



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

ESTUDIO ESTRUCTURAL Y MAGNÉTICO DE COMPUESTOS  
TETRANUCLEARES DE COBRE(II) CON LIGANTES DERIVADOS DE IMIDAZOL

**TESIS**

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRA EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. CARMEN ANAYELY CRUZ GALVÁN

DRA. NORAH Y. BARBA BEHRENS  
FACULTAD DE QUÍMICA

CIUDAD DE MÉXICO, JUNIO 2018



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.

## **MIEMBROS DEL JURADO**

**Presidente:** Dra. Martha Elena Sosa Torres

**Vocal:** Dr. Jesús Valdés Martínez

**Vocal:** Dra. Elizabeth Chavira Martínez

**Vocal:** Dra. América Rosalba Vázquez Olmos

**Secretario:** Dr. Gustavo Tavizón Alvarado

## **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA**

Laboratorio 211, Departamento de Química Inorgánica

Estudios de Posgrado, Facultad de Química. UNAM

Este trabajo se presentó en el V Latinamerican Bioinorganic Chemistry, Querétaro, México, 2016 y el Encuentro de Química Inorgánica, Sonora, México, 2017.

---

Asesor del tema

Dra. Noráh Yolanda Barba Behrens

---

Sustentante

Q. Carmen Anayely Cruz Galván

*A mi madre, por su dedicación constante  
y su apoyo incondicional en todos los  
ámbitos de mi vida. Te amo.*

## *Agradecimientos*

- A la Universidad Nacional Autónoma de México por la oportunidad otorgada para mi desarrollo personal y profesional.
- A los proyectos CONACYT CB2012-178851 y DGAPA IN224516 por el financiamiento de este trabajo.
- A la beca otorgada por CONACYT, 593137.
- A la USAII por el apoyo y eficiencia en los estudios realizados durante este proyecto.
- A la Dra. Noráh Y. Barba por el tiempo invertido en este proyecto y por darme la oportunidad de formar parte de su grupo de investigación. También agradezco infinitamente su paciencia y apoyo tanto profesional como personal, por impulsarme a ir por más y enseñarme que, aunque el camino es difícil, es posible. Gracias por formar parte de mi vida y estar presente en los momentos gratificantes y también en las situaciones difíciles. Agradezco su apoyo incondicional.
- Biol. Patricia Fierro por su atención constante durante todo el proyecto y su apoyo tanto técnico como moral. Por su apoyo incondicional y por brindarme su apoyo incondicionalmente.
- A los sinodales: Dra. Martha Sosa T., Dra. América Vázquez O., Dra. Elizabeth Chavira M., Dr. Gustavo Tavizón A. y al Dr. Jesús Valdés por el tiempo invertido en la revisión de este trabajo y su valiosa aportación a este proyecto.
- A mis amigos del grupo de investigación por su apoyo incondicional durante todo este tiempo, gracias por estar conmigo en los buenos momentos y también en los tiempos complicados, gracias por escucharme y brindarme su amistad. Gracias Karen Robles, Silvia Flores, Mónica Aguilar, Alma García, Rubí Navarro, Naitzé Ortiz, Juliana Rincón, Rodrigo Castro, Guillermo Durán, Horacio López, Walter Fugarolas, Irvin y David C. A Víctor Barrera y Francisco Yoe además de su amistad, gracias por su apoyo con el estudio magnético de este trabajo. A Pedro Sarmiento por su apoyo con los espectros de RPE para este proyecto y por su amistad, así como Daniel Páez y Alfonso Rito, por estar ahí cuando más los necesité y brindarme su amistad. A todos ustedes, gracias, los aprecio mucho.

- A mis hermanos, Carlos Isaf Cruz G. y Paola Lizbeth Cruz G. por estar conmigo en todo momento, por escucharme y recibirme siempre con los brazos abiertos, los amo.
  
- A Esperanza Bermeo Rangel, mi mamá y mi amiga. Gracias por escucharme y estar presente en toda mi vida, por amarme tanto y buscar lo mejor para mí, significas mucho en mi vida y le agradezco infinitamente a Dios por estar conmigo, te amo mamá.
  
- Finalmente, y para cerrar con broche de oro, a mis padres, J. Carlos Cruz Báez y Alejandra Galván Bermeo por recibirme siempre con amor, por ahoyarme en cada decisión que tome en mi vida, aunque no siempre estén de acuerdo. Gracias por reír, celebrar, llorar y caminar conmigo, por escucharme, entenderme, animarme, levantarme y estar presentes en cada etapa de mi vida. Esta es una meta más que conquistamos juntos y gracias por ser el soporte que mantiene de pie mi vida. Les amo profundamente.

*Esto no hubiera sido posible sin ustedes, ¡Gracias!*

# ÍNDICE

Tabla de abreviaturas	1
Introducción	2
1. Marco de referencia	
Comportamiento magnético	4
Interacción magnética	6
Ley de Curie	10
Aproximación de Van Vleck	13
Estudio magnético	15
Resonancia Paramagnética Electrónica	17
2. Antecedentes	
Compuestos tetranucleares del tipo $\text{Cu}_4\text{L}_4\text{X}_6\text{O}$	24
Estructura de los compuestos tetranucleares del tipo $\text{Cu}_4\text{L}_4\text{X}_6\text{O}$	25
Aproximaciones para calcular J en compuestos tipo $\text{Cu}_4\text{L}_4\text{X}_6\text{O}$	29
Comportamiento magnético de los compuestos tipo $\text{Cu}_4\text{L}_4\text{X}_6\text{O}$	32
Resonancia paramagnética electrónica de los compuestos tipo $\text{Cu}_4\text{L}_4\text{X}_6\text{O}$	35
Compuestos obtenidos previamente en el grupo de investigación	37
Ligantes derivados de imidazol	41
3. Planteamiento del problema, hipótesis y objetivos	44
4. Desarrollo experimental	47
5. Resultados	
5.1 Caracterización de los compuestos de coordinación	

Análisis elemental y rendimiento de reacción	54
Espectroscopía Infrarroja	54
Espectroscopía Electrónica y momento magnético efectivo	58
Resonancia Magnética Nuclear	59
5.2 Difracción de rayos X	
Arreglo supramolecular	61
Análisis estructural	69
Estabilidad de los compuestos tetranucleares en sólido	76
Estabilidad de los compuestos tetranucleares en disolución	77
5.3 Estudio electrónico: Resonancia Paramagnética Electrónica	80
5.4 Estudio magnético	87
6. Conclusiones	101
7. Referencias	105
8. Anexos	111



## Tabla de abreviaturas

$A^{\text{Cu}}$	Constante de acoplamiento hiperfino
$A^{\text{N}}$	Constante de acoplamiento superhiperfino con nitrógeno
$A^{\text{X}}$	Constante de acoplamiento superhiperfino con halógeno
$g$	Constante giromagnética
$H$	Campo magnético
$J$	Constante de acoplamiento magnético intramolecular
$\chi$	Susceptibilidad magnética
$\chi_{\text{M}}$	Susceptibilidad magnética molar
$k$	Constante de Boltzmann
$M$	Magnetización
$\mu_{\text{B}}$	Magnetón de Bohr
$\mu_{\text{ef}}$	Momento magnético efectivo
$T$	Temperatura
$zJ$	Constante de acoplamiento magnético intermolecular
	Ligantes
2-miz	2-metilimidazol
2-mfsiz	2-metil-1(fenilsulfonil)etil-1H-imidazol
4-miz	4-metilimidazol
5,6-dmbz	5,6-dimetilbencimidazol
bz	Bencimidazol
clotri	Clotrimazol
dmsbz	5,6-dimetil-1-[2-(fenilsulfonil)etil]bencimidazol

## INTRODUCCIÓN

En este trabajo se presenta la síntesis de compuestos tetranucleares de cobre(II) del tipo  $\text{Cu}_4\text{L}_4\text{X}_6\text{O}$ , compuestos de coordinación con cuatro átomos de cobre unidos a un átomo de oxígeno central y, a su vez, puenteados por halógenos (Br o Cl). Cada átomo de cobre presenta un ligante imidazólico coordinado mediante nitrógeno, estabilizando preferentemente geometría bipirámide trigonal. El interés de sintetizar este tipo de compuestos radica en su similitud con el cobre Z, un cúmulo tetranuclear presente en las bacterias oxidonitroreductasa que cataliza la reacción de reducción de  $\text{N}_2\text{O}$  a  $\text{N}_2$ . En la literatura se encuentran reportados varios compuestos de coordinación del tipo  $\text{Cu}_4\text{L}_4\text{X}_6\text{O}$  y han sido estudiados estructural, catalítica, electrónica y magnéticamente, sin embargo, la influencia de los ligantes en todos los casos no ha sido estudiada, por lo que en este trabajo se propuso estudiar una serie de compuestos de coordinación con diversos sustituyentes sobre un ligante en común, imidazol.

Se obtuvieron 7 compuestos de coordinación, fueron caracterizados mediante técnicas espectroscópicas y analíticas:  $[\text{Cu}_4(2\text{-miz})_4\mu_2\text{-Cl}_6\mu_4\text{-O}]$  (1),  $[\text{Cu}_4(2\text{-miz})_4\mu_2\text{-Br}_6\mu_4\text{-O}]$  (2),  $[\text{Cu}_4(4\text{-miz})_4\mu_2\text{-Cl}_6\mu_4\text{-O}]$  (3),  $[\text{Cu}_4(\text{bz})_4\mu_2\text{-Cl}_6\mu_4\text{-O}]$  (6),  $[\text{Cu}_4(\text{bz})_4\mu_2\text{-Br}_6\mu_4\text{-O}]$  (7),  $[\text{Cu}_4(5,6\text{-dmbz})_4\mu_2\text{-Cl}_6\mu_4\text{-O}]$  (8) y  $[\text{Cu}_4(5,6\text{-dmbz})_4\mu_2\text{-Br}_6\mu_4\text{-O}]$  (9). Y se añadieron al estudio de los compuestos obtenidos previamente en el grupo de investigación:  $[\text{Cu}_4(\text{clotri})_4\mu_2\text{-Cl}_6\mu_4\text{-O}]$  (4),  $[\text{Cu}_4(\text{clotri})_4\mu_2\text{-Br}_6\mu_4\text{-O}]$  (5),  $[\text{Cu}_4(\text{dmsbz})_4\mu_2\text{-Br}_6\mu_4\text{-O}]$  (10),  $[\text{Cu}_4(\text{dmsbz})_4\mu_2\text{-Cl}_6\mu_4\text{-O}]$  (11),  $[\text{Cu}_4(2\text{-mfsiz})_4\mu_2\text{-Cl}_6\mu_4\text{-O}]$  (12) y  $[\text{Cu}_4(2\text{-mfsiz})_4\mu_2\text{-Br}_6\mu_4\text{-O}]$  (13).

