irregular spin state structure [21], or mixed-valence states, as cobalt compounds with Co<sup>III</sup>–Co<sup>II</sup>–Co<sup>III</sup> species with electronic states *S* = 0, *S* = 3/2 and *S* = 0 [22,23].

Single molecule magnets (SMM) have recently attracted considerable interest because of their potential for data storage and data processing [24]. Cobalt(II) trinuclear compounds have shown super-paramagnet-like properties, exhibiting both a frequency-dependent out-of-phase ac magnetic susceptibility and hysteresis in a plot of magnetization versus applied dc magnetic field [25], therefore they could be considered as a SMM.

*S*-block cations represent a remarkable importance. These are non-toxic, cheap and soluble in aqueous media. Overall, they

\* Corresponding author. Tel./fax: +52 55 5622 3810.

E-mail address: norah@unam.mx (N. Barba-Behrens).

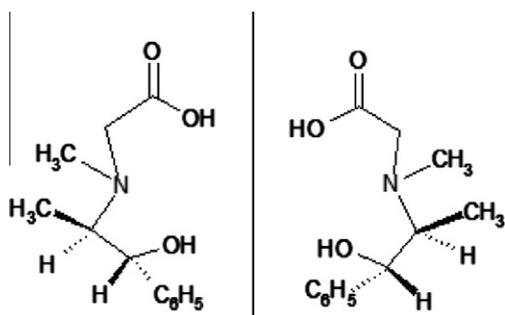
present classical ionic behavior in aqueous solution. However, current research has shown their participation as building blocks in supramolecular architectures. They may exhibit interactions similar to those of transition metal ions when polar organic solvents are used. They may interact with polydentate ligands bearing O, N, S, as with phenyl groups through  $\pi$  interactions. Cation– $\pi$  interactions can be involved in the catalytic activity of their coordination compounds. Consequently potassium ions have been used to synthesized polymeric structures, stabilizing networks with possible applications in materials and biological sciences [26,27]. In particular, for chiral coordination polymers, the interest has been focused on the preparation of homochiral helices. The formation of helicoidal chains in one-dimensional coordination polymers is not unusual, a  $2_1$ -helix (or zig-zag chain) being the most common. Yet, most helices are formed from achiral ligands that almost always leads to racemic mixtures of right and left handed helices. Structures that spontaneously resolve to contain only one type of helix are of interest, where chirality is present [28].

The insertion of optically active molecules to generate dual-properties (electronic–magnetic or magnetic–optic) in systems of long-range magnetic ordering, may give rise to new materials with interesting chemical structures and new quantum phenomena (slow relaxation of the magnetization or quantum tunnelling effect) [29–35]. The optical properties of chiral systems are different, depending upon the relative direction of light propagation, i.e. parallel or antiparallel to the magnetic field. This difference is independent of the polarization state of the light, and has opposite sign for the two enantiomers [36–40].

Finally, the study of chiral magnetic systems is an alternative in the range of multifunctional materials, which may produce detectors with potential applications as storage systems modulated by polarized light [41].

With the aim to develop bifunctional compounds, we have been interested in transition metal compounds of enantiomerically pure ligands derived from aminoalcohols [42–44]. In this context, we present the synthesis, characterization and magnetic study of metal coordination compounds with the enantiomers *N*-[2-hydroxy-1(*R*)-methyl-2(*R*)-phenylethyl]-*N*-methylglycine (*R,R*(–) $H_2$ cpse) and *N*-[2-hydroxy-1(*S*)-methyl-2(*S*)-phenylethyl]-*N*-methylglycine (*S,S*(+) $H_2$ cpse), Scheme 1.

The acetyl pseudoephedrine derivatives, *R,R*(–) $H_2$ cpse (**1**) and *S,S*(+) $H_2$ cpse (**2**), are flexible enantiomerically pure ligands with three potential coordination sites: the nitrogen atom, the carboxylic acid and the alcohol group. In this work mononuclear cobalt(II) and copper(II) compounds with *R,R*(–) $H_2$ cpse were synthesized and characterized. In previous studies [44], we reported the trinuclear copper(II) complex  $[Cu_3(S,S(+))cpse)_3(H_2O)_3] \cdot 8.5 H_2O$ , obtained from the mononuclear copper(II) compound  $[Cu(S,S(+))Hcpse)_2] \cdot 2H_2O$  by deprotonation of the OH group, where these oxygen atoms act as a bridge between the copper(II) atoms. This trinuclear coordination compound showed spin frustration and antiferromagnetic order throughout intra and intermolecular interactions.



Scheme 1. Structures of the enantiomers (*R,R*(–) $H_2$ cpse) (**1**) and (*S,S*(+) $H_2$ cpse) (**2**).

We were interested in investigating the magnetic behavior of the trinuclear transition metal compounds obtained from the pure optically active ligands *R,R*(–) $H_2$ cpse (**1**) and *S,S*(+) $H_2$ cpse (**2**), and the polymeric compound obtained from the *S,S*(+) $H_2$ cpse (**2**), where the chiral ligand stabilizes a homochiral helicoidal arrangement.

In this work, we present the X-ray structures of  $[Cu_3(R,R(-))cpse)_3(H_2O)_3] \cdot 8H_2O$  (**5**), as obtained from the enantiomerically pure ligand and the polymeric copper(II) compound  $\{K_2[Cu_2(S,S(+))cpse)_2(SCN)_2] \cdot H_2O\}_n$  (**7**), obtained from the previously reported *S,S*(+) $cpse$  trinuclear copper(II) compound.

Additionally, the trinuclear cobalt(II) compound  $[Co_3(S,S(+))cpse)_3(H_2O)_3] \cdot 7H_2O$  (**6**) was synthesized. The spectroscopic and magnetic characterization of these chiral compounds is discussed.

## 2. Experimental

### 2.1. Physical measurements

IR spectra in the range 4000–400  $cm^{-1}$  were recorded on a Nicolet FT-IR 740 spectrophotometer using KBr pellets. Electronic spectra (diffuse reflectance), were measured on a Cary 5E UV–Vis–NIR spectrophotometer over the range 250–2500 nm (40000–5000  $cm^{-1}$ ). Elemental analyses were performed on a Fisons EA 1108 elemental analyzer. Circular dichroism measurements were performed on a JASCO J815 spectrophotometer. Magnetic susceptibility measurements were carried out with a pendulum-type magnetometer (MANICS DSM8) equipped with an Oxford CF 1200 S helium continuous-flow cryostat working in the temperature range 300–4 K in a magnetic field of 1.5 T. Diamagnetic corrections were estimated using Pascal constants. Powder diffraction was recorded on SIEMENS D500, graphite-monochromated Cu  $K\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) radiation at 293 K, CT: 0.6 s, SS: 0.020 dg, WL = 1.5406  $\text{ \AA}$ .

### 2.2. Materials

The metal salts  $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ ,  $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ , KSCN and methanol (Baker) were used without further purification.

The synthesis of ligands *N*-[2-hydroxy-1(*R*)-methyl-2(*R*)-phenylethyl]-*N*-methylglycine (*R,R*(–) $H_2$ cpse) (**1**) and *N*-[2-hydroxy-1(*S*)-methyl-2(*S*)-phenylethyl]-*N*-methylglycine (*S,S*(+) $H_2$ cpse) (**2**), was carried out as previously described [43].

### 2.3. Synthesis

#### 2.3.1. Synthesis of compound $[Co(R,R(-))Hcpse)_2] \cdot 2H_2O$ (**3**)

$Co(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  (249 mg, 0.102 mmol) was added to a solution containing *R,R*(–) $H_2$ cpse (477 mg, 2.13 mmol) in methanol (15 mL). The mixture was stirred for 15 min. A pink precipitate was isolated after 2 weeks. Yield 87%. Anal. Calc. for  $C_{24}H_{38}CoN_2O_8$ : C, 53.84; H, 6.78; N, 5.14. Found: C, 53.23; H, 7.07; N, 5.17%. IR (KBr  $\nu/cm^{-1}$ ): 1593 ( $\nu_{as} COO^-$ ), 1380 ( $\nu_s COO^-$ )  $\Delta\nu = 213 cm^{-1}$ .

#### 2.3.2. Synthesis of compound $[Cu(R,R(-))Hcpse)_2] \cdot 2H_2O$ (**4**)

$Cu(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  (249.3 mg, 0.125 mmol) was added to a solution of *R,R*(–) $H_2$ cpse (479 mg, 2.13 mmol) in methanol (20 mL). The mixture was stirred for 15 min. A blue precipitate appeared immediately, yield 77.8%. Anal. Calc. for  $C_{24}H_{36}CuN_2O_7$ : C, 55.98; H, 6.58; N, 5.27. Found: C, 54.58; H, 6.87; N, 5.30%. IR (KBr  $\nu/cm^{-1}$ ): 1612 ( $\nu_{as} COO^-$ ), 1392 ( $\nu_s COO^-$ )  $\Delta\nu = 220 cm^{-1}$ .

**Table 1**  
Crystal data and structure refinement for compounds **5** and **7**.

Chemical formula	$2(\text{C}_{36}\text{H}_{51}\text{N}_3\text{O}_{12}\text{Cu}_3) \cdot 17(\text{H}_2\text{O})$ <b>5</b>	$\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_8\text{S}_2\text{Cu}_2\text{K}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ <b>7</b>
Formula weight ( $\text{g mol}^{-1}$ )	2123.17	818.01
Crystal size (mm)	$0.38 \times 0.25 \times 0.15$	$0.42 \times 0.11 \times 0.04$
Crystal color	blue	green
Crystal system	trigonal	triclinic
Space group	$R\bar{3}2$	$P\bar{1}$
<i>Unit cell dimensions</i>		
<i>a</i> (Å)	15.1844(2)	10.760(5)
<i>b</i> (Å)	15.1844(2)	13.600(5)
<i>c</i> (Å)	37.5659(7)	14.520(5)
$\alpha$ (°)	90.0	114.610(5)
$\beta$ (°)	90.0	107.640(5)
$\gamma$ (°)	120.0	97.240(5)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	7501.0(2)	1761.2(12)
<i>Z</i>	3	2
<i>D</i> <sub>calc</sub> ( $\text{g cm}^{-3}$ )	1.41	1.542
<i>F</i> (000)	3336	840
<i>T</i> (K)	293 (2)	128 (2)
$\theta$ (°)	1.6–30.5	3.5–26.1
Index range	$-21 \leq h \leq 21$ $-21 \leq k \leq 21$ $-50 \leq l \leq 50$	$-12 \leq h \leq 13$ $-16 \leq k \leq 16$ $-17 \leq l \leq 16$
Reflections measured	30189	13222
Independent reflections	4920	6954
Reflections	2798	4838
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.071	0.036
Parameters	195	406
<i>R</i> <sub>1</sub>	0.033	0.054
<i>wR</i> <sub>2</sub>	0.086	0.146
<i>S</i>	0.98	1.02
$\Delta\rho$ Maximum ( $\text{e Å}^{-3}$ )	0.61	1.87
$\Delta\rho$ Minimum ( $\text{e Å}^{-3}$ )	−0.37	−1.51
Flack parameter	0.06 (2)	–

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum |F_o^2 - \langle F_o^2 \rangle|}{\sum F_o^2}, R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, wR_2 = \frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}^{1/2}$$

**Table 2**

Selected bond distances (Å) and angles (°) for **5**.

Atoms	Bond lengths (Å)
Cu1–O3	1.983(3)
Cu1–O4	1.932(3)
Cu1–O5	2.338(4)
Cu1–N1	2.010(4)
Cu1–O4A	1.949(3)
	Angles (°)
O5–Cu1–N1	106.60(15)
N1–Cu1–O3	83.17(13)
O4–Cu1–O4A	96.03(14)
O5–Cu1–O4	96.76(12)
N1–Cu1–O4	84.47(14)

### 2.3.3. Synthesis of compound $[\text{Cu}_3(\text{R,R}(-)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**5**)

$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (131 mg, 0.65 mmol) and 2 equivalents of solid NaOH (52 mg) were added to a solution of  $[\text{Cu}(\text{R,R}(-)\text{Hcpse})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (333 mg, 0.65 mmol) in methanol (20 mL). Blue crystals suitable for X-ray studies were obtained over a period of 3 weeks, yield 84.8%. *Anal. Calc.* for  $\text{C}_{36}\text{H}_{67}\text{Cu}_3\text{N}_3\text{O}_{20}$ : C, 41.04; H, 5.56; N, 4.15. Found: C, 41.08; H, 6.41; N, 3.99%. IR (KBr  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 1631 ( $\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$ ), 1385 ( $\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$ ),  $\Delta\nu = 246 \text{ cm}^{-1}$ .