El objetivo de este trabajo es realizar un análisis magnetoestructural de los compuestos tetranucleares de cobre (II), para determinar la influencia del ligante en el comportamiento magnético del cúmulo tetranuclear. Se observó que el tamaño y naturaleza de los ligantes influyen en las distancias alrededor del metal, geometría, propiedades electrónicas, comportamiento supramolecular y magnético de los tetranucleares.

# 1. MARCO DE REFERENCIA

### Comportamiento magnético

Desde el punto de vista microscópico, un electrón tiene asociado un momento angular orbital y un momento angular de espín, estos combinados dan origen al momento magnético. El momento magnético de una muestra es la relación entre las propiedades electrónicas ( $\mu_B$ ), la capacidad de la muestra para permitir el paso o atracción de campo magnético ( $\mu_0$ ), un campo magnético (H) y el nivel de energía más alto ocupado por los electrones ( $D(E_F)$ ), estas variables se relacionan mediante la siguiente expresión:

$$m = \mu_0 \mu_B^2 H D(E_F) \quad \text{ec. 1.1}$$

$\mu_B$  es una constante conocida como magnetón de Bohr, es utilizada como unidad de medida del magnetismo a nivel atómico por ser el valor más pequeño posible para un momento magnético electrónico [1].

El momento magnético por volumen produce magnetización (M) y considerando que los átomos poseen momento magnético  $i$ , la constante de Avogadro (N) se suma a la expresión de magnetización.

$$M = \frac{dm}{dV} \rightarrow M = \sum_i N_i m_i \quad \text{ec. 1.2}$$

Esta magnitud se considera la más importante en el campo de la magnetoquímica, describe lo que sucede dentro de la muestra cuando se impone un campo magnético y puede expresarse como momento magnético por unidad de volumen, masa o mol. La variación de la magnetización con respecto al campo externo resulta en susceptibilidad magnética ( $\chi$ ) que comúnmente se expresa en unidades de  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ .

Al someter una muestra a un campo magnético externo, la respuesta de los electrones hacia el campo puede originar una corriente contraria al campo magnético impuesto, contrarrestando su efecto, esto anula la fuerza del campo aplicado de tal forma que presenta un comportamiento diamagnético. Otra forma de entender el diamagnetismo es a través de la ley de Lenz: *“Cuando el flujo a través*

de un circuito eléctrico cambia, una corriente inducida se establece en dirección opuesta al flujo de carga proveniente del campo impuesto” [1,2]. Todos los átomos tienen contribución diamagnética, dicha contribución ha sido cuantificada y se reporta en la literatura como constantes de Pascal. En el caso contrario, cuando el momento magnético de los electrones se alinea de alguna manera con el campo magnético externo, la muestra presenta “paramagnetismo”. La suma de ambas contribuciones resulta en la susceptibilidad magnética total de una muestra.

En ausencia de un campo magnético externo, el momento magnético de espín de todos los electrones se encuentran desordenado a cualquier temperatura y estos se orientan una vez que un campo magnético externo se impone, a temperatura suficientemente baja es posible que este ordenamiento permanezca aun cuando el campo magnético se retira. La orientación de los momentos magnéticos de espín no es total, por lo que la suma de la magnitud y dirección de cada vector resulta en una respuesta total que se representa con flechas en la figura 1.1.

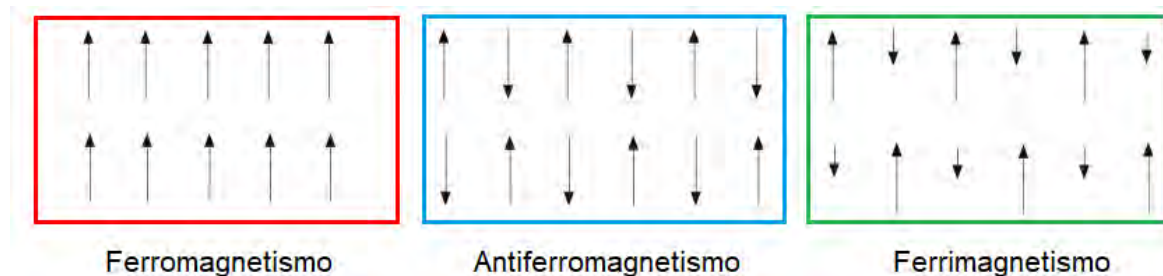


Figura 1.1. Orientación del espín electrónico ante el campo magnético externo

El comportamiento magnético se clasifica tres categorías:

- Cuando todos los electrones se orientan con la misma magnitud a favor del campo magnético se presenta *ferromagnetismo*, este comportamiento se mantiene aun cuando el campo magnético ha sido retirado, incluso si la interacción magnética es fuerte se considera un magneto permanente y presenta magnetización espontánea.
- Si los electrones en una muestra se orientan a favor y en contra del campo magnético externo y la suma de los momentos magnéticos es cero (es decir,

con la misma magnitud), el comportamiento se denomina *antiferromagnético*. Este fenómeno no presenta magnetización espontánea.

- Cuando los electrones se orientan a favor y en contra del campo magnético externo con diferente magnitud (es decir, la suma de los momentos magnéticos es diferente de cero) se conoce como *ferrimagnetismo*.

Sin embargo, los electrones de valencia no están aislados, por lo que es posible que estos interactúen a través del espacio o por intermediarios que permitan la interacción entre ellos [4,5,6].

### *Interacción magnética*

Existen diferentes formas en la que los sistemas electrónicos pueden interactuar entre y a través de las moléculas, algunas de ellas se describen a continuación.

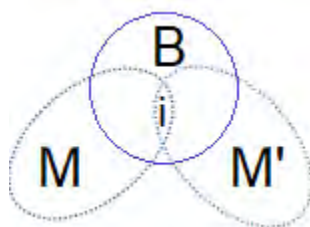
La interacción directa entre metales se da a través del enlace metal-metal, donde los electrones de valencia suelen aparearse y así presentar un comportamiento silencioso (silente), es decir, diamagnético. La interacción de valencia mixta es otro tipo de interacción directa que consiste en el intercambio de electrones de valencia desapareados entre metales con diferente estado de oxidación, hacia orbitales del metal vecino, a diferencia del enlace metal-metal, esta interacción si contribuye al paramagnetismo y produce acoplamientos antiferromagnéticos.

Las interacciones indirectas requieren de un intermediario para lograr la interacción electrónica, tal es el caso del magnetismo itinerante donde los electrones, las repulsiones Coulómbicas y la energía cinética son los responsables de la interacción. Otro tipo de acoplamiento indirecto es la interacción tipo RKKY (nombrado así por los autores que propusieron este tipo de interacción magnética: Ruderman, Kittel, Kasuya, Yosida), donde un conjunto de electrones funge como puente para comunicar a los metales a larga distancia.

Los metales de transición también suelen interaccionar a través del traslape de los orbitales de un átomo no metálico (B) con los orbitales de los metales involucrados.

Los ligantes que funcionan como puentes son moléculas, radicales o iones diamagnéticos que deben ser lo suficientemente pequeños para permitir la interacción entre los electrones provenientes de los metales, como óxidos,  $O^{2-}$ ,  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ .

La figura 1.2 representa el traslape de los orbitales metálicos ( $M$ ,  $M'$ ) mediante la participación del orbital del ligante ( $B$ ), y en este sistema, los electrones no se encuentran situados sobre orbitales  $d$  puros, sino que están parcialmente deslocalizados en el ligante puente o incluso sobre el orbital atómico del otro metal. El punto  $i$  en la misma figura es conocido como densidad de solapamiento, da información sobre el grado de traslape entre los metales y los orbitales atómicos que poseen al electrón desapareado, la combinación de estos orbitales da lugar a orbitales magnéticos.



*Figura 1.2. Esquema simplificado del traslape de orbitales entre los átomos  $M$ ,  $B$  y  $M'$*

La deslocalización electrónica existente en el punto  $i$  es descrita mediante una integral de traslape y conforme aumenta el número de electrones en los centros metálicos, aumenta el grado de dificultad de la integral y con ello, los cálculos relacionados [6].

Particularmente, este tipo de interacción electrónica es de mayor interés en el campo de la magnetoquímica, ya que el ligante neutro disminuye la energía entre los orbitales atómicos de los metales lo suficiente para permitir la interacción entre los electrones desapareados, debido a que los orbitales del átomo neutro funcionan literalmente como puente para permitir la interacción entre los electrones y con esto, el acoplamiento entre ellos.

El caso más sencillo es el acoplamiento entre dos metales con un electrón desapareado respectivamente ( $i$  y  $j$ ) cuyas funciones de onda corresponden a los estados de espín 0 y 1. Las energías asociadas a cada estado son:

$$E_S = E^0 + C_{ij} + J_{ij} \quad \text{y} \quad E_T = E^0 + C_{ij} - J_{ij} \quad \text{ec. 1.3}$$

Donde los subíndices S y T corresponden a los estados singulete y triplete respectivamente. Considerando la aproximación de Heisenberg y las ecuaciones anteriores, se propone describir el sistema mediante el siguiente Hamiltoniano:

$$\hat{H}_S = -2 \sum_{i < j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad \text{ec.1.4}$$

$S_i$  y  $S_j$  corresponden al espín electrónico total de los sistemas  $i$  y  $j$ ,  $J$  se refiere a la constante de interacción isotrópica. La constante  $J$  representa la diferencia entre el estado singulete y triplete, el signo indica el tipo de comportamiento magnético.

Como ejemplo de lo anterior, en la figura 1.3 se muestra la formación del orbital molecular correspondiente a un compuesto dinuclear de cobre puenteado por un átomo neutro [1,6].

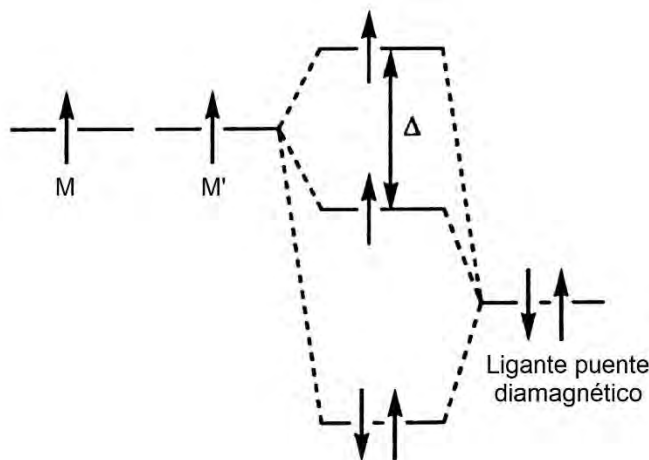


Figura 1.3. Orbital molecular del sistema M-B-M'

Si cada metal posee un electrón desapareado y sus correspondientes orbitales d están degenerados, el estado triplete da origen a un acoplamiento ferromagnético como se observa en la figura 1.4. Sin embargo, cuando entre los dos metales existe



una diferencia de energía que es más grande que la energía de apareamiento, los electrones se aparean estabilizando un estado singulete que resulta en un acoplamiento antiferromagnético (figura 1.4).