### 2.3.4. Synthesis of compound $[\text{Co}_3(\text{S,S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**6**)

$[\text{Co}(\text{S,S}(+)\text{Hcpse})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (obtained as previously reported) [42] (101 mg, 0.18 mmol) and 2 equivalents of NaOH (14 mg) were added to a solution of  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (47 mg, 0.18 mmol) in methanol (20 mL). A green precipitate was obtained over a period of 3 weeks, yield 56.7%. *Anal. Calc.* for  $\text{C}_{36}\text{H}_{65}\text{Co}_3\text{N}_3\text{O}_{19}$ : C, 42.97; H,

6.63; N, 3.90. Found: C, 42.36; H, 6.63; N, 4.11%. IR (KBr  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 1593 ( $\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$ ) and 1379 ( $\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$ )  $\Delta\nu = 214 \text{ cm}^{-1}$ .

### 2.3.5. Synthesis of compound $\{K_2[\text{Cu}_2(\text{S,S}(+)\text{cpse})_2(\text{SCN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**7**)

$[\text{Cu}_3(\text{S,S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (665 mg, 0.65 mmol) (obtained as previously reported) [40] and 3 equivalents of KSCN (189 mg, 1.95 mmol) were added and maintained under reflux for 6 h in methanol (20 mL). Green crystals suitable for X-ray studies were obtained over a period of 2 weeks, yield 62.5%. *Anal. Calc.* for  $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{Cu}_2\text{K}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2$ : C, 44.31; H, 5.15; N, 7.95; S, 9.08. Found: C, 43.21; H, 5.30; N, 7.75; S, 8.85%. IR (KBr  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3384  $\nu$  (OH)<sub>st</sub>, 2176  $\nu$  (NCS), 1542 ( $\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$ ), 1414 ( $\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$ ),  $\Delta\nu = 128 \text{ cm}^{-1}$ , 1016  $\nu$  (C–OH)<sub>st</sub>.

### 2.4. X-ray crystallographic study

X-ray diffraction data for compound **5** were measured using standard procedures on a Nonius Kappa CCD instrument with CCD area detector using graphite-monochromated Mo  $K\alpha$  (0.71073 Å) radiation at 293 K, while diffraction data for compound **7** were collected on an Oxford Diffraction Gemini “A” diffractometer with a CCD area detector at 128 K. Intensities were measured using  $\phi + \omega$  scans. A summary for data collection and refinements is given in Table 1. Both structures were solved using direct methods, using SHELX-97 and the refinement (based on  $F^2$  of all data) was performed by full-matrix least-squares techniques with Crystals 12.84 [45–47]. All non-hydrogen atoms were refined anisotropically and all hydrogen atoms were placed geometrically and allowed to ride on their respective atoms.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Mononuclear $[\text{Co}(\text{R,R}(-)\text{Hcpse})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**3**) and $[\text{Cu}(\text{R,R}(-)\text{Hcpse})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**4**) compounds

Mononuclear cobalt(II) **3** and copper(II) **4** compounds were obtained from the  $\text{R,R}(-)\text{H}_2\text{cpse}$  (**1**) ligand and characterized by spectroscopic techniques and powder X-ray diffraction studies. In these compounds the ligand is coordinated by the nitrogen atom, an oxygen form carboxylic acid and the oxygen form the alcohol group. Coordination by the latter was confirmed by IR spectra, where the corresponding stretching bands are shifted to lower energies upon coordination to the metal ions (Supplementary data, Table S1). The reflectance spectra of **3** and **4** show the electronic transitions expected for an octahedral geometry: for **3**:  $\nu_1 = 9221 \text{ cm}^{-1}$   ${}^4\text{T}_{2g}(\text{F}) \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$ ,  $\nu_2 = 16794 \text{ cm}^{-1}$  (sh)  ${}^4\text{A}_{2g}(\text{F}) \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$ ,  $\nu_3 = 20653 \text{ cm}^{-1}$   ${}^4\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$ ; for compound **4**  $\nu = 16181 \text{ cm}^{-1}$   ${}^2\text{T}_{2g} \leftarrow {}^2\text{E}_g$ . Powder X-ray diffraction patterns of compounds **3** and **4** were compared with those of the cobalt(II) and copper(II) analogous compounds obtained from the enantiomer of compound **1**,  $\text{S,S}(+)\text{H}_2\text{cpse}$  **2**, as previously reported [42] (Supplementary data, Figs. S2 and S3), showing that all compounds presented a similar octahedral geometry, Fig. 1.

### 3.2. Trinuclear copper(II) compound $[\text{Cu}_3(\text{R,R}(-)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**5**)

The trinuclear copper(II) complex **5** was obtained from the mononuclear compound  $[\text{Cu}(\text{R,R}(-)\text{Hcpse})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**4**). A comparison of the IR spectrum of the free ligand **1** with that of compound **5** shows that the  $\nu_{\text{as}}$  and  $\nu_{\text{s}}$  stretching modes of the carboxylic group at 1638 and 1384  $\text{cm}^{-1}$ , are shifted to lower frequencies upon coordination in **5**, with a  $\Delta\nu(\nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}})$  at ca. 209  $\text{cm}^{-1}$ . This shift is indicative of a monodentate coordination mode (supplementary data, Table S1) [48].

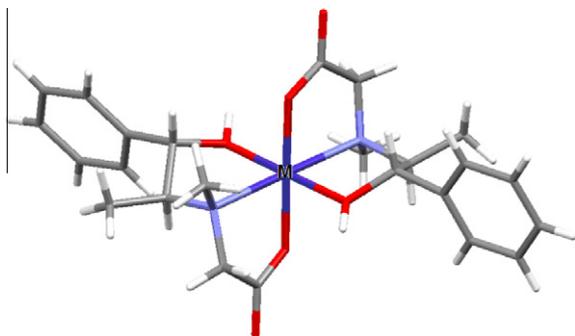


Fig. 1. Proposed structure for the octahedral cobalt(II) **3** and copper(II) **4** compounds.

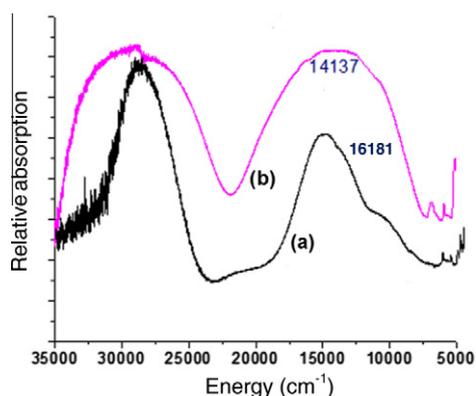


Fig. 2. Reflectance spectra of: (a)  $[\text{Cu}(\text{R,R}(-)\text{Hcpse})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**4**); (b)  $[\text{Cu}_3(\text{R,R}(-)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (**5**).

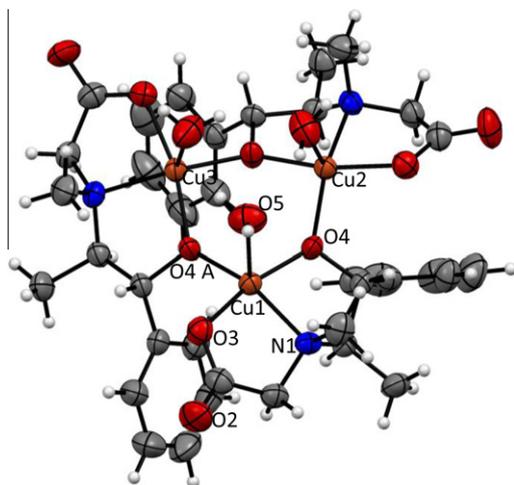


Fig. 3. ORTEP representation of the trinuclear copper(II) compound  $[\text{Cu}_3(\text{R,R}(-)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (**5**), with the numbering scheme. Crystallization water molecules were omitted for clarity. Thermal ellipsoids are at the 30% probability level.

Compound  $[\text{Cu}_3(\text{R,R}(-)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (**5**) presents a reflectance spectrum with a band at  $14285\text{ cm}^{-1}$  (700 nm), indicating that the metal ion has a pentacoordinated square based geometry. In Fig. 2 the spectrum of the octahedral mononuclear copper(II) compound **4** is compared with the trinuclear compound **5**, where the copper(II) atoms are in a square pyramidal geometry [49].

The crystal structure of  $[\text{Cu}_3(\text{R,R}(-)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (**5**) is shown in Fig. 3, selected bond lengths and angles are listed in Table 2. The trinuclear molecule has a symmetry center and each copper(II) atom is pentacoordinated in a square pyramidal geometry. The ligand  $\text{R,R}(-)\text{H}_2\text{cpse}$  is coordinated to the metal atom in the equatorial plane by the nitrogen atom at a  $\text{Cu1-N1}$  distance of  $2.010(4)\text{ \AA}$ , an oxygen from the carboxylic acid group at  $\text{Cu1-O3}$   $1.983(3)\text{ \AA}$  and a bridging oxygen from the deprotonated alcohol group with  $\text{Cu1-O4}$   $1.932(2)\text{ \AA}$ . A water molecule is coordinated in the apical position with a  $\text{Cu1-O5}$  distance of  $2.338(4)\text{ \AA}$ .

The X-ray structure of **5** indicates that the only intramolecular hydrogen bonding interaction is between the three apical water molecules  $\text{Cu-O5}\cdots\text{O5A}$   $2.744\text{ \AA}$ . A six membered ring is formed by the copper(II) ions and the bridging oxygen atoms. The three copper(II) atoms form an equilateral triangle with a  $\text{Cu(II)}\cdots\text{Cu(II)}$  distance of ca.  $3.526\text{ \AA}$ , Fig. 4.

Intermolecular hydrogen bonds are formed between the coordinated water molecules and the non-coordinated oxygen atoms from the carboxylate groups of neighboring molecules, as depicted in Fig. 5.

The coordinated water molecules are oriented in the *b* axis, forming hydrophilic layers, whereas the aromatic rings are oriented outwards, forming a hydrophobic layer, Fig. 6.

### 3.3. Copper(II) polymeric compound $\{\text{K}_2[\text{Cu}_2(\text{S,S}(+)\text{cpse})_2(\text{SCN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**7**)

Compound **7** was obtained when reacting the trinuclear copper(II) compound  $[\text{Cu}_3(\text{S,S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  and potassium thiocyanate. The IR spectra of **7** shows that the  $\nu_{\text{as}}$  and  $\nu_{\text{s}}$  stretching modes of the carboxylic group at  $1542$  and  $1414\text{ cm}^{-1}$ , are shifted to lower frequencies in its coordination compound **7**, with a  $\Delta\nu(\nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}})$  at ca.  $128\text{ cm}^{-1}$ . This shift is indicative of a bridging coordination mode (Supplementary data, Table S1).

Compound  $\{\text{K}_2[\text{Cu}_2(\text{S,S}(+)\text{cpse})_2(\text{SCN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**7**) presents a reflectance spectrum with an electronic transition centered at  $14388\text{ cm}^{-1}$  (695 nm), indicative of a pentacoordinated square based geometry for the copper(II) atoms. The X-ray structure of this compound presents a crystalline group ( $P\bar{1}$ ) Fig. 7. The ligand  $\text{S,S}(+)\text{cpse}$ , is coordinated to the metal atom in a similar way to that observed in compound **5**, with a thiocyanate molecule in the apical position. Selected bond lengths and angles for **7** are listed in Table 3. The equatorial plane is formed by the copper(II) atoms, an oxygen from the alcohol group ( $\text{Cu1-O4}$  distance of  $1.945(5)\text{ \AA}$ ), the nitrogen atoms from the ligand ( $\text{Cu1-N2}$   $2.048(7)\text{ \AA}$ ) and the thiocyanate group ( $\text{Cu1-N3}$  distance of  $1.936(7)\text{ \AA}$ ). The alcohol group is bridging two metal ions,  $\text{Cu1-O7}$   $1.945(4)\text{ \AA}$  and  $\text{Cu2-O7}$   $1.965(5)\text{ \AA}$ , with an angle  $\text{Cu1-O7-Cu2}$   $94.5(2)^\circ$ , Fig. 8a.

Each potassium ion presents a distorted octahedral geometry, interacting with oxygen donor atoms from the ligand and a water molecule. The potassium ions together with the thiocyanate molecules form a helicoidal arrangement on the *c* axis, Fig. 9. The distances  $\text{K-O}$  are shown in table 4.

### 3.4. Optical properties

The circular dichroism spectra of the enantiomers  $[\text{Cu}_3(\text{R,R}(-)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (**5**) and the previously reported  $[\text{Cu}_3(\text{S,S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  [44], are mirror images with opposite Cotton effects for all their electronic transitions, Fig. 10. A broad d-d transition is observed at  $700\text{ nm}$  ( $14285\text{ cm}^{-1}$ ,  $2.63\text{ cm}^{-1}\text{ L mol}^{-1}$ ), consistent with that observed in the reflectance spectra.