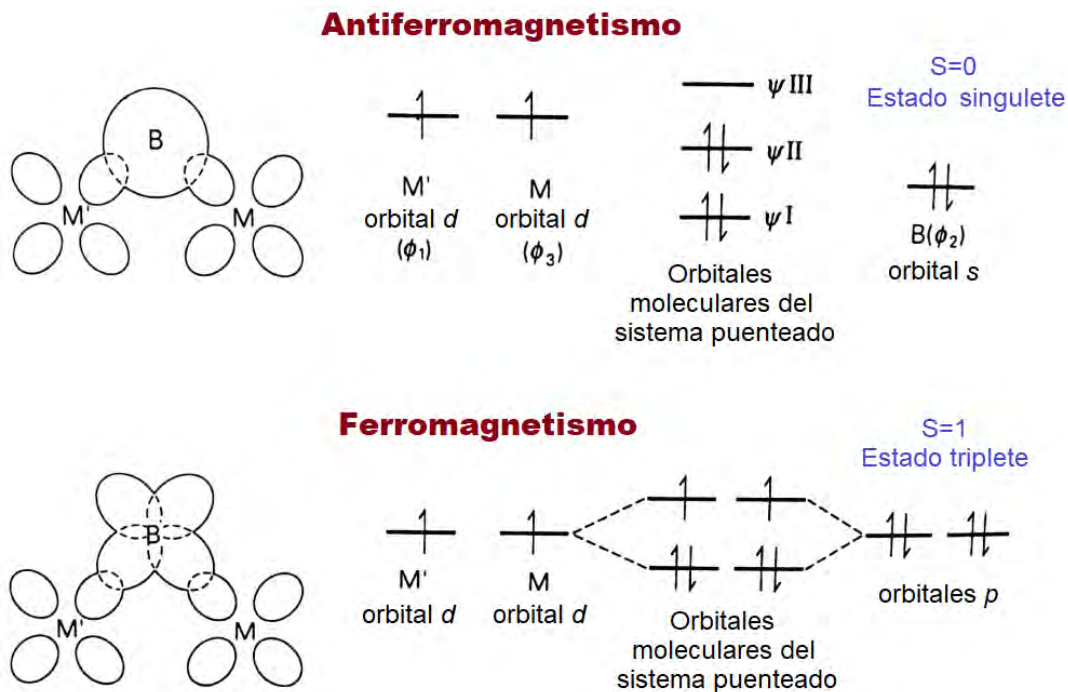


Figura 1.4. Participación de orbitales en el acoplamiento magnético y estados singulete-triplete

La energía asociada a la interacción entre los dos espines deslocalizados  $S_M$  y  $S_{M'}$  se relaciona en la siguiente expresión

$$S = S_M + S_{M'} \rightarrow E(S) = -\frac{J}{2} S(S + 1) \quad \text{ec. 1.5}$$

La diferencia de energía entre los estados singulete y triplete es medido por el parámetro de interacción isotrópica ( $J$ ) cuyo signo indica el tipo de comportamiento que presenta una muestra:

$$J = E_{S=0} - E_{S=1} \quad \text{ec. 1.6}$$

El parámetro de interacción es positivo cuando la energía asociada al estado triplete es más grande que el estado singulete, entonces el estado basal es  $S=1$  donde los electrones están desapareados y siguiendo la regla de máxima multiplicidad de

espín, los electrones se encuentran inicialmente orientados hacia la misma dirección, por lo tanto, al imponer un campo magnético externo los electrones se ordenan a favor de éste. Cuando la energía del estado singulete es mayor, los electrones se encuentran apareados en el estado basal y el resultado del parámetro  $J$  es negativo, en este caso, cuando se impone un campo magnético externo los electrones se desaparean aleatoriamente, lo que permite la direccionalidad opuesta y a favor del campo magnético impuesto. En otras palabras, valores negativos de  $J$  indican acoplamiento antiferromagnético mientras que  $J$  positiva un acoplamiento ferromagnético [2,5].

El parámetro de interacción ( $J$ ) puede ser modificado variando el ligante puente entre los átomos metálicos, esto conlleva a diferencias en tamaño, electronegatividad, traslape entre los orbitales atómicos, distancias y ángulos en el puente. Otra manera de modificar el parámetro  $J$  es quitando o sustituyendo el ligante terminal, ya que puede alterar la geometría del metal o simplemente modificar la distancia entre el metal y el ligante, cambiando la eficiencia del traslape orbital.

En sistemas polinucleares, un ángulo cercano a  $90^\circ$  entre  $M-B-M'$  y una distancia pequeña entre el metal y el ligante implica un mayor traslape entre los orbitales  $d$  del metal debido a la cercanía entre ellos, esto permite que los electrones se sitúen sobre orbitales diferentes favoreciendo un estado basal  $S=1$ , que como ya se mencionó, corresponde a un acoplamiento ferromagnético. Por otra parte, conforme aumenta el ángulo y la distancia  $M-B$ , los metales se encontrarán más alejados favoreciendo el apareamiento de los electrones sobre un mismo orbital y el generando un acoplamiento antiferromagnético.

### *Ley de Curie*

Considérese que los momentos magnéticos electrónicos dentro de los átomos no interactúan entre sí y que se encuentran desorientados inicialmente debido a su energía térmica, una vez expuestos ante un campo magnético, los momentos

magnéticos se alinean ligeramente. Lo anterior fue propuesto por Langevin y explica la dependencia de la susceptibilidad magnética ante la temperatura en los sistemas paramagnéticos [1].

La imposición de un campo magnético sobre una muestra origina el efecto Zeeman que produce el máximo desdoblamiento de los términos (L y S) y niveles electrónicos generando estados energéticos, este fenómeno es descrito por la suma del Hamiltoniano de Heisenberg y el Hamiltoniano de efecto Zeeman

$$\hat{H} = \hat{H}_s + \hat{H}_z \rightarrow \hat{H}_s = -2 \sum_{i < j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - g\mu_B H_0 \sum S_{iz} \quad \text{ec. 1.7}$$

La diferencia de energía entre los estados fundamentales y excitados provocan que no todos los estados estén poblados, térmicamente el estado fundamental es el que posee la mayor cantidad de población electrónica y solo una fracción ocupa los estados excitados (según la energía que presenten). El cálculo de la magnetización en una muestra debe tomar en cuenta la diferencia de población entre los estados energéticos, por lo que se introduce la estadística de Boltzmann ( $P_n$ ) para describirla.

$$P_n = \frac{Nn}{N} = \frac{e^{-En/kT}}{\sum e^{-En/kT}} \quad \text{ec. 1.8}$$

Al introducir  $P_n$  en la ecuación de magnetización se obtiene:

$$M = N \sum_{m_s} \mu_n P_n \quad \text{ec. 1.9}$$

Sustituyendo  $P_n$ , recordando que  $\mu_n = -m_s g\mu_B$  donde  $m_s = \pm 1/2$

$$M = \frac{N \sum_{-1/2}^{+1/2} \mu_n e^{\left(\frac{-En}{kT}\right)}}{\sum_{-1/2}^{+1/2} e^{\left(\frac{-En}{kT}\right)}} = \frac{Ng\mu_B}{2} \left[ \frac{e^{\left(\frac{g\mu_B H}{2kT}\right)} - e^{\left(\frac{-g\mu_B H}{2kT}\right)}}{e^{\left(\frac{Hg\mu_B H}{2kT}\right)} + e^{\left(\frac{-Hg\mu_B H}{2kT}\right)}} \right] \quad \text{ec. 1.10}$$

Cuando la temperatura no es muy baja (cercana a temperatura ambiente) el resultado del cociente  $g\mu_B H/KT$  es mucho menor a 1, por lo tanto la exponencial de la ecuación anterior resulta en  $1 \pm \frac{g\mu_B H}{2KT}$  y la ecuación de magnetización se simplifica de la siguiente forma

$$M = \frac{Ng^2\mu_B^2 H}{3kT} \quad \text{ec. 1.11}$$

La magnetización hasta ahora toma en cuenta el efecto del campo magnético externo (H) sobre una muestra (N) cuyos estados energéticos se desdoblan (g) y están parciamente poblados (k) a cierta temperatura (T). La magnetización se calcula mediante la susceptibilidad magnética y el campo magnético impuesto, esta relación nos lleva a la siguiente expresión:

$$\chi_M = \frac{Ng^2\mu_B^2}{3kT} = \frac{C}{T} \quad \text{ec. 1.12}$$

Esta expresión es conocida como ley de Curie y es válida cuando  $kT$  es grande, por este motivo solo es aplicable a temperaturas no tan bajas. Esta teoría asume que los momentos magnéticos en los átomos no interactúan entre sí, sin embargo, no es así, por lo que Weiss sugiere la existencia de una interacción interna entre los momentos magnéticos localizados y que, ante un campo magnético, estos se alinean de manera paralela (teoría conocida a la que denomina campo molecular), a partir de esta consideración se llega a la ecuación Curie-Weiss:

$$\chi_M = \frac{C}{T-\theta} \quad \text{Donde} \quad \theta = \frac{zJ S(S+1)}{3k} \quad \text{ec. 1.13}$$

$z$  es el número de moléculas vecinas cercanas alrededor de una molécula magnética en la red cristalina y  $\theta$  es la intersección de la línea recta obtenida del gráfico  $1/\chi$  vs  $T$  en el eje  $x$  (figura 1.5). El signo de  $\theta$  es indicativo del comportamiento magnético del compuesto, si  $\theta$  es positiva el sistema es ferromagnético, si es negativa el sistema es antiferromagnético, pero si es cero, el sistema obedece la ley de Curie [6].