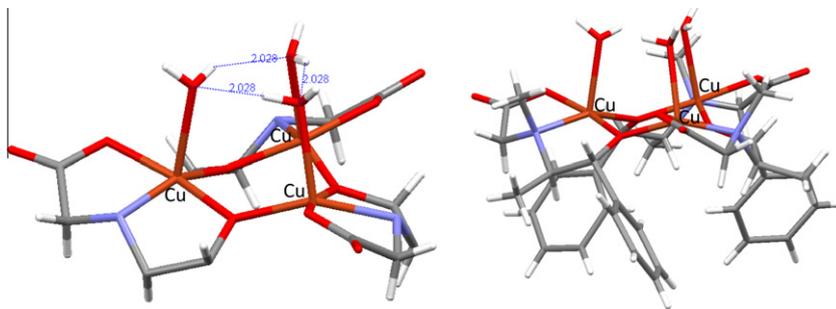


Fig. 4. Intramolecular hydrogen bonding between three apical water molecules. Chair conformation of the six membered ring  $\text{Cu}_3\text{O}_3$  in  $[\text{Cu}_3(\text{R,R}(-)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (**5**).

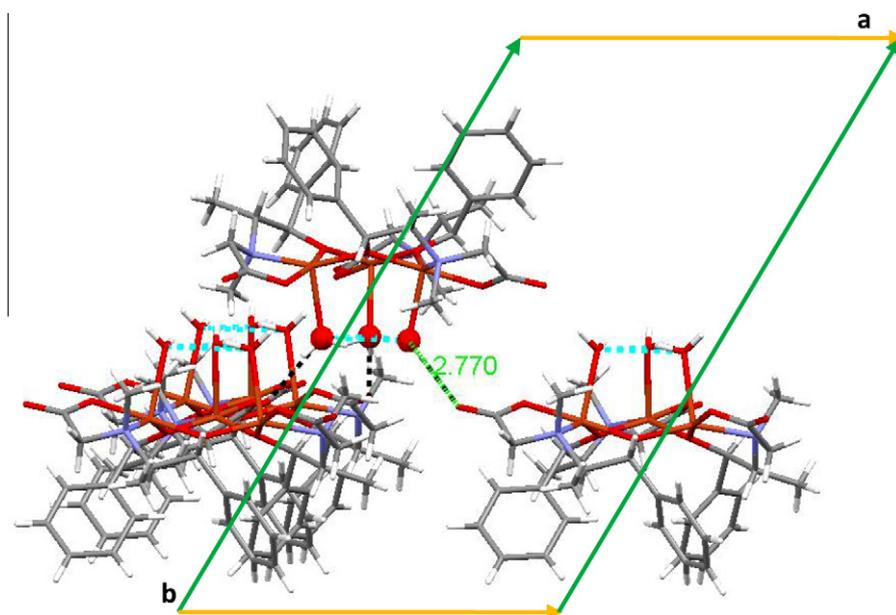


Fig. 5. Intra and intermolecular hydrogen bonding of the apical coordinated water molecules in compound (**5**).

### 3.5. Trinuclear cobalt(II) compound $[\text{Co}_3(\text{S,S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**6**)

Compound **6** was synthesized from its enantiomerically pure mononuclear compound  $[\text{Co}(\text{S,S}(+)\text{Hcpse})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [42]. The IR spectrum presents a similar behavior of that of compound **5**, (Supplementary data, Table S1). The reflectance spectrum of compound **6** shows the following electronic transitions:  $\nu_1 = {}^4\text{A}_2''(\text{F}) \leftarrow {}^4\text{A}_2'(\text{F}) = (5884 \text{ cm}^{-1}, 1699 \text{ nm})$ ,  $\nu_2 = {}^4\text{E}(\text{F}) \leftarrow {}^4\text{A}_2'(\text{F}) = (8620 \text{ cm}^{-1}, 1160 \text{ nm})$ ,  $\nu_3 = {}^4\text{E}(\text{F}) \leftarrow {}^4\text{A}_2'(\text{F}) = (16181 \text{ cm}^{-1}, 618 \text{ nm})$ ,  $\nu_5 = {}^4\text{E}(\text{F}) \leftarrow {}^4\text{A}_2'(\text{F}) = (18936 \text{ cm}^{-1}, 528 \text{ nm})$  consistent with a square pyramidal geometry for cobalt(II), Fig. 11 [49].

To corroborate that the trinuclear cobalt(II) compound **6** stabilizes a similar structure to that of the trinuclear copper(II)

compound **5**, powder X-ray diffraction patterns of both compounds were obtained. The diffraction patterns for the previously reported copper(II) compound  $[\text{Cu}_3(\text{S,S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 8.0 \text{ H}_2\text{O}$  [4] and that of  $[\text{Co}_3(\text{S,S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  **6** are depicted in Supplementary data, Fig. S1 where some of the crystalline planes are similar for both compounds indicating that there are structural similarities.

### 3.6. Magnetic properties of the trinuclear compounds **5**, **6** and **7**

To investigate the magnetic interactions in the trinuclear compounds **5**, **6** and **7**, the magnetic susceptibilities of powdered samples were measured from 4 to 300 K.

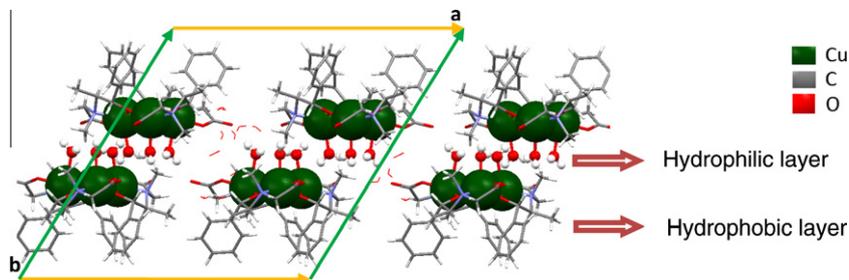
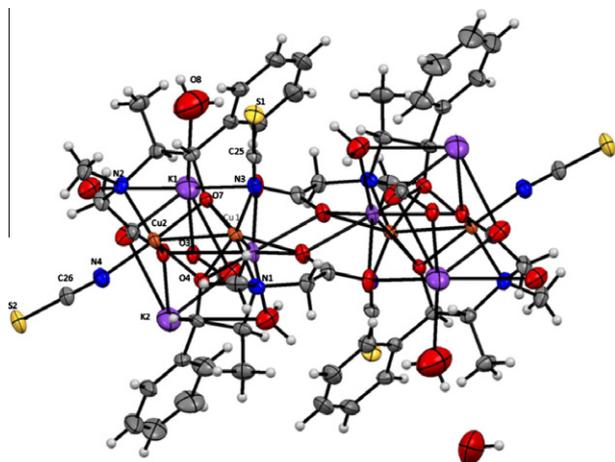


Fig. 6. Hydrophilic and hydrophobic layers in compound **5**.



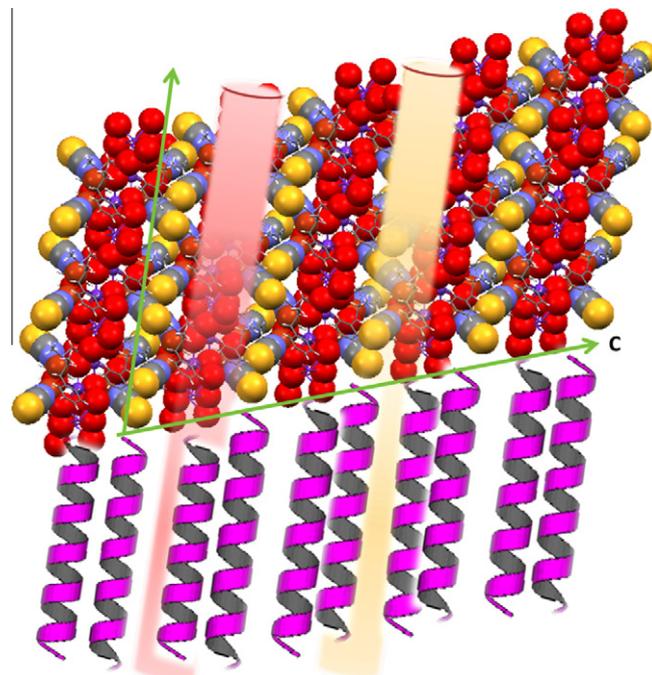
**Fig. 7.** ORTEP representation of the polymeric copper(II) compound  $\{K_2[Cu_2(S,S(+))cpse]_2(SCN)_2\} \cdot H_2O)_n$  (**7**), with the numbering scheme. Thermal ellipsoids are at the 30% probability level.

### 3.6.1. Compound $[Cu_3(R,R(-)cpse)_3(H_2O)_3] \cdot 8H_2O$ (**5**)

A plot of  $\chi_M T$  as a function of temperature (where  $\chi_M$  is molar susceptibility) for compound **5** shows a decrease in  $\chi_M T$  with temperature; which is characteristic of trinuclear triangular compounds having an antiferromagnetic exchange between nearest neighbors, with spin frustration near 4 K, Fig. 12. This situation is most likely to occur in trinuclear complexes with an equilateral triangular structure. The full spin compensation is not achieved as a result of the presence of an odd number of spin centres,  $J$  is the same for all pairwise interactions, only two of the three spin constraints can be satisfied simultaneously.

However, at low temperature a change in slope is observed, where the value for  $\chi_M T$  drops to  $0.24 \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}$ , below the expected value of  $0.4 \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}$  ( $S = 1/2$ ). This indicates that there is an additional weak antiferromagnetic interaction, possibly mediated by intermolecular hydrogen bonds. This interaction could happen, between the apical water molecules and oxygen atoms from neighboring carboxylate groups, as described before and shown in Fig. 13.

The molar susceptibility  $\chi_M$  was fitted by a theoretical Hamiltonian that is consistent with a trinuclear system. The magnetic data were analyzed by means of the analytical expression derived for the magnetic susceptibility with the Hamiltonian

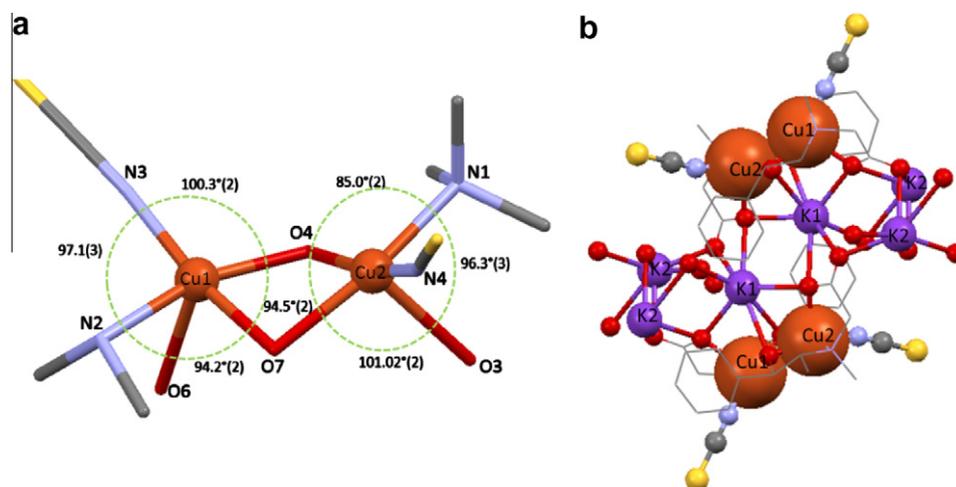


**Fig. 9.** Helicoidal arrangement on the  $c$  axis in compound **7**.

$H = -J[S1S2 + S1S3 + S2S3]$  for local spin values  $S = 1/2$ . With the introduction of an intercluster interaction  $zJ'$ ,  $\chi_M$  is expressed as shown in Eq. (1).

$$\chi_M = \frac{N\mu_B^2 g^2 (1 + 5 \exp(\frac{3J}{2KT}))}{4K((T - zJ')(1 + \exp(\frac{3J}{2KT})))} \quad (1)$$

The best fit parameters for compound **5** can be estimated with  $g = 2.03$ ,  $J = -127 \text{ cm}^{-1}$  and  $zJ' = -0.9 \text{ K}$ , which correspond to moderately antiferromagnetic behavior for an interaction promoted through Cu–O–Cu bridges with a bond angle of  $130.6^\circ$ . Also, the magnetic moment of 1.6 B.M. per copper(II) ion at 298 K indicates a small magnetic interaction between the metal atoms. The EPR spectrum, in the light of the super-exchange parameter from the magnetic measurements, a low temperatures only the doublets should be populated. In 4 K the spectrum consists of a quasi-isotropic broad signal centered at  $g = 2.03$ , which can be assigned to the transitions between the doublets.



**Fig. 8.** a) Copper(II) dinuclear unit in  $\{K_2[Cu_2(S,S(+))cpse]_2(SCN)_2\} \cdot H_2O)_n$  (**7**). b) Arrangement of the potassium ions in the polymeric compound.