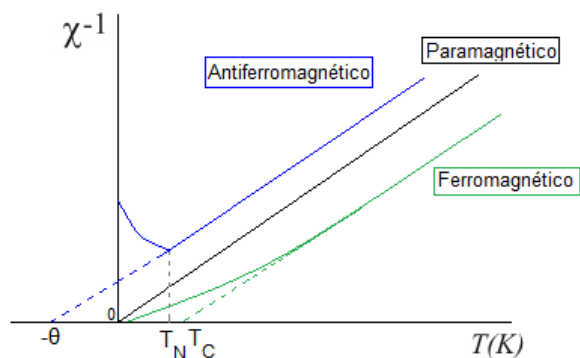


Figura 1.5. Ley de Curie Weiss para sistemas  $\theta > 0$ ,  $\theta = 0$  y  $\theta < 0$

La ecuación de Curie-Weiss útil para materiales no diluidos cuyo comportamiento es casi perfecto respecto al paramagnetismo (ferromagnético), sin embargo, no es lo suficientemente aplicable para muchos compuestos. De las curvas  $\chi_M$  vs T es posible deducir si el comportamiento de la muestra es ferromagnético por la presencia de un punto de inflexión en la curva conocido como temperatura de Curie o antiferromagnético por el punto de inflexión en la temperatura de Néel. En el tiempo en el que se desarrollaron las ecuaciones anteriores fue previo al nacimiento de la mecánica cuántica, por lo que posteriormente se realizaron aproximaciones más precisas, sin embargo, la ley propuesta por Curie es una buena base para sustentar las aproximaciones posteriores a su tiempo [1,6,7].

#### Aproximación de Van Vleck

La ecuación de Van Vleck fue desarrollada durante el nacimiento de la mecánica cuántica, por lo que incluye la contribución del acoplamiento espín-órbita mediante la introducción de un Hamiltoniano que describe al sistema, estados energéticos y efecto Zeeman. En el caso más general de un sistema  $s = 1/2$ , la energía asociada se descompone en función de las perturbaciones añadidas al sistema:

$$E_n = E_n^{(0)} + HE_n^{(1)} + H^2 E_n^{(2)} \quad \text{ec. 1.14}$$

El primer término corresponde a  $\lambda L \cdot S$  ( $\lambda =$  constante de acoplamiento espín-órbita) y describe al sistema antes de la perturbación Zeeman, el segundo término se

refiere a la imposición del campo magnético (H) que genera la perturbación Zeeman de primer orden donde  $E_n^{(1)}$  corresponde a la energía del momento magnético de cada estado desdoblado por H, finalmente el tercer término pertenece al término Zeeman de segundo orden.

Regresando a la deducción de la ecuación de Curie (ecuación X donde M contiene E), es posible sustituir el término de energía  $E_n$  original por  $E_n$  de la ecuación 1.15 (antes descrita), de tal forma que se llega a la siguiente expresión:

$$\chi_M = N \frac{\sum_n \left[ \frac{(E_n^{(1)})^2}{kT} - 2E_n^{(2)} \right] e\left(\frac{-E_n^{(0)}}{kT}\right)}{\sum_n e\left(\frac{-E_n^{(0)}}{kT}\right)} \quad \text{ec. 1.15}$$

La ecuación anterior puede simplificarse y expresarse en términos de S considerando que la suma del estado total de espín S y la magnetización al cuadrado son igual a  $g^2\mu_B^2[S(S+1)(2S+1)/3]$  y que la suma en el denominador en  $\chi_M$  es igual a la suma de  $(2S+1)\exp(-E_s^0/Kt)$ , de esta forma la ecuación 1.16 se expresa como sigue:

$$\chi_M = \frac{Ng^2\mu_B^2}{3kT} \frac{\sum_s S(S+1)(2S+1) e\left(\frac{-E_s^0}{kT}\right)}{\sum_s S(S+1) e\left(\frac{-E_s^0}{kT}\right)} \quad \text{ec. 1.16}$$

Esta expresión es conocida como ecuación general de Van Vleck y es modificada según la aplicación que se le dé [6]:

- Un término n veces degenerado sin interacción con términos excitados

- Término fundamental singulete con términos excitados no poblados térmicamente, con los que interactúa
- Término fundamental n veces degenerado con términos excitados no poblados térmicamente con los que interactúa
- Términos fundamental n veces degenerados con términos excitados accesibles térmicamente

La ecuación 1.17 ha sido la base para cálculos sobre magnetismo y ha sido modificada según el sistema que se trate, tales como sistemas mononucleares y polinucleares.

### *Estudio magnético*

Como todas las técnicas de análisis, la instrumentación para el estudio del comportamiento magnético de los compuestos ha sido modificada desde sus inicios, así, a lo largo de los años han surgido instrumentos cada vez más precisos con el mismo fin, conocer el comportamiento magnético de una muestra a través de la imposición de un campo magnético externo. El método de Faraday, balanza de Gouy, magnetómetro de muestra vibrante y SQUID son algunas técnicas empleadas para la determinación de la magnetización y susceptibilidad magnética en una muestra.

La balanza de Gouy es un instrumento sencillo y práctico que se basa en la medición del peso de una muestra después de someterla ante un campo magnético, esta técnica forma parte de la caracterización básica de la mayoría de los compuestos de coordinación, da información sobre la geometría y estado de oxidación. Es una técnica que proporciona información rápidamente y la ecuación que relaciona las variables experimentales con el momento magnético efectivo es la siguiente:

$$\mu_{ef} = 2.84 (\chi_{corr} \cdot T)^{1/2} \quad \text{Ec. 1.17}$$

Donde  $T$  es la temperatura a la que se realiza el experimento y  $\chi_{\text{corr}}$  es la susceptibilidad magnética molar corregida por la suma de contribuciones diamagnéticas de los átomos involucrados (constantes de Pascal).

Aunque la información que esta balanza proporciona es relevante, no es suficiente para conocer el comportamiento magnético de una muestra.

El planteamiento de modelos matemáticos para estudiar el comportamiento magnético de una muestra es de suma importancia para obtener resultados experimentales sobre la magnetización ( $M$ ), susceptibilidad magnética molar ( $\chi_M$ ) y momento magnético efectivo ( $\mu_{\text{ef}}$ ), la variación de estos parámetros ante la temperatura y el campo magnético impuesto dan información relevante sobre el tipo de acoplamiento magnético que presenta una muestra, la magnitud de este acoplamiento y el estado basal del metal en la molécula.

La susceptibilidad molar en función de la temperatura genera una curva cuya forma es característica para el tipo de acoplamiento que la muestra presenta. La susceptibilidad magnética molar tiende a infinito a temperaturas cercanas a 0 K y al incrementar la temperatura,  $\chi_M$  decrece de manera monótona y rápidamente a cierto valor de temperatura y posteriormente se estabiliza, este comportamiento en la curva es característica de un compuesto con acoplamiento ferromagnético. Por el contrario, a bajas temperaturas la susceptibilidad magnética es cercana a cero para compuestos con acoplamiento antiferromagnético, la curva crece conforme aumenta la temperatura y al llegar a un punto máximo, decrece de manera monótona hasta estabilizarse a altas temperaturas. Naturalmente, cuando no existe acoplamiento en la muestra ( $J=0$ ) la curva generada en el gráfico obedece la ley de Curie [1,6]. La figura 1.6 muestra de manera gráfica el comportamiento de las curvas según el acoplamiento presente:



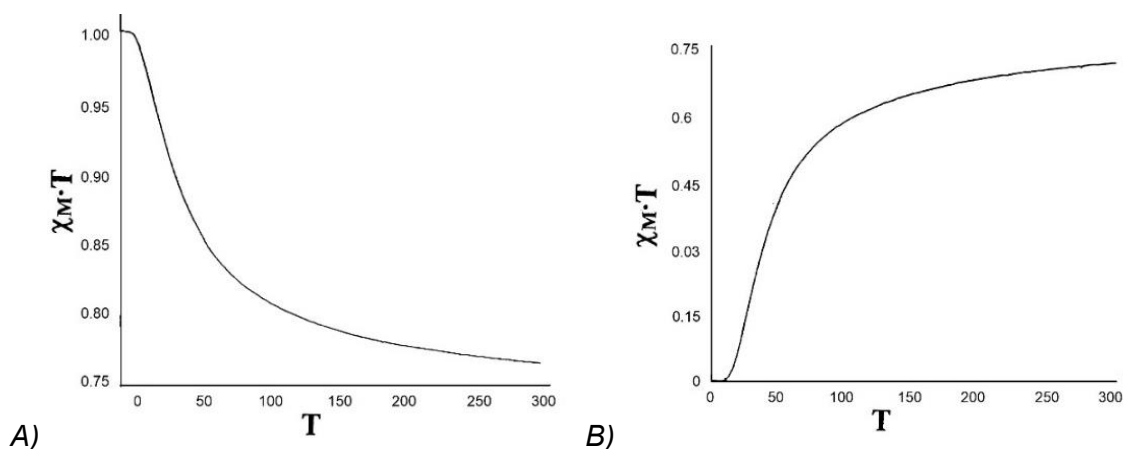


Figura 1.6. Curvas correspondientes A) acoplamiento ferromagnético y B) antiferromagnético

En compuestos antiferromagnéticos, la intensidad del máximo en la curva disminuye conforme mayor sea el momento angular total de espín y a su vez, el desplazamiento del máximo en la curva hacia temperaturas altas indica que la constante de acoplamiento  $J$  es más negativa. A partir de los resultados experimentales es posible calcular el parámetro de interacción isotrópica mediante el ajuste teórico de las curvas experimentales empleando las aproximaciones de Van Vleck. Este estudio además proporciona información sobre fenómenos magnéticos tales como presencia de frustración de espín, temperaturas de bloqueo y cambios de fase, donde el comportamiento magnético cambia de ferromagnético a antiferromagnético y viceversa [2,7,8,9].

### *Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE)*

La resonancia paramagnética electrónica se aplica a diversas áreas de la ciencia incluyendo la química de coordinación, cuyo interés es el estudio de la naturaleza de iones metálicos con electrones desapareados. Se trata de una técnica no destructiva muy sensible, que se basa en la interacción del espín electrónico desapareado y el campo magnético impuesto.

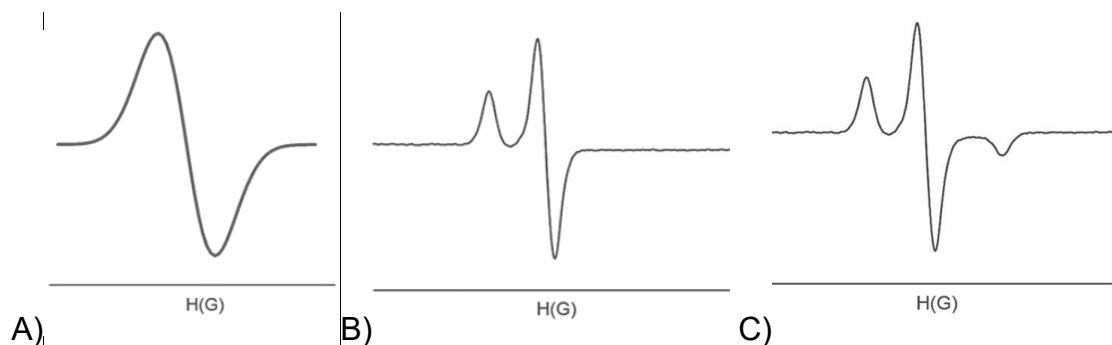
La técnica consiste en imponer una frecuencia fija a la muestra en estudio y realizar un barrido de campo magnético, esto promueve transiciones entre espines

electrónicos que produce un desdoblamiento en los niveles energéticos del sistema una vez alcanzada la condición de resonancia (efecto Zeeman):

$$\Delta E = h\nu = Hg\mu_B \quad \text{ec. 1.18}$$

A partir de la ecuación 1.19 es posible calcular la constante giromagnética ( $g$ ), que depende del núcleo donde se encuentre el electrón y a través de la interacción espín-órbita del núcleo,  $g$  proporciona información sobre el ambiente químico del centro metálico, tal como el estado de oxidación y geometría del metal (incluyendo distorsiones). La constante giromagnética es adimensional y para un electrón libre su valor es de 2.0023, este se modifica cuando el momento magnético del electrón interactúa con el momento magnético del núcleo.

En el caso más sencillo de un electrón desapareado sobre un metal, la forma del espectro proporciona información sobre el sistema de estudio, según la respuesta del electrón desapareado ante el campo magnético impuesto (figura 1.7).



*Figura 1.7. Respuesta del electrón ante el campo magnético impuesto: A) sistema isotrópico, B) sistema anisotrópico axial, C) sistema anisotrópico rómbico.*

El inciso A) de la figura 1.7 muestra una única señal que indica que el sistema es totalmente simétrico, la respuesta de los electrones desapareados de la muestra ante el campo magnético impuesto presenta la misma magnitud en dirección de los ejes  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , para los que se asigna una constante giromagnética total. El inciso B) muestra un sistema anisotrópico axial con dos tipos de  $g$ , la señal más intensa similar a la de un sistema isotrópico es el resultado de los espines orientados en los ejes  $x$  y  $y$ , mientras que la señal de menor intensidad a la izquierda de la señal

anterior está asociada a la respuesta del electrón sobre el eje z, las constantes también son conocidas como perpendicular ( $g_{\perp}$ ) y paralela ( $g_{\parallel}$ ) respectivamente. Finalmente, el inciso C) representa un sistema anisotrópico rómbico cuyas constantes son  $g_x$ ,  $g_y$  y  $g_z$ .

Las señales en el espectro se desdoblan según el número de núcleos metálicos presentes en la molécula ( $n$ ) y su espín nuclear ( $I$ ), es así como se puede conocer el número de señales esperadas para una molécula específica. En el caso de electrones sobre núcleos con el mismo espín nuclear, la relación que permite predecir el número de señales es  $2nI+1$ .

El desdoblamiento es resultado del acoplamiento hiperfino que existe entre el espín electrónico y el espín nuclear, esta interacción se describe mediante una constante de acoplamiento ( $A$ ) que se obtiene de la separación entre las señales, la constante de acoplamiento hiperfino se expresa en gauss (G), sin embargo, la representación correcta es en términos de energía ( $\text{cm}^{-1}$ ). Adicionalmente, cuando el electrón interactúa con los núcleos vecinos, las señales de acoplamiento hiperfino presentan desdoblamientos adicionales debidos a la interacción del electrón con los núcleos cercanos, cuya constante describe el acoplamiento superhiperfino.

Para ejemplificar lo anterior, considerese una mezcla de dos compuestos mononucleares de cobre(II) en DMSO/metanol, estudiados mediante RPE a 77 K. Los compuestos son  $[\text{CuCl}(\text{L1})(\text{fen})] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  (a) y  $[\text{CuCl}(\text{L2})(\text{fen})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (b), donde los ligantes son  $\text{L1} = 2-((5\text{-nitrofurán-2-il)metileneamino)fenol}$  y  $\text{L2} = 2-(4\text{-nitrobenzilideneamino)fenol}$  respectivamente. El espectro obtenido es la suma de los dos compuestos contenidos en la disolución y se presentan por separado (figura 1.8).

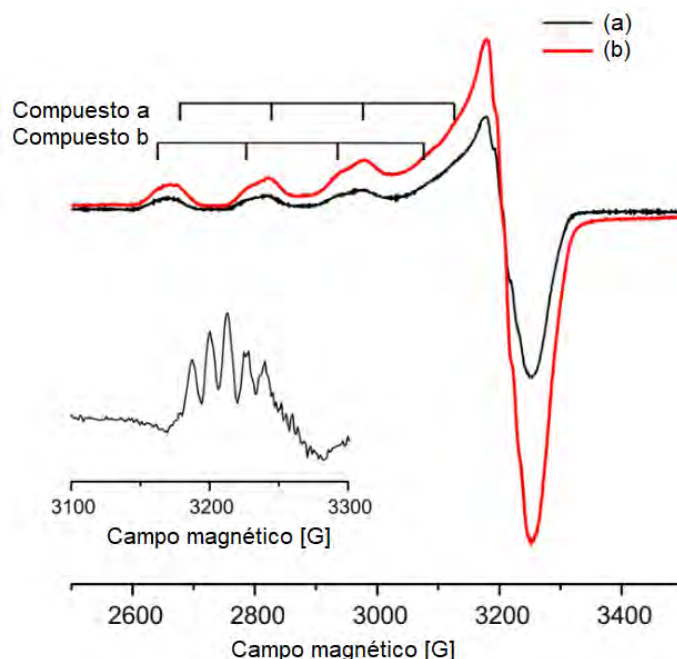


Figura 1.8. Espectro de RPE de la mezcla de compuestos  $[\text{CuCl}(\text{L1})(\text{fen})] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  (a) y  $[\text{CuCl}(\text{L2})(\text{fen})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (b)

El sistema es anisotrópico axial en el que se muestran 4 señales correspondientes a un núcleo metálico en cada compuesto las constantes para el compuesto (a) son  $g_{\parallel}= 2.291$ ,  $g_{\perp}=2.070$ , y  $A_{\perp}= 154$  G, y las constantes del compuesto (b) son  $g_{\parallel}= 2.324$ ,  $g_{\perp}=2.070$ , y  $A_{\perp}= 148$  G. La forma de la señal de  $g_{\perp}$  es irregular y muestra puntos de inflexión difíciles de interpretar, esto indica que hay acoplamientos adicionales contenidos en esa señal y para analizarla, se obtuvo la segunda derivada que se muestra en la figura 1.9 debajo de las señales del espectro completo. Se muestran 5 señales características de la interacción con dos átomos de nitrógeno, la constante de acoplamiento superhiperfino es de 13 G [10].

En moléculas con dos o más centros metálicos, el acoplamiento de los núcleos metálicos presenta un desdoblamiento de los estados electrónicos, antes de la imposición del campo magnético, este fenómeno es el desdoblamiento de campo cero (doblete de Kramer) y se observa en el espectro como una señal poco intensa en la región de 1,500 G (figura 1.9).

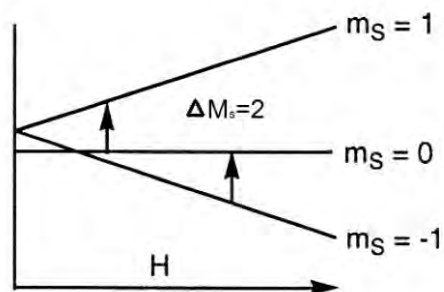


Figura 1.9. Representación de las transiciones en el desdoblamiento de campo cero

El fenómeno completo (incluyendo el doblete de Kramer) está descrito por el siguiente Hamiltoniano [3]:

$$\hat{H} = g\mu_B H \hat{S}_Z - g_N \mu_N H \hat{I}_Z + a \hat{I} \cdot \hat{S} + \hat{S} D \hat{S} \quad \text{ec. 1.19}$$

Donde el primer término describe el efecto Zeeman, el segundo la interacción del momento magnético nuclear con el campo magnético impuesto, el tercer término describe el acoplamiento entre el electrón y el momento de espín nuclear y el último término se refiere a la contribución del desdoblamiento de campo cero [1,3,6].

En la literatura existen muchos ejemplos de la confirmación del acoplamiento entre metales mediante la señal del doblete de Kramer [11,12], en su mayoría compuestos dinucleares de cobre. En la figura 1.11 se muestra el espectro de RPE de un compuesto tetranuclear  $[\text{Cu}_4(\text{apip})_4(\text{im})]^{4+}$ , donde  $\text{apip} = 2\text{-}[2\text{-(2-piridil)etilimino-1-etil}]$ pidina.

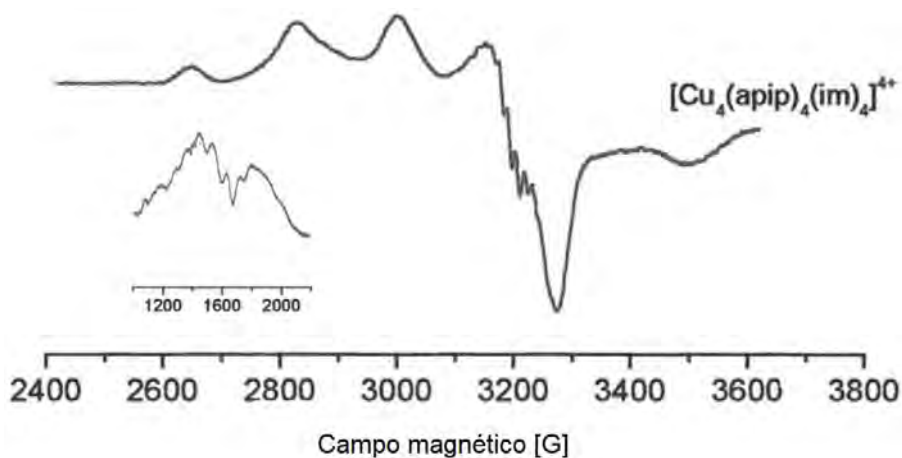


Figura 1.10. Espectro de RPE del compuesto  $[\text{Cu}_4(\text{apip})_4(\text{im})]^{4+}$  y la región del doblete de Kramer [13]

El espectro de la figura 1.10 presenta un sistema anisotrópico axial y 4 señales irregulares en la región de g paralela y una señal correspondiente a g perpendicular, aunque no se observan 13 señales como se esperaría para un sistema tetranuclear de cobre ( $2nI+1= 13$  señales), la señal en la región de 1,500 G corrobora la presencia de los cuatro núcleos de cobre (II) con  $g \approx 4$  [13].