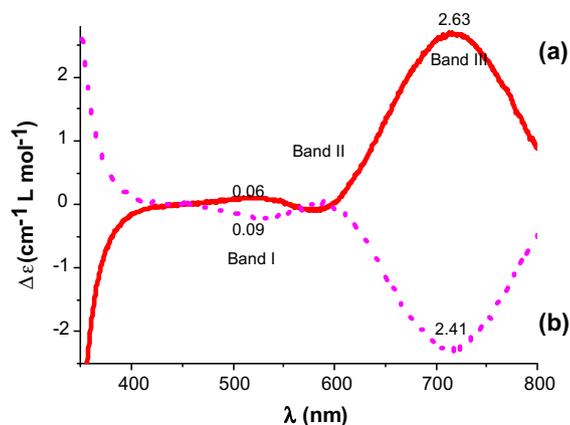


Fig. 10. CD spectra of the trinuclear copper(II) compounds in methanol: (a)  $[\text{Cu}_3(\text{S},\text{S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  [44]; (b)  $[\text{Cu}_3(\text{R},\text{R}(-)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (5).

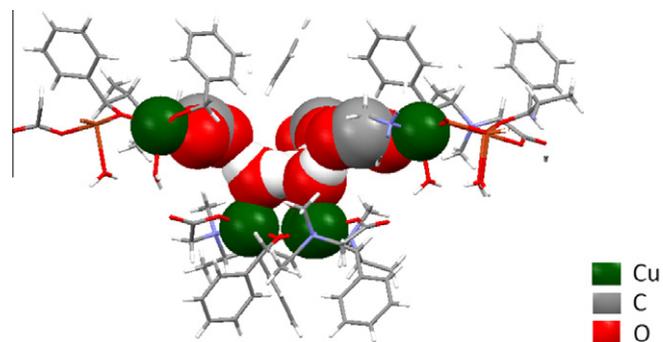


Fig. 13. Intermolecular hydrogen bonding between the apical water molecules and oxygen atoms from neighboring carboxylate groups, in compound 5.

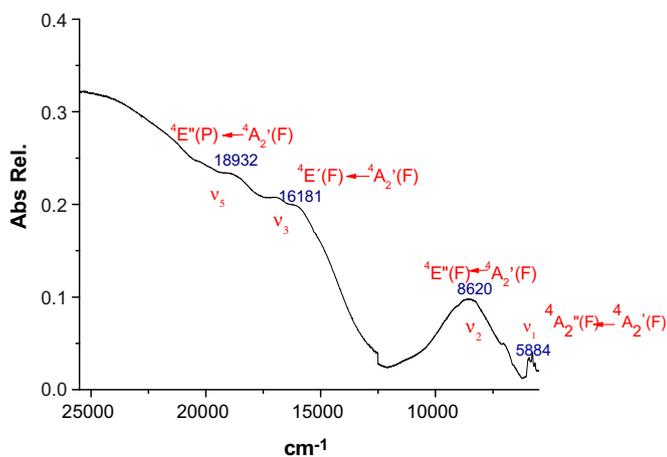


Fig. 11. Electronic spectrum UV-Vis-NIR (solid state) for  $[\text{Co}_3(\text{S},\text{S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (6).

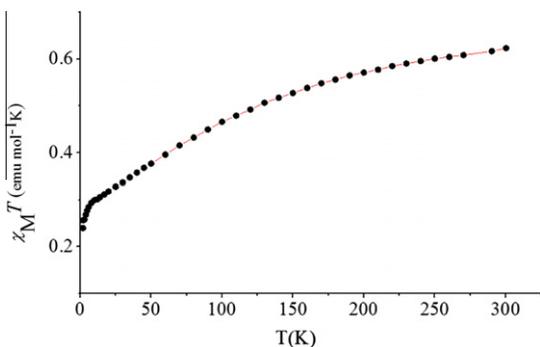


Fig. 12. Temperature dependence of  $\chi_M T$  vs.  $T$  for  $[\text{Cu}_3(\text{R},\text{R}(-)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (5). ..... Experimental data. — Fitting data.

### 3.6.2. Compound $[\text{Co}_3(\text{S},\text{S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (6)

The cobalt(II) compound **6** presents an interesting magnetic behavior, as shown in the corresponding plot of  $\chi_M T$  as a function of temperature  $T$ , in a range of 4–300 K. A change in the slope,  $T_b = 6.4$  K, suggests a super-paramagnetic ordering below this temperature, Fig. 14a, with coherent atomic moments and uniaxial anisotropy.

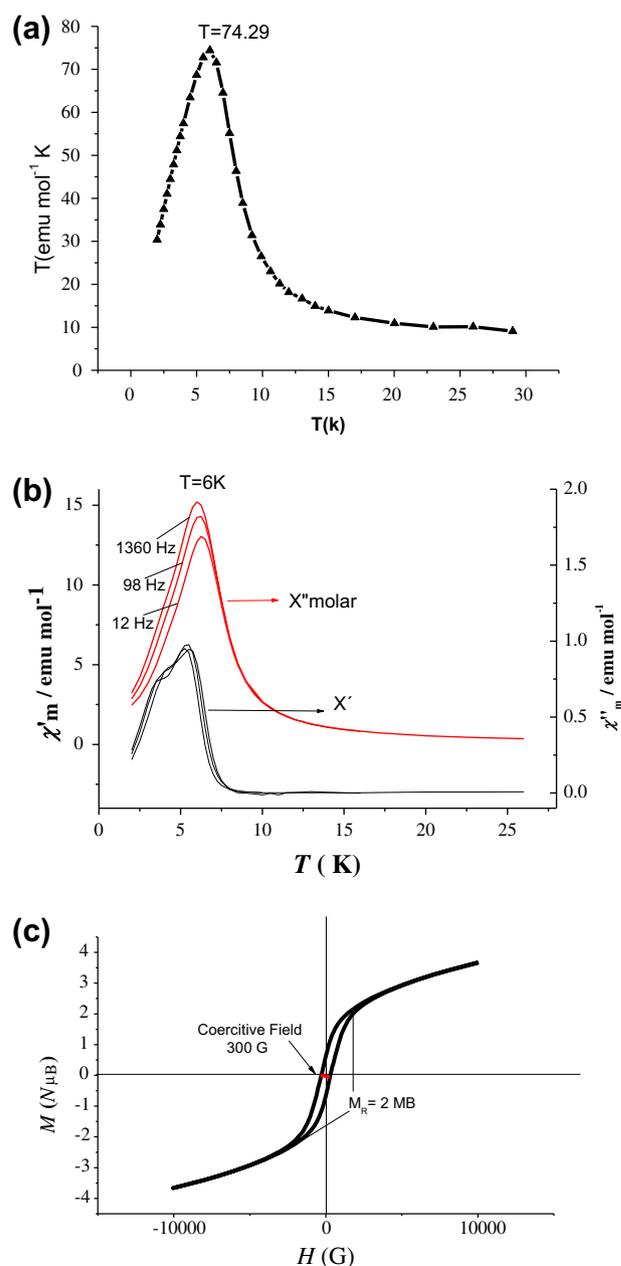


Fig. 14. Experimental data: (a) Temperature dependence of  $\chi_M T$  vs.  $T$ . (b) Out-of-phase component for magnetic susceptibility as a function of the temperature at different frequencies. (c) Hysteresis curve for compound 6.

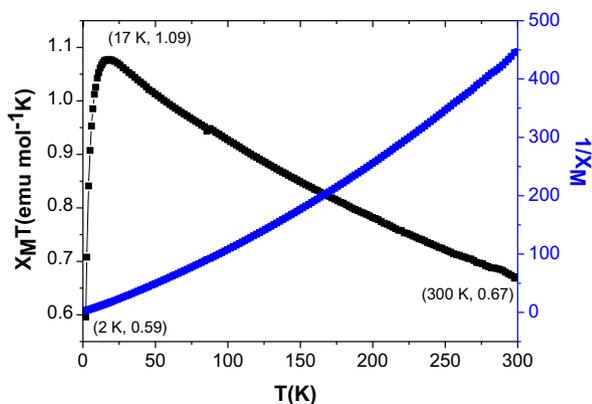


Fig. 15. Experimental data for  $\chi_M T$  vs.  $T$  in compound **7**.

Table 3

Selected bond distances (Å) and angles (°) for **7**.

Atoms	Bond lengths (Å)
Cu1–O4	1.945(5)
Cu1–N3	1.936(7)
Cu1–N2	2.048(7)
Cu1–O6	2.283(4)
Cu2–O7	1.965(5)
Cu2–O3	2.290(5)
Cu2–N4	1.942(7)
Cu2–N1	2.049(6)
	Angles (°)
O7–Cu1–O6	94.2(2)
O6–Cu1–N2	78.9(2)
N2–Cu1–N3	97.1(3)
N3–Cu1–O4	100.4(2)
O4–Cu2–N1	85.0(2)
N1–Cu2–N4	96.6(3)
N4–Cu2–O3	101.01(3)
O3–Cu2–O7	107.6(3)

A study of dynamics effects, related to magnetic relaxation at different frequencies, showed a blocking temperature at  $T = 6.2$  K, which is frequency dependent and shifts with a decrease in the AC frequency, 1360, 98 and 12 Hz, Fig. 14b. Finally, at low temperatures there is a narrow hysteresis loop, indicating the presence of a magnetic monodominium, a remnant magnetization of 2 MB and a coercive field at ca. 300 G. Fig. 14c [50–52]. This compound presents a magnetic moment of 4.32 B.M. at 298 K, per cobalt(II) ion, which is close to the spin only value indicating a small magnetic interaction between the metal ions at room temperature.

### 3.6.3. Compound $\{K_2[Cu_2(S,S(+))cpse)_2(SCN)_2\}$ (**7**)

The molar magnetic susceptibility  $\chi_M$  of  $\{K_2[Cu_2(S,S(+))cpse)_2(SCN)_2\}$  (**7**) was measured in the range of 2–400 K in a field of 5 kOe. The plots of  $\chi_M$  versus  $T$  and  $1/\chi_M$  versus  $T$  are shown in Fig. 15. The  $\mu_{\text{eff}}$  value for compound **7** at room temperature is 2.03 MB. From 300 to 17 K, the value of  $\mu_{\text{eff}}$  increases constantly upon cooling from 2.3 to 2.9 MB. The  $\chi_M$  data were fitted based on the following expression, proposed by Olivier Kahn for chain

Table 4

Selected bond distances (Å) and angles (°) for potassium ions in compound **7**.

Atoms	Bond lengths (Å)
K1–O6	2.692(5)
K1–O7	2.791(4)
K1–O3	2.917(3)
K1–O4	2.744(5)
K1–O8	2.737(7)
K2–O5	2.716(6)
K2–O8	2.956(7)
K2–O9	2.66(1)

compounds of localized spins  $S = 1/2$  [53].

where  $X = J/2KT$ .

The best fit parameters for compound **7** were estimated with  $g = 2.37$ ,  $J = 90.36 \text{ cm}^{-1}$  which correspond to a moderately ferromagnetic behavior for an interaction promoted through Cu–O–Cu bridges.

## 4. Conclusions

In this study, the spectroscopic and magnetic properties of trinuclear copper(II) and cobalt(II) compounds with chiral ligands are reported. The X-ray structure for the trinuclear copper(II) compound shows unique arrangements of the trinuclear units with interesting arrays of intra- and inter-molecular hydrogen bond networks involving metal coordinated water molecules. Additionally, at low temperature, an anti-ferromagnetic coupling was observed for this compound. This weak coupling has been attributed to the intermolecular hydrogen bonding network described above, which allows for a super-exchange pathway. The circular dichroism spectra of the trinuclear copper(II) compounds, with the enantiomerically pure ligands, indicate that the Cotton effect of all electronic transitions is dictated by the chirality of the ligands. On the other hand, the iso-structural trinuclear cobalt(II) compound displays a super-paramagnetic behavior at low temperature. The helicoidal polymeric copper(II) compound **7** presents a weak ferromagnetic above 17 K, where the potassium ions participate on the stabilization of the polymeric chain.

## Acknowledgements

The authors would like to thank CONACyT for student fellowships to Y. Avila-Torres and E.E.-Rodríguez and Grant CB2009-128255 (to L.Q.). A. Vasquez-Badillo is acknowledged for technical support. Financial support by DGAPA (Grant IN212210 to N.B.-B.) is acknowledged.

## Appendix A. Supplementary material

CCDC 893740 and 91402 contain the supplementary crystallographic data for  $[Cu_3(R,R(-))cpse)_3(H_2O)_3] \cdot 8H_2O$  (**5**) and  $\{K_2[Cu_2(S,S(+))cpse)_2(SCN)_2\}$  (**7**), respectively. These data can be obtained free of charge via <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html>, or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44 1223-336-033; or e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk. Supplementary data associated

$$\chi_M = \frac{N\mu_B^2 g^2 ((1 + 5.79999X + 16.90265X^2 + 29.378685X^3 + 29.832959X^4 + 14.036918X^5))^{2/3}}{4K(T - \theta)(1 + 2.79999X + 7.008678X^2 + 8.653864X^3 + 4.5443114X^4)^{2/3}} \quad (2)$$

with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2013.01.003>.