La técnica de RPE se utiliza comúnmente para el estudio magnético y electrónico de los compuestos de coordinación hoy en día, por tal motivo, los compuestos de coordinación obtenidos en este trabajo son estudiados mediante esta técnica.

## 2. ANTECEDENTES

### *Compuestos tetranucleares del tipo $Cu_4L_4X_6O$*

Este tipo de compuestos ha sido reportado en la literatura ya hace tiempo, el primero fue obtenido por Brendrand y Kelley en 1966 [14] y a partir de entonces se comenzaron a proponer metodologías de síntesis que permitieran la formación de este tipo de cúmulo, ya que debido a su parecido con el cobre Z ( $Cu_Z$ ) presente en las bacterias oxidonitroreductasa. El  $Cu_Z$  es un cúmulo metálico presente en bacterias oxidonitroreductasa y participa en el último proceso del ciclo de desnitrificación en las plantas, cataliza la reacción de reducción del óxido nítrico para liberar nitrógeno molecular. La estructura del  $Cu_Z$  consta de cuatro átomos de cobre unidos entre ellos a una distancia aproximada de 3.1 Å, a su vez los cuatro átomos de cobre se enlazan a un átomo de azufre con una distancia de 2.4 y 3.4 Å. Tres de los cuatro metales están coordinados a dos residuos de histidina mientras que el cuarto cobre se coordina solo a un residuo histidina. Una molécula de disolvente puentea a dos átomos de cobre, el disolvente puede ser agua o un ion hidroxilo. En un principio se pretendió simular la actividad de la metaloenzima, sin embargo, el interés de esta clase de compuestos radica también en su estudio estructural, catalítico, electrónico y magnético con el fin de buscar su aplicación en sistemas biomiméticos, en el área biológica, área de materiales y como catalizadores en reacciones químicas.

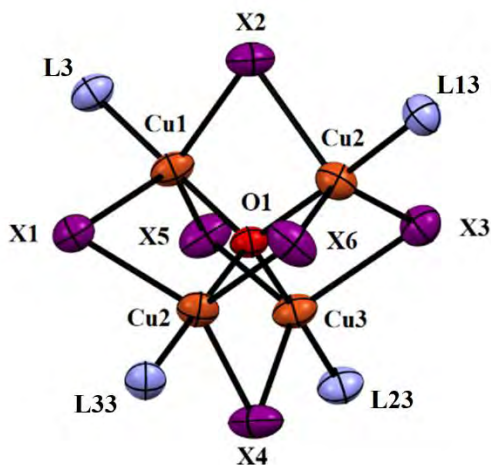
En la literatura se han reportado compuestos de coordinación tetranucleares del tipo  $Cu_4L_4X_6O$ , que incluyen la estructura obtenida mediante difracción de rayos X y metodologías de síntesis muy variadas, las cuales van desde mezclar la sal metálica ( $CuCl_2$ ,  $CuBr_2$ ,  $Cu_2O$ ,  $CuSO_4$ ) con el ligante en las condiciones más simples posibles hasta el uso de atmósfera de nitrógeno y condiciones anhidras, así mismo los cristales de estos compuestos se obtienen directamente de la reacción o mediante técnicas que pueden tardar hasta varios meses para su formación. De los artículos reportados, cerca de 10 artículos centran su atención en estudios catalíticos [15,16] y 21 en el estudio de sus propiedades magnéticas, el estudio magnético incluye técnicas como RPE [17,18], susceptibilidad magnética a temperatura variable [19,20] y dispersión inelástica de neutrones [21], a estos estudios se suman los



cálculos teóricos que realizan ajustes a los modelos ya existentes para el cálculo de parámetros de intercambio y susceptibilidad magnética, también reportan estudios teóricos sobre densidad electrónica localizada en el tetranuclear de estudio y proponen Hamiltonianos que describan mejor al sistema. Finalmente, algunas referencias toman compuestos previamente sintetizados y realizan comparaciones estructurales y magnéticas, el resto de los artículos reportados solo informan la obtención del o los compuestos obtenidos con los datos cristalográficos correspondientes.

### *Estructura de los compuestos tetranucleares del tipo $Cu_4L_4X_6O$*

La estructura general de los compuestos tipo  $Cu_4L_4X_6O$  consiste en cuatro átomos de cobre unidos mediante átomos puente Cl, Br u oxígeno, los cuatro metales se unen a un átomo de oxígeno central y además cada metal posee un ligante cuyo donador de electrones es N, O, S, As, Si, P, Cl, Br o I. [21-25], el ligante puede ser neutro o bien un anión (Figura 2.1). Los primeros compuestos sintetizados contenían como ligante puente bromuro o cloruro, pero recientemente se han obtenido compuestos cuyo ligante no solo se coordina al cobre, sino que también forma el puente entre dos cobres mediante un átomo de oxígeno [26,27].



*Figura 2.1. Representación general de la estructura central de los compuestos tipo  $Cu_4L_4X_6O$*

En la estructura de la figura anterior se pueden apreciar dos geometrías importantes: un tetraedro formado por el oxígeno que une a los cuatro átomos de cobre y una geometría pentacoordinada para cada cobre. Las geometrías anteriores pueden ser tan deformadas o regulares como los átomos puente y los ligantes lo permitan.

Cada átomo de cobre presenta una geometría de bipirámide trigonal (BPT) donde los átomos puente se encuentran en el plano mientras que el oxígeno y el ligante se ubican en las posiciones axiales. En el caso ideal donde la distancia de los tres puentes al cobre son las mismas y los ángulos entre los átomos correspondiente a la geometría asociada, el grupo puntual al que pertenece es  $C_{3v}$ , sin embargo, no siempre es así, los ángulos y distancias no son ideales, esto le confiere distorsiones a la geometría del cobre y en consecuencia a toda la molécula. Desde el punto de vista ideal, la simetría  $C_{3v}$  para cada cobre permite asumir que la ruptura de la degeneración de los orbitales 3d produce 3 niveles de energía con simetría:  $A_1$  ( $d_{x^2+y^2}$ ,  $d_{z^2}$ ),  $E$  ( $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ ) y  $E$  ( $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ) los cuales dependen de la fuerza del campo cristalino y según la fuerza de este, se establece el estado basal. [28]

La orientación de los ligantes en el espacio también es importante ya que de esto depende la simetría de la molécula completa, su comportamiento supramolecular y la estabilización estructural de la red cristalina formada. Los compuestos reportados cristalizan en sistemas cristalinos diferentes (monoclínicos, ortorrómbicos y triclínicos) con grupos espaciales variados ( $P2_12_12_1$ ,  $P-1$ ,  $P2_1/c$ ,  $P2_1/n$ ,  $I2A$ ), lo que da pie a una amplia gama de comportamiento espacial.

Es importante mencionar que cada cobre presenta un estado de oxidación  $2+$ , el electrón desapareado de cada metal puede interactuar dentro del cúmulo a través del enlace  $\sigma$  que forma con los átomos puente (cuando se trata de halógenos) y del enlace  $\pi$  creado con el oxígeno central [29]. Se ha demostrado que existe interacción de superintercambio entre los metales y el acoplamiento que presentan se mide mediante el parámetro  $J$ . Las seis vías mediante las cuales interactúan los metales dentro del cúmulo se muestran en la figura 2.2.

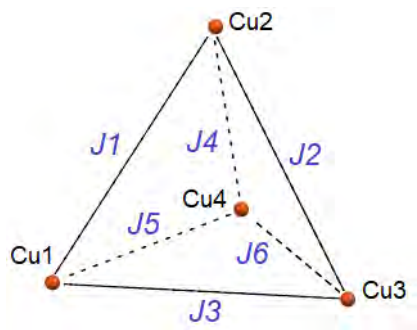


Figura 2.2. Interacción entre los metales dentro de la molécula

Es probable que las interacciones entre los metales sean equivalentes y se reduzca el número de parámetros según la regularidad o distorsión que el tetraedro presente, en la figura 2.3 se aprecian algunos casos que dan origen a distorsiones y grupos puntuales asociados a la interacción entre los átomos de cobre.

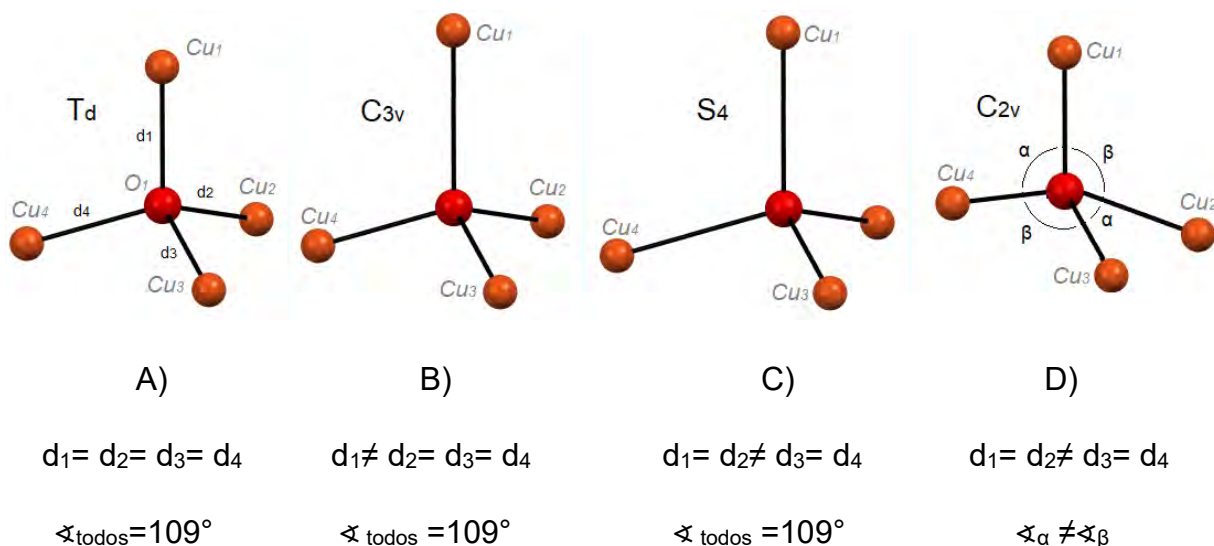


Figura 2.3. Distorsiones en el tetraedro y grupos puntuales correspondientes

Las distorsiones en la geometría provocan diferencias de la energía asociada a la respuesta magnética y el acoplamiento entre los átomos de cobre, de esta forma, para un tetraedro perfecto cuyas distancias y ángulos son iguales, todos los acoplamientos son equivalentes (A). El segundo tetraedro (B) presenta un enlace más largo (o corto) que da pie a que tres distancias Cu-Cu sean iguales y diferentes a las otras tres, la simetría correspondiente es  $C_{3v}$ , por lo tanto, existen dos valores de  $J$ , una describe las interacciones  $Cu_1-Cu_2-Cu_3$  representadas como

$J_a=J_{12}=J_{13}=J_{23}$  mientras que la segunda constante de acoplamiento  $J_b$  asocia a  $J_{14}=J_{24}=J_{34}$ . El tetraedro del inciso C pertenece al grupo puntual  $S_4$  y las dos distancias de enlace iguales y diferentes a las otras dos (que también son iguales entre ellas) originan dos constantes  $J_a=J_{12}=J_{34}$  y  $J_b=J_{14}=J_{24}$ . Finalmente, el último tetraedro (D) posee dos enlaces de igual distancia y diferente a otros dos enlaces, además con diferencia entre los ángulos  $\alpha$  y  $\beta$ , esto crea una geometría que pertenece al grupo puntual  $C_{2v}$  al cual se le asocian tres constantes  $J_a=J_{12}$ ,  $J_b=J_{34}$  y  $J_c=J_{13}=J_{14}=J_{23}=J_{24}$  [30].