## References

- [1] J. Ribas, Gisper, Coordination Chemistry, Wiley, 2008.
- [2] O. Kahn, C.J. Martínez, Science 279 (1998) 44.
- [3] J.V. Yakhmi, Physica B 321 (2002) 204.
- [4] K. Inoue, M. Ohba, H. Okawa, Angew. Chem., Int. Ed. 42 (2003) 4810.
- [5] H. Imai, I. Katsuya, K. Kikuchi, Y. Yoshida, I. Mitsuhiro, S. Onaka, Angew. Chem., Int. Ed. 43 (2004) 5618.
- [6] E. Coronado, S. Curreli, C. Giménez-Saiz, C.J. Gómez-García, Synth. Met. 154 (2000) 245.
- [7] A. Alberola, E. Coronado, J.R. Galán-Mascarós, C. Giménez-Saiz, C.J. Gómez-García, F.M. Romero, Synth. Met. 133 (2003) 509.
- [8] E. Coronado, C. Martí-Gastaldo, S. Tatay, Appl. Surf. Sci. 254 (2007) 225.
- [9] A. Kumar-Sharma, A. De, R. Mukherjee, Solid State Mater. Sci. 13 (2009) 54.
- [10] O. Kahn, J.S. Miller, A.J. Epstein, MRS Bull. 25 (2000) 1270.
- [11] M. Ohba, K. Okawa, Coord. Chem. Rev. 198 (2000) 318.
- [12] M. Kurmo, Philos. Trans. R. Soc. Lond. A 357 (1999) 3041.
- [13] A.K. Sharma, A. De, R. Mukherjee, Solid State Mater. Sci. 13 (2009) 54.
- [14] L. Driessen, L. Chang, C. Finazzo, S. Gorter, D. Rehorst, J. Reedijk, M. Lutz, Inorg. Chim. Acta 350 (2003) 25.
- [15] A. Escuer, R. Vicente, E. Pealba, X. Solans, M. Front-Barda, Inorg. Chem. 35 (1996) 248.
- [16] G. Kolks, S.J. Lippard, J. Waszczak, J. Am. Chem. Soc. 102 (1980) 4832.
- [17] G. Albada, I. Mutikainen, O. Roubeau, U. Turpeinen, J. Reedijk, Eur. J. Inorg. Chem. (2000) 2179.
- [18] K. Osanai, T. Ishida, T. Nogami, Chem. Lett. 34 (2005) 620.
- [19] M. Lam, Y. Tang, K. Fung, X. You, W. Wong, Chem. Commun. (1997) 957.
- [20] M. Kurmo, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 341 (2000) 395.
- [21] T. Yi, Inorg. Chem. 45 (2006) 1381.
- [22] X. He, C. Zhong, C. Wu, Coord. Chem. 59 (2006) 977.
- [23] M. Murrie, Chem. Soc. Rev. 39 (2010) 1896.
- [24] P. Gerbier, D. Ruiz-Molina, N. Domingo, D. Amabilino, J. Vidal-Gancedo, J. Tejada, D. Hendrickson, J. Veciana, Monatsh. Chem. 134 (2003) 265.
- [25] Bellito, C. Day, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1978) 511.
- [26] K.M. Fromm, Coord. Chem. Rev. 252 (2008) 856.
- [27] K.M. Fromm, E.D. Gueneau, Polyhedron 23 (2004) 1479.
- [28] C. Janiak, Dalton Trans. (2003) 2781.
- [29] D. Gatteschi, R. Sessoli, Angew. Chem., Int. Ed. 42 (2003) 268.
- [30] L. Thomas, F. Lionti, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, B. Barbara, Nature 383 (1996) 145.
- [31] A. Hoshikawa, T. Kamiyama, A. Purwanto, K. Osishi, W. Higemoto, T. Ishigaki, H. Imai, K. Inoue, J. Phys. Soc. Jpn. 73 (2004) 2597.
- [32] M. Minguet, D. Leneau, E. Lhotel, V. Villar, Angew. Chem., Int. Ed. 41 (2002) 587.
- [33] L.D. Barron, J. Vrbancich, Mol. Phys. 51 (1984) 715.
- [34] L.D. Barron, Nat. Mater. 7 (2008) 691.
- [35] E. Coronado, C. Gomez-Garcia, A. Nuez, F. Romero, J. Warenborgh, Chem. Mater. 18 (2006) 2670.
- [36] P. King, W. Wernsdorfer, K. Abboud, G. Christou, Inorg. Chem. 43 (2004) 7315.
- [37] H. Wen, C. Wang, Y. Zhi, J. Zuo, Y. Song, X. You, Inorg. Chem. 45 (2006) 7032.
- [38] G.L.J.A. Rikken, E. Raupach, Nature 390 (1997) 493.
- [39] G.L.J.A. Rikken, E. Raupach, Phys. Rev. E 58 (1998) 5081.
- [40] M. Soler, P. Artus, K. Folting, J. Huffman, D. Hendrickson, G. Christou, Inorg. Chem. 40 (2001) 4902.
- [41] M. Leuenberger, F. Meier, D. Loss, Monatsh. Chem. 134 (2003) 217.
- [42] R. Contreras, A. Flores-Parra, H. López-Sandoval, N. Barba-Behrens, Coord. Chem. Rev. 251 (2007) 1852.
- [43] H. López-Sandoval, N. Barba-Behrens, S. Bernès, N. Farfán-García, H. Höpft, Dalton Trans. (1997) 3415.
- [44] H. López-Sandoval, R. Contreras, A. Escuer, R. Vicente, S. Bernès, H. Nöth, G. Jeffery-Leigh, N. Barba-Behrens, Dalton Trans. 12 (2002) 2648.
- [45] Siemens, XSCANS (release 2.21) Users Manual, Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, WI, USA, 1996.
- [46] G.M. Sheldrick, Acta Crystallogr. 64 (2008) 112.
- [47] P.W. Betteridge, J.R. Carruthers, R.I. Cooper, K. Prout, D.J. Watkin, J. Appl. Crystallogr. 36 (2003) 1487.
- [48] K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 4th Ed., John Wiley & Sons, USA, 1986.
- [49] A.B.P. Lever, Inorganic Electronic Spectroscopy, second ed., Elsevier, The Netherlands, 1986.
- [50] E. Coronado, Ann. Quim. 107 (2011) 21.
- [51] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M.A. Novak, Nature 365 (1993) 141.
- [52] F. Luis, M.J. Martínez-Pérez, O. Montero, E. Coronado, S. Cardona-Serra, E. Martí-Gastaldo, J.M. Clemente-Juan, J. Sese, D. Drung, T. Schuring, Phys. Rev. B 82 (2010) 060403.
- [53] Y.-Q. Xu, J.-H. Luo, D.-Q. Yuan, Y. Xu, R. Cao, M.-C. Hong, J. Mol. Struct. 658 (2003) 223.

# XPS- Characterization of heterometallic coordination compounds with optically active ligands

Yenny Ávila-Torres,<sup>a</sup> Lázaro Huerta,<sup>b</sup> Noráh Barba-Behrens<sup>\*a</sup>

<sup>[a]</sup> *Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, C.U., Coyoacán, México D.F., 04510, México.*

<sup>[b]</sup> *Instituto de Investigaciones en Materiales. Universidad Nacional Autónoma de México, C.U., Coyoacán, México D.F., 04510, México.*

## Abstract

The heterometallic optical complexes  $[\text{Cu}_2\text{Co}(\text{S,S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**1**) and  $[\text{Cu}_2\text{Ni}(\text{S,S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (**2**) were obtained from the mononuclear copper(II) compound by the addition of nickel(II) or cobalt(II) chlorides, where (H<sub>2</sub>cpse) is the acetyl amino alcohol derivative N-[2-hydroxy-1(R)-methyl-2(R)-phenylethyl]-N-methylglycine. In comparison with the homotrimeric copper(II) compound  $[\text{Cu}_3(\text{S,S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , reported previously; the substitution of a copper(II) atom by one cobalt(II) ion gave place to a heterotrimeric compound **1**, which presents ferromagnetic- antiferromagnetic behaviour. When substituting a copper(II) by a nickel(II) ion, the trimeric compound **2** showed an antiferromagnetic coupling. The magnetic behaviour of the heterotrimeric compounds is driven by the nature of the metal ion which was introduced in the copper(II) triangular array. The ligand and its coordination compounds were characterized by IR, UV-Vis- NIR. Their chemical was confirmed by photoelectron spectroscopy (XPS).

*Keywords:* XPS, heterometallic, ferromagnetism, anti-ferromagnetism.

## Introduction

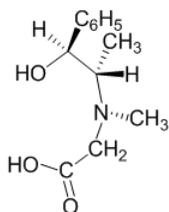
Investigation of novel inorganic-organic mixed represents one of the most active areas of materials science and chemical research. The structural diversity of compounds bearing with more than one metal ions may give place to potential applications in research fields such as: electrical conductivity, magnetism, photomechanism, host-guest chemistry, ion exchange, shape specificity and catalysis [1, 2].

Mixed metal states can allow access to several electronic states and cooperative effects between them [3]. There is a particular emphasis on heterobimetallic complexes, and

much of this research has been directed towards transition metal clusters. High-spin multiplicity in a polymetallic entity could be stabilized without imposing ferromagnetic interactions between the nearest magnetic centers. To achieve this, two high local spins are aligned in the same direction due to antiferromagnetic interactions with a small spin located between them [4, 5, 6].

Chiral ligands have been used in the formation of an extended homochiral two-dimensional (2D) sheet, which, in turn, leads to a conglomerate structure, constructed through the homochiral stacking of the 2D sheets [7]. Also, it can be used such photochemical switches controlled by photoisomerization in the formation of cholesteric phases on nematic hosts, and helical pitches [8]. In the technological field, chiral magnet may participate in process for storage information and gas storage [9, 10].

The d-block metal ions are borderline acids, having a strong tendency to coordinate to N-donors as well as O-donors [11]. The acetyl *pseudoephedrine* derivative *S,S*(+)*H*<sub>2</sub>cpse is a flexible enantiomerically pure ligand, with three potential coordination sites: the nitrogen is an atom, the carboxylic and the alcohol groups, **figure 1**.



**Figure 1.** Structures for (*S,S*(+)*H*<sub>2</sub>cpse)

In this work, we present the synthesis of the heterotrimeric compounds [Cu<sub>2</sub>Ni(*S,S*(+)cpse)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>] $\cdot$ 10H<sub>2</sub>O **1** and [Cu<sub>2</sub>Co(*S,S*(+)cpse)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>] $\cdot$ 4H<sub>2</sub>O **2**. The trinuclear bimetallic compounds, are product of deprotonation of the OH group in the mononuclear copper(II) compound, [Cu(*S,S*(+)Hcpse)<sub>2</sub>] $\cdot$ 2H<sub>2</sub>O; which gives place to an oxo bridge between the metal ions [12]. They were spectroscopically characterized by IR, electronic absorption, atomic absorption, EPR and magnetic susceptibility at variable temperature. Photoemission spectroscopy provided direct electronic information about core-level states at higher binding energies. The heterometallic compounds were spectroscopically compared with trinuclear copper(II) compound [Cu<sub>3</sub>(*S,S*(+)cpse)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>] $\cdot$ 8.5 reported previously [13]. This characterization allowed us to

understand structural similarities between homometallic and heterometallic compounds. Finally, it is considerate that these results contributed significantly to the structural elucidation and the electronic structure of coordination compounds [14,15,16].

## **Experimental section**

### **General remarks**

IR spectra in the range 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  were recorded on a Nicolet FT-IR 740 spectrophotometer using KBr pellets. Electronic spectra (diffuse reflectance), were measured on a Cary 5E Uv-Vis-NIR spectrophotometer over the range 250-2500 nm (40000- 4000  $\text{cm}^{-1}$ ). Elemental analyses were performed on a Fisons EA 1108 elemental analyser. The relationship between metal ions was performed in AA Varian model SpectrAA 20 plus calibrated using SPEX standards for each metal. All experiments were run 10 times to reduce random errors; the reported data are the average values with errors below 0.5%. Magnetic susceptibility measurements were carried out with a pendulum- type magnetometer (MANICS DSM8) equipped with an Oxford CF 1200 S helium continuous-flow cryostat working in the temperature range 300-4 K in a magnetic field of 1.5 T. Diamagnetic corrections were estimated using Pascal constants. The chemical analysis was obtained using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), with of VG Microtech ESCA2000 Multilab UHV system, with an  $\text{K}_\alpha$ x-ray source ( $h\nu = 1486.6$  eV), and CLAM4 MCD analyzer. XPS spectrum was obtained at  $55^\circ$  from the normal surface in the constant pass analyzer energy mode (CAE),  $E_0 = 50$  and 20 eV for survey and high resolution narrow scan. Peak positions were referenced to the background silver  $3d_{5/2}$  core level at 368.20 eV, having a FWHM of 1.10 eV; Au  $4f_{7/2}$  in 84.00 eV and C 1s hydrocarbon groups in 285.00 eV central peak position. The XPS spectra were fitted with the program SDP v 4.1 [17]. The XPS error is based considering a detection limit estimated to be 0.1% in mass and uncertain propagation. For deconvolution analysis the uncertain was estimated at 5%. The valence band (VB) energy zone was obtained.