En la mayoría de los casos descritos en la literatura, dos átomos de cobre son equivalentes entre sí y diferentes a otro par de cobres equivalentes entre ellos.

Considerando un tetraedro, el acoplamiento entre los cuatro centros de cobre con  $S=1/2$  resulta en 16 niveles magnéticos de energía que corresponden al estado basal  $S=0$ , el primer estado excitado  $S=1$  y el segundo estado excitado  $S=2$ , los cuales se transforman en los términos  $^1E$ ,  $^3T_1$  y  $^5A_2$  respectivamente [31], tal como se muestra en la figura 2.4.

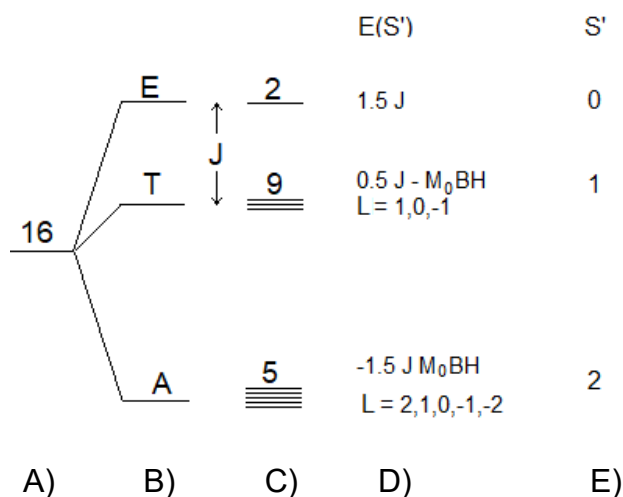


Figura 2.4. Esquema de niveles de energía para un tetraedro con acoplamiento débil entre iones de espín 1/2

El inciso A) de la figura anterior muestra el estado basal totalmente degenerado para los 16 niveles de energía magnéticos cuando no hay interacción entre los electrones ( $J=0$ ), la degeneración de los niveles se rompe ante la interacción

electrónica dividiéndose entonces en los términos antes mencionados (B), el inciso C) representa el desdoblamiento de cada término y la degeneración de los niveles de energía con acoplamiento espín-espín, el inciso D) indica un valor para  $J \neq 0$  (los valores de  $J$  reportados son para el compuesto de la referencia,  $J$  puede cambiar dependiendo del sistema de estudio y la contribución orbital como  $L$ , según el estado basal y los estados excitados, que resultan de la suma de los números cuánticos de espín (E) [21, 31].

De manera cualitativa, se propone que los orbitales que participan en la interacción magnética de estos compuestos son los orbitales  $d_{z^2}$  de cada cobre, el cual participa también en la formación del enlace con el oxígeno central y el nitrógeno proveniente del ligante, tal como se representa en la figura 2.5 [32].

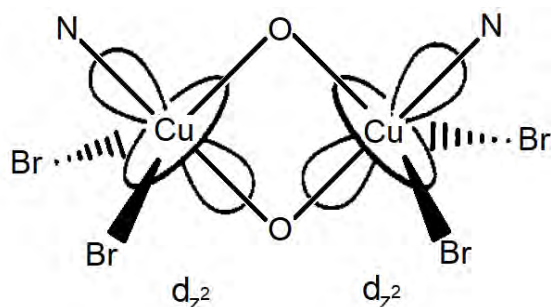


Figura 2.5. Representación de los orbitales participantes en la coordinación del cobre

Debido que el ángulo Cu-O-Cu está relacionado también al comportamiento magnético, se ha observado que a rededor de  $97.5^\circ$  el acoplamiento cambia de comportamiento ferromagnético a antiferromagnético, por lo tanto, cuando en ángulo es menor a  $97.5^\circ$  se favorece el acoplamiento ferromagnético, mientras que el acoplamiento antiferromagnético es favorecido conforme aumenta el ángulo [33,34,35].

#### *Aproximaciones para calcular $J$ en compuestos tipo $Cu_4L_4X_6O$*

Para realizar las aproximaciones tanto teóricas como experimentales del parámetro  $J$ , se han establecido modelos que con el tiempo se han modificado, el modelo que

ha presentado mejores ajustes para el cálculo de J es el modelo de interacción isotrópica de Heisenberg, el cual propone un Hamiltoniano que describa al cúmulo tetranuclear [36].

$$\hat{H} = -Jh^{-2} \cdot (S_1 \cdot S_2 + S_1 \cdot S_3 + S_1 \cdot S_4 + S_2 \cdot S_3 + S_2 \cdot S_4 + S_3 \cdot S_4) + \mu_B B g h^{-1} (S_1 + S_2 + S_3 + S_4) \quad \text{ec. 2.1}$$

Donde S representa al espín electrónico mientras que 1,2,3,4 el número de iones.

El modelo incluye contribuciones relacionadas a la estructura en general, las cuales se describen a continuación:

- La geometría BPT del cobre se encuentra orbitalmente degenerado en una primera aproximación, sin embargo, el efecto de distorsión de Jahn Teller induce la ruptura de la degeneración en los niveles de energía y en consecuencia los acoplamientos establecidos en el cúmulo no son equivalentes. El intercambio asimétrico asociado a cada metal se describe mediante tres valores del parámetro de interacción isotrópica:  $J_1$  involucra el traslape entre orbitales mediante el fuerte enlace  $\sigma$  establecido entre el cobre y el halógeno;  $J_2$  se refiere al traslape a través del enlace  $\pi$  entre el cobre y el oxígeno; finalmente  $J_3$  presenta una contribución tan pequeña que frente a  $J_1$  y  $J_2$  puede ser despreciada. [37]
- Al tetraedro formado por el oxígeno que une a los cuatro átomos de cobre, le corresponde el siguiente Hamiltoniano [17,23,24]:

$$\hat{H} = -\sum_{i<j} J_{ij} h^{-2} (S_i \cdot S_j) \quad \text{ec. 2.2}$$

Sin embargo, como se mencionó anteriormente, es posible que el tetraedro también sufra distorsión en la geometría.

A partir de estas consideraciones, se han planteado diversas ecuaciones para el cálculo de susceptibilidad magnética dependiendo de la simetría que se asigne a la molécula.

El primer compuesto tetranuclear del tipo  $\text{Cu}_4\text{L}_4\text{X}_6\text{O}$  estudiado a partir de la determinación del momento magnético a temperatura variable, se reporta en 1971 por Barnes J. A., Inman G. W. y Hatfield W. E. cuyo ligante coordinado es tetrametilamonio, bajo la interacción de intercambio de Heisenberg se plantea, utilizando la ecuación de Van Vleck, la siguiente expresión para la susceptibilidad magnética por mol:

$$\chi_M = \frac{N\mu_B^2 g^2}{KT} \left( \frac{10 + 6e^{(-4J/KT)}}{5 + 2e^{(-6J/KT)} + 9e^{(-4J/KT)}} \right) \quad \text{ec. 2.3}$$

La ecuación anterior asume que todos los valores de J son iguales. [22,38]

En 1991 esta ecuación se modifica al considerar que la geometría alrededor del oxígeno es un tetraedro perfecto, lo que conlleva a seguir asumiendo que los cuatro cobres se acoplan de la misma manera obteniendo un valor de J equivalente en todas las interacciones [39]:

$$\chi_M = \frac{N\mu_B^2 g^2}{KT} \left( \frac{6e^{(\frac{4J}{KT})} + 10e^{(\frac{12J}{KT})}}{2 + 9e^{(\frac{4J}{KT})} + 5e^{(\frac{12J}{KT})}} \right) \quad \text{ec. 2.4}$$

La ecuación anterior sufrió una modificación al tomar en cuenta también la contribución de la geometría del cobre, y a pesar de considerar una geometría BPT para los metales, algunos autores indican que la geometría de cada cobre tiende a ser pirámide de base cuadrada (PBC), a la cual se asignan simetrías  $C_2$  y  $C_{4v}$  [20,22], sin embargo, la ecuación que se presenta a continuación también se aplica para BPT [32,40]:

$$\chi_M = (1 - xp) \frac{N\mu_B^2 g^2}{KT} \left( \frac{10e^{(\frac{2J^{12}}{KT})} + 2e^{(\frac{-2J^{12}}{KT})} + 4e^{(\frac{-2J^{13}}{KT})}}{5e^{(\frac{2J^{12}}{KT})} + 3e^{(\frac{-2J^{12}}{KT})} + e^{(\frac{-4J^{12}}{KT})} + 6e^{(\frac{-2J^{13}}{KT})} + e^{(\frac{-4J^{13}}{KT})}} \right) s(s + 1) +$$

*TIP* ec. 2.5

En esta ecuación ya se consideran dos parámetros distintos:  $J^{12}$  que representa la interacción entre  $\text{Cu}_1\text{-Cu}_2$  y  $J^{13}$  que corresponde a  $\text{Cu}_1\text{-Cu}_3$ . A partir de esta

ecuación, se toman en cuenta las distorsiones de la geometría y la diferencia de distancias entre los metales y el oxígeno central. La ecuación anterior incluye corrección por impurezas ( $x_p$ ) y la participación de un término independiente de la temperatura (TIP). Sin embargo, las estructuras que se estudian en este trabajo presentan estructura BPT para cada cobre y esto es comprobado mediante el parámetro tau ( $\tau$ ) que indica geometría BPT cuando  $\tau \rightarrow 1$  y PBC cuando  $\tau \rightarrow 0$ . Para cada cobre con simetría  $C_{3v}$  y geometría distorsionada, se plantea la siguiente ecuación:

$$\chi_M = \frac{N\mu_B^2 g^2}{KT} \left( \frac{10 + 4e^{\left(-\frac{[3J^1+J^2]}{2KT}\right)} + 2e^{\left(-\frac{2J^2}{KT}\right)}}{5 + 6e^{\left(-\frac{[3J^1+J^2]}{2KT}\right)} + 3e^{\left(-\frac{2J^2}{KT}\right)} + 2e^{\left(-\frac{3[J^1+J^2]}{2KT}\right)}} \right) \quad \text{ec. 2.6}$$

La expresión anterior considera también dos tipos de parámetro de intercambio:  $J^1 = J^{12} = J^{13} = J^{24}$  que corresponde a las distancias más cortas entre cobre y oxígeno en el cúmulo mientras que a las distancias más largas se asigna  $J^2 = J^{14} = J^{23} = J^{34}$  [30,41].