### **Materials**

The metal salts  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and methanol (J.T. Baker) were used without further purification.

The synthesis of the ligand N-[2-hydroxy-1(S)-methyl-2(S)-phenylethyl]-N-methylglycine (S,S(+)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>cpse) **2** and [Cu(S,S(+))Hcpse]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O compound, was carried out as previously described [18].

### Synthesis of compound [Cu(S,S(+))Hcpse]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O

Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (249.3 mg, 0.125 mmol) was added to a solution of S,S(+)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>cpse (479 mg, 2.13 mmol) in methanol (20 mL). The mixture was stirred for 15 minutes. A blue precipitate appeared immediately, yield 77.8%. Anal. Calcd. for C<sub>24</sub>H<sub>36</sub>CuN<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: C%, 55.98; H%, 6.58; N%, 5.27. Found: C%, 54.58; H%, 6.87; N%, 5.30. IR (KBr ν/cm<sup>-1</sup>): 1612 (ν<sub>as</sub> COO<sup>-</sup>), 1392 (ν<sub>s</sub> COO<sup>-</sup>) Δν = 220 cm<sup>-1</sup> [17].

### Synthesis of compound [Cu<sub>2</sub>Co(S,S(+))cpse]<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O (1)

To a solution in MeOH (20 mL) of [Cu(S,S(+))Hcpse]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (502 mg, 1 mmol), 2 equivalents of NaOH (82 mg) and CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.238 g, 1 mmol) were added. A green-gray solid was obtained over a period of one week, yield 47.8 %. Anal. Calcd for C<sub>36</sub>H<sub>56</sub>Cu<sub>2</sub>CoN<sub>3</sub>O<sub>13</sub>: C, 46.75; H, 6.10; N, 4.54. Exp.: C, 46.45; H, 6.71; N, 4.52. Atomic absorption: Cu:Co 1.78: 1.22 (13.4598% - 8.1445%). IR (KBr ν/cm<sup>-1</sup>): 1632 (ν<sub>as</sub> COO<sup>-</sup>) and 1383 (ν<sub>s</sub>COO<sup>-</sup>), Δν= 249 cm<sup>-1</sup>. cm<sup>-1</sup>.

### Synthesis of compound [Cu<sub>2</sub>Ni(S,S(+))cpse]<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O (2)

To a solution in MeOH (20 mL) of [Cu(S,S(+))Hcpse]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (502 mg, 1 mmol), 2 equivalents of NaOH (82 mg), and NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (245 mg, 1 mmol) were added. A pale green precipitate was obtained over a period of one week, yield 58.5%. Anal. Calcd for C<sub>36</sub>H<sub>74</sub>Cu<sub>2</sub>NiN<sub>3</sub>O<sub>22</sub>: C, 39.78; H, 6.86; N, 3.87. Exp.: C, 39.2; H, 5.36; N, 3.88. Atomic absorption Cu:Ni 1.92: 1.08 (15.6278% - 8.7689%). IR (KBr ν/cm<sup>-1</sup>): 1623(ν<sub>as</sub> COO<sup>-</sup>) and 1377(ν<sub>s</sub>COO<sup>-</sup>), Δν= 246 cm<sup>-1</sup>.

## Results and discussion

### Heterotrinnuclear compounds 1 and 2

When reacting the copper(II) mononuclear [Cu(S,S(+))Hcpse]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (obtained as previously described) [17] in basic conditions, with cobalt(II) or nickel(II) chlorides; there

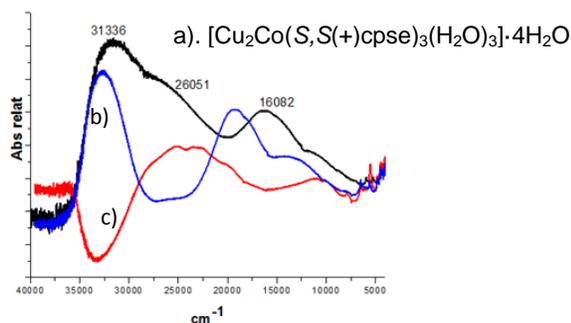
were obtained the corresponding heterotrinnuclear compounds  $[\text{Cu}_2\text{Co}(\text{S},\text{S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**1**) and  $[\text{Cu}_2\text{Ni}(\text{S},\text{S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (**2**).

In these compounds the ligand is coordinated by the nitrogen atom, the carboxylic group and the alcohol group as observed from their IR spectra [19], where the corresponding stretching bands are shifted to lower energies upon coordination to the metal ions, table 1. The  $\nu(\text{C-OH})_{st.}$  is not observed due deprotonation of the OH group and the bridging oxygen coordination to the metal centres.

**Table 1.** Selected IR bands for the ligand and its coordination compounds

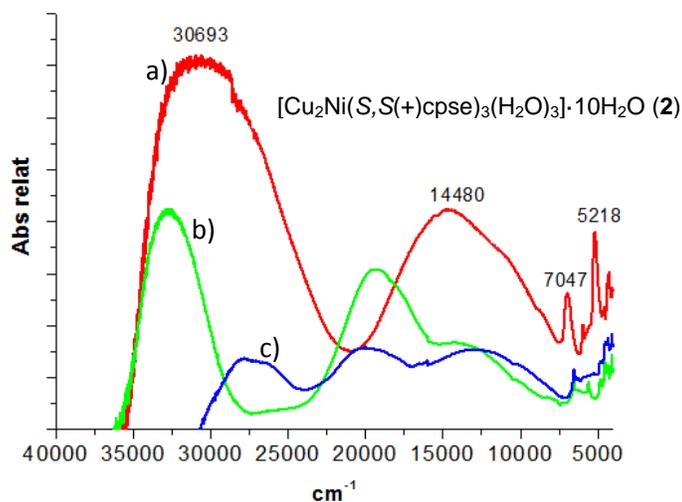
Coordinate compound and ligand	$\nu_{as}(\text{COO}^-)$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_s(-\text{COO}^-)$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu(\text{C-OH})_{st.}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
S,S(+)H <sub>2</sub> cpse	1638	1385	—	1040
$[\text{Cu}_3(\text{S},\text{S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 8.5 \text{H}_2\text{O}$	1631	1385	246	—
$[\text{Cu}_2\text{Co}(\text{S},\text{S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ( <b>1</b> )	1632	1383	249	—
$[\text{Cu}_2\text{Ni}(\text{S},\text{S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ( <b>2</b> )	1623	1377	246	—

In the electronic spectrum of  $[\text{Cu}_2\text{Co}(\text{S},\text{S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  **1**, there are bands corresponding to  $\nu_1 = {}^4\text{A}_2'(\text{F}) \leftarrow {}^4\text{A}'(\text{F}) = 5933 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_2 = {}^4\text{E}'(\text{F}) \leftarrow {}^4\text{A}_2'(\text{F}) = 8770 \text{ cm}^{-1}$  and  $\nu_3 = {}^4\text{E}'(\text{F}) \leftarrow {}^4\text{A}_2'(\text{F}) = 16222 \text{ cm}^{-1}$  for the cobalt(II) ion in a square based pyramid geometry, the latter is a broad band which is superimposed with the expected transition for the copper(II) ion at ca.  $14000 \text{ cm}^{-1}$ [20]. Additionally, there is a CT M-L band at  $31336 \text{ cm}^{-1}$ , **figure 2**. The spectrum was compared with the corresponding mononuclear compounds. It is observed the contribution of the copper(II) and cobalt(II) metal ions in the electronic transitions.



**Figure 2.** Electronic spectra for a)  $[\text{Cu}_2\text{Co}(\text{S},\text{S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**1**), b)  $[\text{Cu}(\text{S},\text{S}(+)\text{cps})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , c)  $[\text{Co}(\text{S},\text{S}(+)\text{cps})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  synthesized previously.

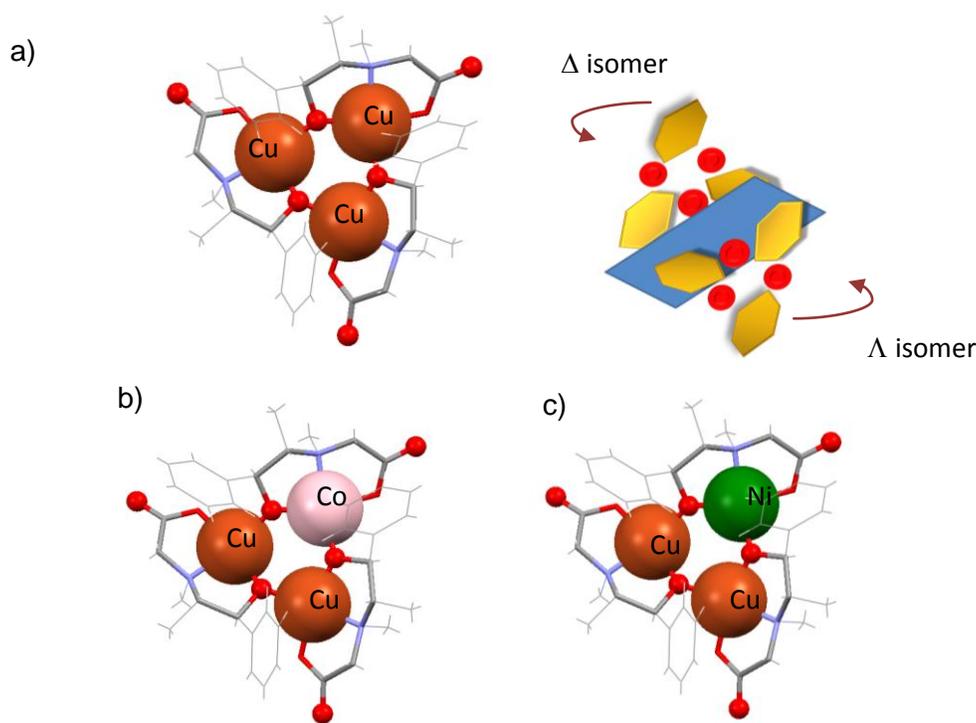
The reflectance spectrum of the  $[\text{Cu}_2\text{Ni}(\text{S},\text{S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  compound **2**, shows transitions in the near infrared that were assigned for a nickel(II) in a square based pyramidal geometry,  ${}^3\text{E}' \leftarrow {}^3\text{E}$  at  $5218\text{ cm}^{-1}$  and  ${}^3\text{A}_2 \leftarrow {}^3\text{E}$  at  $7047\text{ cm}^{-1}$ , the rest of the expected transitions are overlap by the copper(II) transition at  $14285\text{ cm}^{-1}$ , in the same region as for the trinuclear copper(II)  $[\text{Cu}_3(\text{S},\text{S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , **figure 3**.



**Figure 3.** The UV- Vis- NIR electronic spectra for a)  $[\text{Cu}_2\text{Ni}(\text{S},\text{S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (**2**), b)  $[\text{Ni}(\text{S},\text{S}(+)\text{cps})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [17], c)  $[\text{Cu}(\text{S},\text{S}(+)\text{cps})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [17]

In accordance with the atomic absorption, elemental analysis, ultraviolet- infrared visible diffuse reflectance and infrared spectroscopy; it is proposed that the hetrotrinuclear

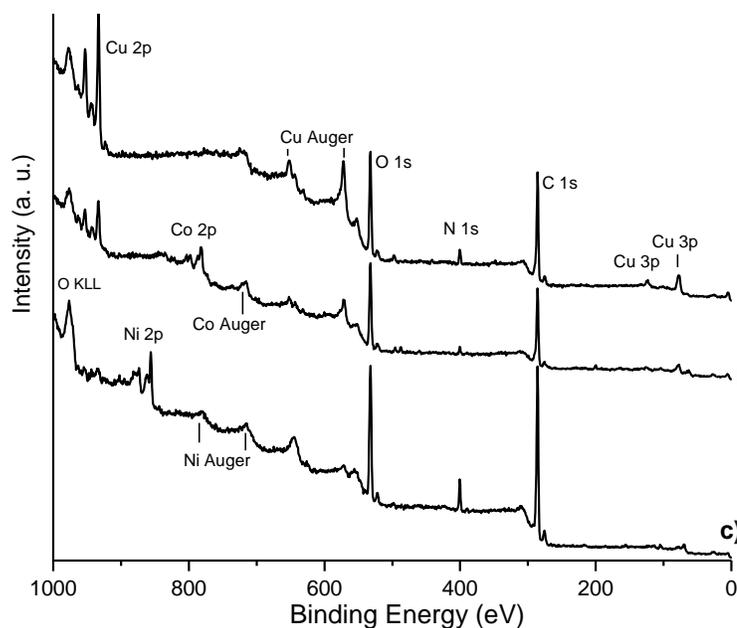
compounds present a similar structure to that  $[\text{Cu}_3(\text{S,S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  reported previously [12]. This structure corresponds to: to three metal ions in a square pyramidal geometry, each of them coordinated to one molecule of the S,S(+)-cpse ligand and to a water molecule in the apical position. The metal centres are bridged by an oxygen atoms from the deprotonated OH group. In the **figure 4**, is shown the chemical structure for the heterometallic compounds. The supramolecular structure for  $[\text{Cu}_3(\text{S,S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  presents interesting arrangements in the crystalline cell, due to the stabilization of a  $\Delta$  isomer. In this system the S,S(+)-cpse and the metal ions contributed to the chirality, **figure 4**.



**Figure 4.** a) Structure of the homotrimeric  $[\text{Cu}_3(\text{S,S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  compound,  $\Delta$  isomer. Proposed structures for **b)**  $[\text{Cu}_2\text{Co}(\text{S,S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**1**), and **c)**  $[\text{Cu}_2\text{Ni}(\text{S,S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (**2**)

In order to further corroborate the structure of the heterometallic compounds, a XPS study was performed for the three compounds. It was compared of the Survey XPS spectra of heterometallic compounds  $[\text{Cu}_2\text{Co}(\text{S,S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**1**)  $[\text{Cu}_2\text{Ni}(\text{S,S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (**2**), with that of  $[\text{Cu}_3(\text{S,S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , **figure**

5. The electronic structure is similar for these compounds. It is observed that there are contributions for: Cu 2p in to  $[\text{Cu}_3(\text{S,S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ; Cu 2p and Co 2p for  $[\text{Cu}_2\text{Co}(\text{S,S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**1**); and Cu 2p and Ni 2p for  $[\text{Cu}_2\text{Ni}(\text{S,S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (**2**).

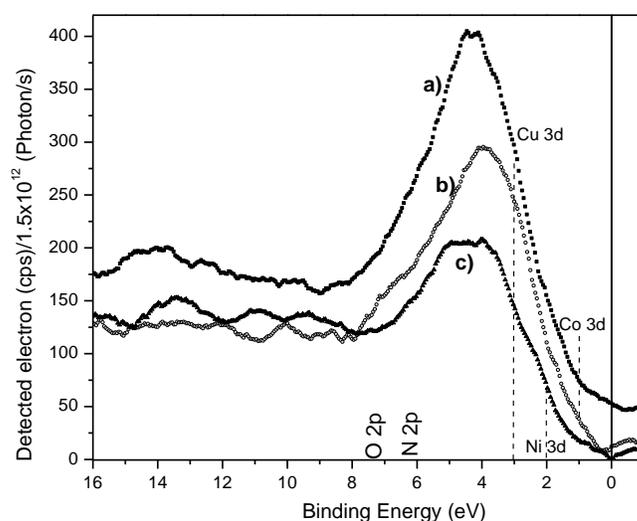


**Figure 5.** Survey XPS spectra of the homometallic and heterometallic compounds. a)  $[\text{Cu}_3(\text{S,S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , b)  $[\text{Cu}_2\text{Co}(\text{S,S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**1**), and c)  $[\text{Cu}_2\text{Ni}(\text{S,S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (**2**).

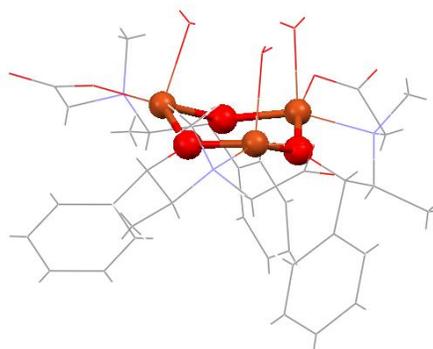
In a XPS interpretation, the general rule is that the BE of the central atom increases as the electronegativity of the attached atoms or groups increases [21]. The difference on electronegativities when substituting copper(II) by cobalt(II) or nickel(II) are not significant, but it is observed the charge transfer between metal ions.

In the XPS valence band spectra for these compounds mainly two peaks are observed. The first one with a single fine structure at a binding energy of 2- 8 eV, originates from photoemission out of the  $d^9$  ground state configuration of copper(II), for which the photo-hole is screened by a charge transfer from the ligand O2p electrons towards the Cu (labelled by  $d^9 \rightarrow d^9\bar{L}$  with  $\bar{L}$  meaning the hole in the O2p ligand states L). For the three

compounds exists a contribution of copper(II). However, heterometallic compounds **1** and **2** present an additional contribution from the cobalt(II), Co 3d (1eV) and nickel(II) Ni 3d (2 eV), **figure 6**. In the crystalline structure for  $[\text{Cu}_3(\text{S,S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  exists a stable six membered ring (Cu1-O-Cu2-O-Cu3-O-Cu1) in a chair conformation, **figure 7**. For this arrangement there is a higher electronic delocalization between metals ions and the oxygen atoms from of the ligand. For the heterometallic compounds is also expected this electronic delocalization. In consequence, the effect on their charge transfer is observed is a shift to positive energy at Fermi level. The second one appears at about 14 eV and presents contributions of the ligand.



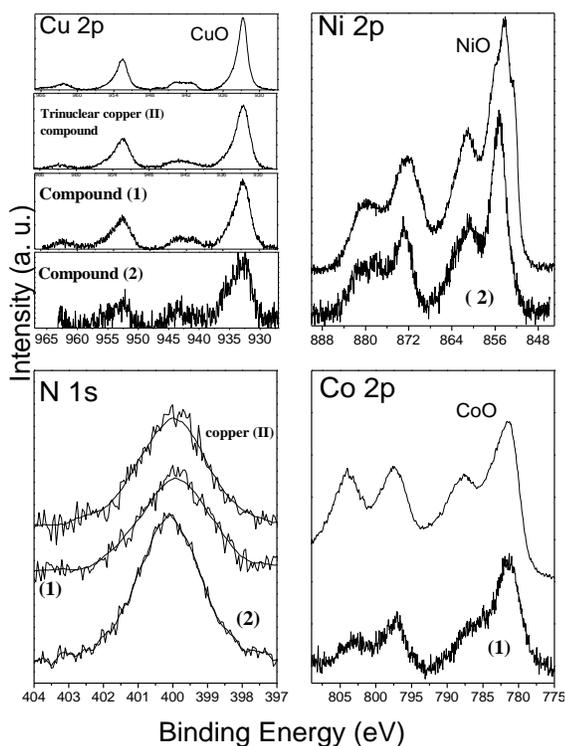
**Figure 6.** XPS valence band spectra of a)  $[\text{Cu}_3(\text{S,S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , b)  $[\text{Cu}_2\text{Co}(\text{S,S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**1**), and c)  $[\text{Cu}_2\text{Ni}(\text{S,S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (**2**).



**Figure 7.** Chair conformation for the  $[\text{Cu}_3(\text{S,S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  structure.

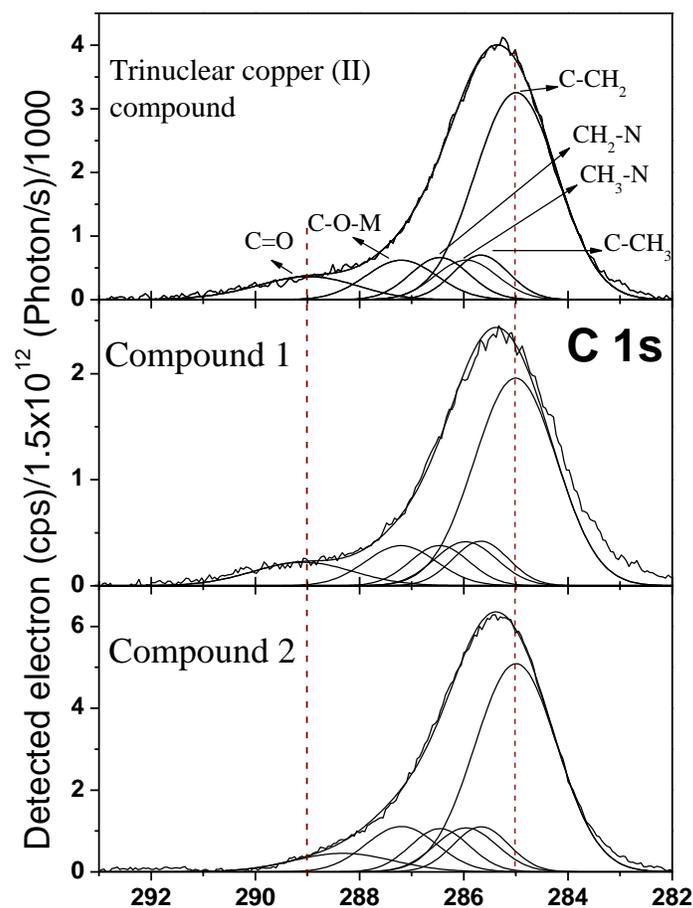
In the **figure 8**, it is shown the binding energies for copper  $2p_{3/2}$ ,  $2p_{1/2}$ ; nickel  $2p_{3/2}$ ,  $2p_{1/2}$  and cobalt  $2p_{3/2}$ ,  $2p_{1/2}$  levels in the three compounds:  $[\text{Cu}_3(\text{S,S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}_2\text{Co}(\text{S,S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**1**),  $[\text{Cu}_2\text{Ni}(\text{S,S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (**2**) synthesized in this work. For copper on  $[\text{Cu}_3(\text{S,S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  compound  $2p_{3/2}$  was found at 932.54 eV (charge transfer shake up satellite peak at 942.80) and  $2p_{1/2}$  in 952.48 eV (charge transfer satellite peak at 962.71 eV). The compounds **1** and **2** present similar peaks to those of the homotrinary copper(II) compound in the expected region for copper(II), therefore this behaviour suggests electronic similarities between the trinuclear compounds. The compounds **1** and **2** spectra, for cobalt (781.53 eV, charge transfer satellite peak at 786.87 and  $2p_{1/2}$  in 797.42 eV, charge transfer satellite peak at 802.96 eV) and nickel (855.20 eV, charge transfer satellite peak at 861.22 and  $2p_{1/2}$  in 872.87 eV, charge transfer satellite peak at 879.47 eV) were compared with CoO [22] and NiO. The satellites were used as a finger print for the recognition of high-spin cobalt(II) and nickel(II). This behaviour is consistent with a  $3d^8$  nickel(II) ion and  $3d^7$  cobalt(II) ion. No evidence of other nickel(II) and cobalt(II) transitions were observed from their spectra. Hence this suggests that in these compounds the metal ions do not contain different oxidation states other than  $2^+$  [23].

The observed binding energy of the **N 1s** XPS transition, at 399.93 eV, is in agreement with reported values for organic amines coordinated to metal atoms in solid state [15]. The nitrogen atom shows a similar electronic behaviour in all studied compounds, **figure 8**.



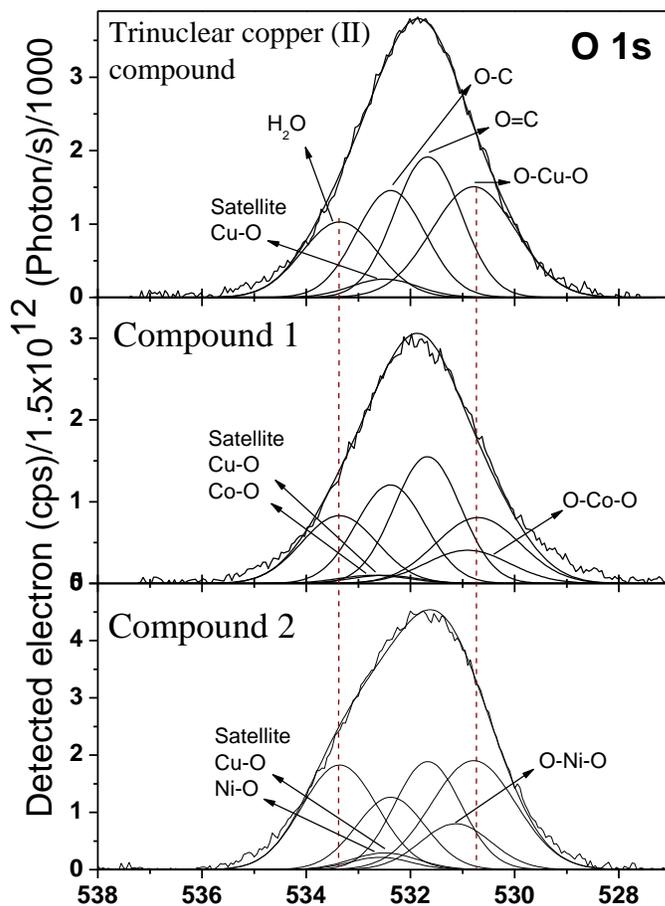
**Figure 8.** XPS spectra of: Cu 2p, Ni 2p, Co 2p and N 1s core level. Compared with the XPS spectra of the homotrinnuclear and heterotrinnuclear compounds **1** and **2**

The XPS core level spectrum for  $[\text{Cu}_3(\text{S,S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  of the **C 1s** region shows the following order: (C-CH<sub>2</sub>) 285.00, (C-CH<sub>3</sub>) 285.67, (CH<sub>3</sub>-N) 285.96 eV, (CH<sub>2</sub>-N) 286.46, (C-O-M; M= metal ion) 287.20 eV and (C=O) 289.09 eV. The binding energy depends on the specific environment in where the functional groups are located. In this context, it is found that C-C is at after C-N and C-O. The increase in bond polarity leads shifted to higher energy. These contributions for C1s level show coordination of the ligand towards metal by nitrogen and oxygen atoms, **figure 9**.



**Figure 9.** XPS spectra for C1s core level in  $[\text{Cu}_3(\text{S,S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  for compound **1** and **2**.

For **O 1s** core level are shown the binding energy corresponding: (O-Cu-O) 530.79 eV, (C=O) 531.67 eV, (C-O) 532.38 eV, (H<sub>2</sub>O-Cu) 533.36 and satellite at 532.50 eV. The allocations were realized for trinuclear copper(II) compound. For compound **1** is additionally observed contributions for O-Co-O and compound **2** O-Ni-O, **figure 10**. The contributions for H<sub>2</sub>O is different in order to amount of water molecules out coordination sphere; compound **2** > trinuclear copper(II) compound > compound **1**.



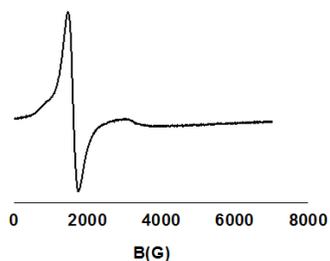
**Figure 10.** XPS spectra O1s core level for  $[\text{Cu}_3(\text{S}, \text{S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  and compounds 1 and 2.

### Magnetic properties of the trinuclear compounds for 1 and 2

To investigate the magnetic interactions in the heterotrimeric compounds, EPR spectra and the magnetic susceptibilities of powdered samples were measured from 4 to 300 K.

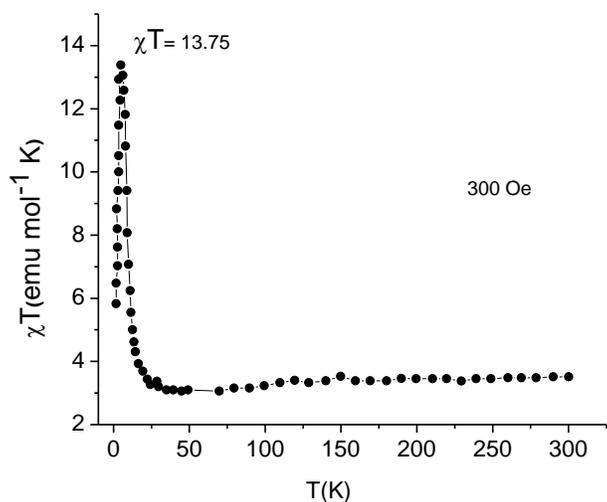
The EPR spectrum at 115 K for  $[\text{Cu}_2\text{Co}(\text{S}, \text{S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (1) corresponds to a high-spin  $d^7$  configuration either in an orbitally nondegenerate ground state ( $^4\text{A}_2$ ) or in an orbitally degenerate ground state ( $^4\text{T}_1$ ) in which the orbital levels are separated by spin-orbit coupling. The orbital angular momentum is quenched and the combined effects of crystal field symmetry and mixture of excited terms through second-order spin-orbit may lead to

a splitting the two doublets. The resonance absorption features appear at g value  $\sim 5.6$ , 3.4 and splitting  $\sim 2.09$ . Hyperfine structure resolved in both  $\sim 5.6$  and  $\sim 2.09$  regions corresponds to an coupling for the cobalt(II)  $I=7/2$ . However, the EPR spectra depicted in **figure 11**, show the overlap signals for copper(II) and cobalt(II) for pentacoordinate complexes of high spin.



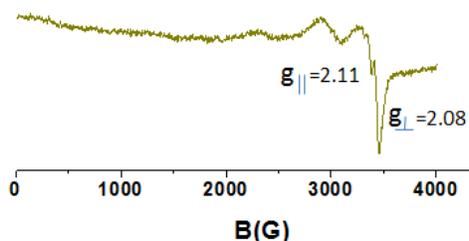
**Figure 11.** EPR spectrum for  $[\text{Cu}_2\text{Co}(\text{S,S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**1**)

The plot of  $\chi_M T$  vs.  $T$  (300- 4 K), where there is a change in the slope. It involves an increase in  $\chi_M T$  as temperature is lowered, followed by a rapid drop at temperatures ( $<13.75$  K). The drop in  $\chi_M T$  below 17 K suggests the presence of a weak intermolecular antiferromagnetic interaction, but after 17 K the ferromagnetic behaviour is showed, **figure 12**. This compound presents a magnetic moment of 8.15 B.M. at 298 K, per all metallic atoms, which is indicating the contribution of the copper(II) and cobalt(II) atoms.



**Figure 12.** Temperature dependence of  $\chi_M T$  vs.  $T$  for  $[\text{Cu}_2\text{Co}(\text{S,S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**1**).

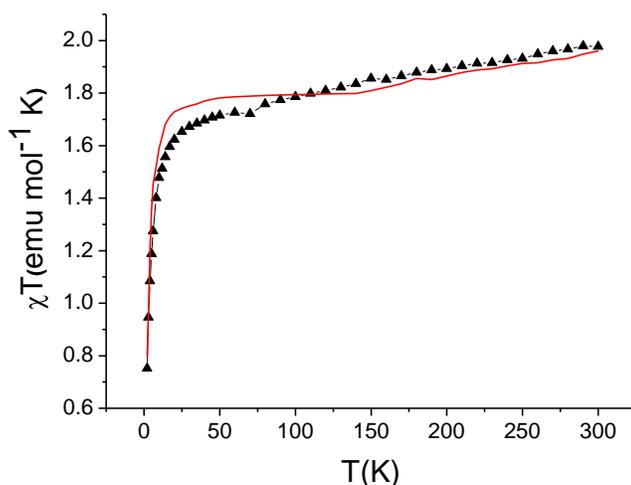
For compound  $[\text{Cu}_2\text{Ni}(\text{S,S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (**2**), in the EPR spectrum at 115 K  $g_{\parallel} > g_{\perp} > g_e$  (2.0023) shows that the unpaired electron is localized in  $dx^2-y^2$  orbital of Cu(II) ions and the spectral features are characteristics of axial symmetry. The complex under study may have square pyramidal geometry in the copper(II) atoms. The value of R parameter ( $g_2 - g_1 / g_3 - g_2$ ) is indicating  ${}^2B_1$  as ground state; thus less than one. For nickel(II) with  $S=1$  are expected signals around of 1000 G, **figure 13**. The magnetic moment of five-coordinated Cu(II)-Cu(II)-Ni(II) complexes at room temperature of 6.15 B.M is representing antiferromagnetic behaviour between metal centres.



**Figure 13.** EPR spectrum for  $[\text{Cu}_2\text{Ni}(\text{S,S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (**2**)

The plot  $\chi_M T$  vs.  $T$ , between 300-4 K is depicted in **figure 14**. It shows an antiferromagnetic behaviour. The experimental data were fitted to the expression derived from the Hamiltonian (1) which corresponds to a triangular array of Cu-Cu-Ni spins. The best fit parameters being  $J = -4.9 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 1.696$ .

$$x_M T = \frac{Ng^2\beta^2}{3k} \frac{6\exp\left(\frac{J}{KT}\right) + 6\exp\left(\frac{2J}{KT}\right) + 30\exp\left(\frac{2J}{KT}\right)}{1 + 3\exp\left(\frac{J}{KT}\right) + 3\exp\left(\frac{2J}{KT}\right) + 5\exp\left(\frac{3J}{KT}\right)} \quad (1)$$



**Figure 14.** Temperature dependence of  $\chi_M T$  vs.  $T$  for  $[\text{Cu}_2\text{Ni}(\text{S,S}(+)\text{cpse})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (2). The solid line shows the theoretical susceptibility calculated by equation (1).

## Conclusions

Cobalt-copper and nickel-copper trinuclear heterometallic compounds, with the chiral ligand (S,S(+))cpse, were studied by photoelectron spectroscopy (XPS). The found core levels for Cu 2p, Ni 2p, Co 2p, C 1s, O 1s and N 1s led to the identification of the chemical structure in correspondence with the crystalline structure for homotrimeric copper(II) compound. In the valence band, we found the effects due to charge transfer between the metal ions and the ligand. These results were in agreement with the spectroscopic and analytical characterization (IR, UV-Vis reflectance diffuse, elemental analysis and atomic absorption). The substitution of a copper(II) atom by one of the cobalt(II) ions gave place to a heterometallic compound **1**, which shows a ferromagnetic-antiferromagnetic magnetic transition. When substituting a copper(II) ion by a nickel(II) ion, the trinuclear compound **2** showed an antiferromagnetic coupling. The magnetic behaviour of the heterotrimeric compounds is driven by the nature of the metal ion which was introduced in the copper(II) triangular array.

## Acknowledgements

The authors would like to thank CONACyT for student fellowships to Y.A.-T; Ramón Vicente (Universitat de Barcelona) for magnetic measurements, Israel Betancourt (IIM-UNAM) for

academic support; Rosalinda Contreras (CINVESTAV) for synthesis of chiral ligands; Horacio López Sandoval (F.Q. UNAM) and financial support by DGAPA (Grant IN212210 to N. B.-B.) is acknowledged.

## References

---

1. Y Jack, Lu. Michael, A. Lawandy, L. Jing. *Inorg. Chem.* **38**, 1999, 2695.
2. W. Kaim, A. Klein, M. G. Ckle. *Acc. Chem. Res.* **33**, 2000, 755.
3. J. Ribas and Gisper, *Coord. Chem.* Willey, 2008.
4. Y. Yang, W. Gu, L. Zhi, F. Xian, S.P. Yan. *J. Coord. Chem.* **61**, 2008, 571.
5. P. Pietrzyk, M. Srebro, M. Rado, Z. Sojka, A. Michalak. *J. Phys. Chem.* **115**, 2011, 2316.
6. O. Kahn, C.J. Martínez, *Science.* **279**, 1998, 44.
7. Y. Sunatsuki, Y. Ikuta, N. Matsumoto, H. Ohta, M. Kojima, S. Iijima, S. Hayami, Y. Maeda, S. Kaizaki, F. Dahan, J. Tuchagues. *Angew. Chem.* **115**, 2003, 1652.
8. M. Zahangir, T. Yoshioka, T. Ogata, T. Nonaka, S. Kurihara. *J. Chem. Eur.* **13**, 2007, 2641.
9. B. Kesanli, W. Lin. *Coord. Chem. Rev.* **246**, 2003, 305.
10. M. Eddaoudi, D.B. Moler, H. Li, B. Chen, T.M. Reineke, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi. *Acc. Chem. Res.* **34**, 2001, 319.
11. Qi Yue, Jin Yang, Guang-Hua Li, Guo-Dong Li, Wei Xu, Jie-Sheng Chen, Su-Ning Wang. *Inorg. Chem.* **44**, 2005, 5241.
12. H. López-Sandoval, R. Contreras, A. Escuer, R. Vicente, S. Bernés, H. Nöth, G. Jeffery-Leigh, N. Barba-Behrens. *Dalton Trans.* **12**, 2002, 2648.
13. R. Contreras, A. Flores-Parra, H. López-Sandoval, N. Barba-Behrens. *Coord. Chem. Rev.* **251**, 2007, 1852.
14. F. Reinert, S. Hufner. *New Journal of Physics.* **7**, 2005, 97.
15. E. Solomon, L. Basumallick, P. Chen, P. Kennepohol. *Coord. Chem. Rev.* **249**, 2005, 229.
16. F. de Groot, A. Kotani. *Core Level Spectroscopy of solids.* CRC Press. 2008.
17. SDP v4.1 (32 bit) Copyright© 2004, XPS International, LLC, Compiled in January 2004.
18. H. López-Sandoval, N. Barba-Behrens, S. Bernès, N. Farfán-García, H. Höpft. *Dalton Trans.* 1997, 3415.

- 
19. K. Nakamoto. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4<sup>th</sup> Ed, Jhon Wiley & Sons, USA, 1986.
20. A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2<sup>a</sup> Ed, Elsevier, The Netherlands, 1986.
- 21 . W.F. Egelhoff Jr. *Surf. Sci. Rep.* **6** , 1987, 253
22. E.E. Khawaja, S.M.A. Durrami, F.F. Al- Adel, M.A. Salimi, S.Hussaim. *J. Mater.Sci.* **30**, 1995, 225.
- 23 . G. Long, R. D. Willelt. *Inorg. Chim. Acta.* **313**, 2001, 1.