### *Comportamiento magnético de los compuestos tipo $Cu_4L_4X_6O$*

Los primeros compuestos tetranucleares estudiados magnéticamente por medio de la obtención de las curvas  $\chi_M$  vs T y  $\mu_{ef}$  vs T mostraron una tendencia que posteriormente sería puesta en duda debido a la obtención de curvas con tendencias distintas, por tal motivo, la respuesta magnética ha sido clasificada en tres clases.

- Clase I: El momento magnético efectivo decrece de manera monótona conforme desciende la temperatura.
- Case II: El momento magnético efectivo llega a un máximo y después desciende rápidamente con el descenso de la temperatura.



- Clase III: El comportamiento magnético es igual a la clase II, con la diferencia de que el valor máximo de momento magnético efectivo es mucho más pronunciado.

Para ejemplificar lo antes dicho, se muestra a continuación una gráfica en la que varios compuestos fueron estudiados magnéticamente (figura 2.6) [28].

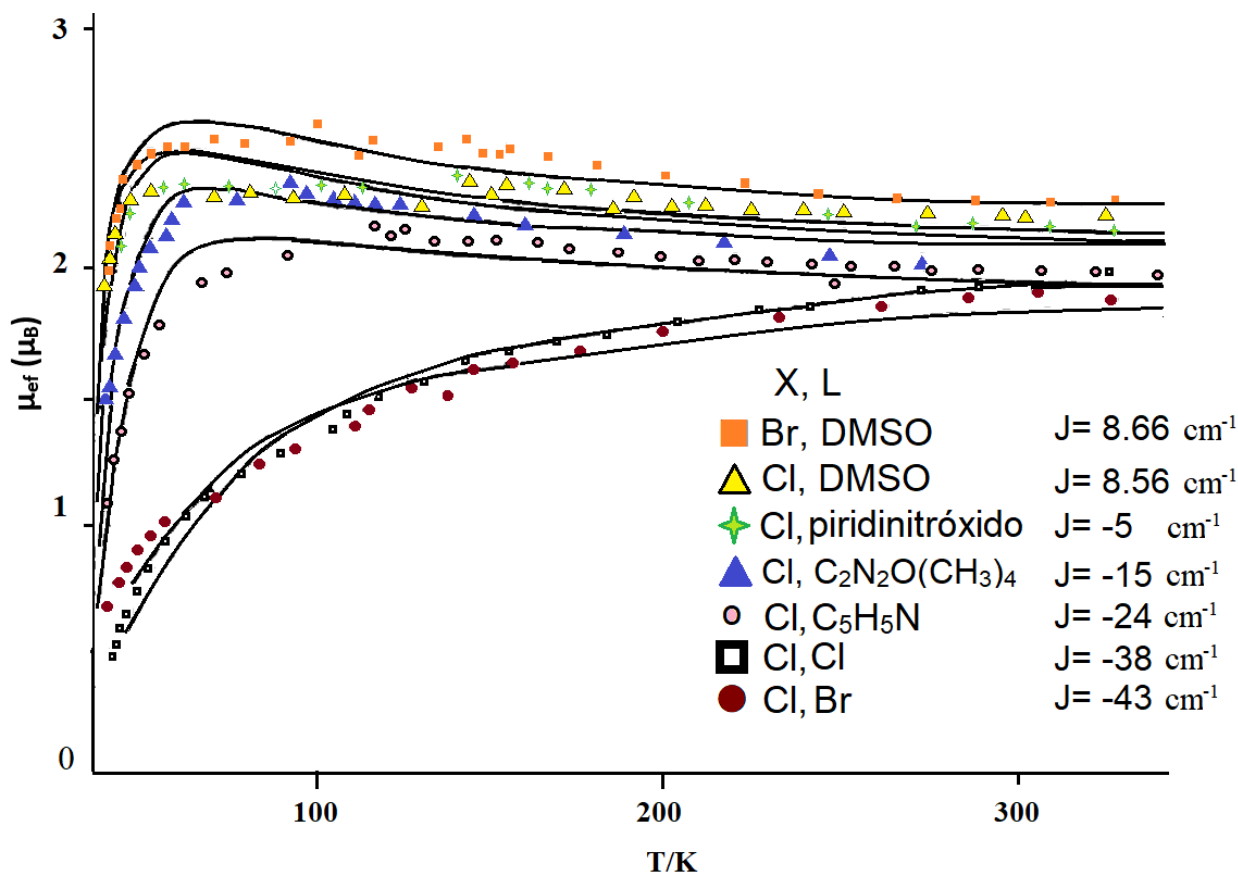


Figura 2.6. Curvas  $\mu_{ef}$  vs  $T$  para compuestos tetranucleares con  $X$ = átomo puente,  $L$ = ligantes y las constantes  $J$  correspondientes [28]

Los resultados experimentales en la figura anterior se presentan con figuras correspondientes a los ligantes coordinados a los centros metálicos, mientras que las líneas continuas representan ajuste teórico de cada curva mediante la ecuación siguiente:

$$\chi_M = \frac{N\mu_B^2 g^2}{2KT} \left( \frac{5+3e\left(\frac{-2J}{KT}\right)}{5+9e\left(\frac{-2J}{KT}\right)+2e\left(\frac{-3J}{KT}\right)} \right) \quad \text{ec. 2.7}$$

En la figura 2.6 se observan los tres tipos de comportamiento, las curvas representadas con los símbolos  $\square$  y  $\bullet$  decrecen de manera monótona desde que comienza a descender la temperatura, por lo que corresponden a la clase I con constantes de intercambio negativas, mientras que las curvas graficadas con los símbolos  $\blacksquare$ ,  $\Delta$  y  $+$  pertenecen a la clase II, con parámetros  $J$  débilmente antiferromagnéticos, ya que en el ajuste realizado se observa como aumenta  $\mu_{\text{ef}}$  gradualmente conforme disminuye la temperatura hasta llegar a un máximo y después disminuir rápidamente, este comportamiento también lo presentan las curvas señaladas con los símbolos  $\circ$  y  $\blacktriangle$  pero el máximo de la curva es menos pronunciado, por lo que se trata de compuestos en la categoría clase III cuyo acoplamiento está descrito con  $J$  positivas.

Debido a que el momento magnético efectivo está relacionado matemáticamente a la susceptibilidad magnética, los resultados del estudio también se representan con curvas  $\chi_M$  vs  $T$ , y en muchos casos estas curvas se sobreponen con las curvas  $\mu_{\text{ef}}$  vs  $T$  tal como se ejemplifica en la figura 14 [40].

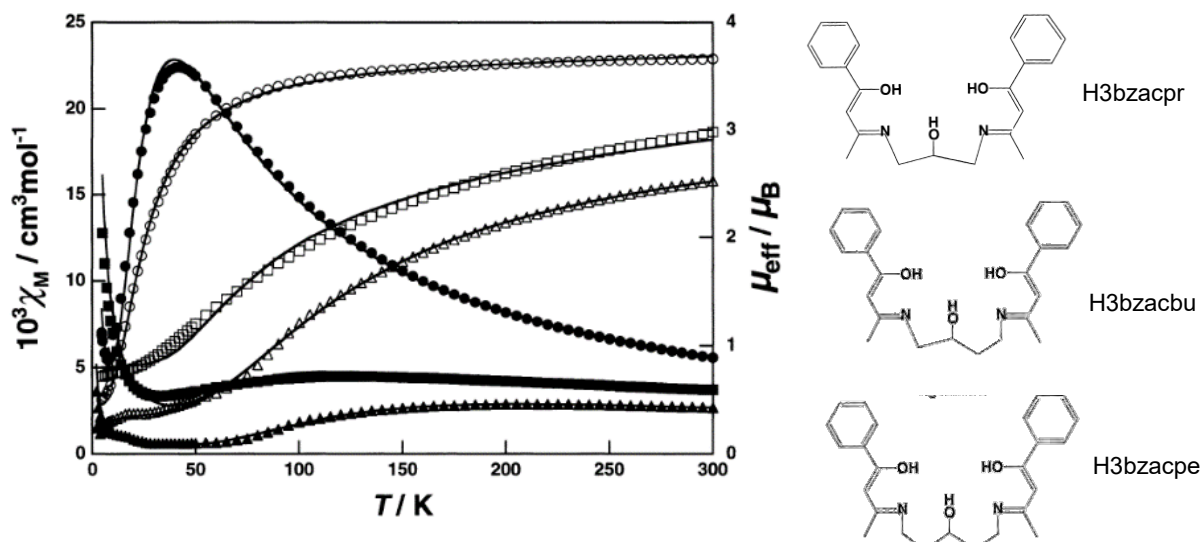


Figura 2.7. Datos de susceptibilidad magnética ( $\bullet$ ,  $\blacktriangle$ ,  $\blacksquare$ ) y momento magnético efectivo ( $\circ$ ,  $\Delta$ ,  $\square$ ) para los compuestos y los ligantes de cada molécula,  $L = \text{bzacpro}$ ;  $\text{bzacpen}$ ,  $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ ;  $\text{bzacpen}$  respectivamente. La línea sólida es el ajuste teórico mejor obtenido [40]

Los ligantes de los compuestos estudiados la figura 2.7 son *N,N*-bis(1-metil-3-hidroxi-3-fenil-2-propen-1-ilideno)-1,3-diamino-2-propanol (bzacpro) y *N,N*-bis(1-metil-3-hidroxi-3-fenil-2-propen-1-ilideno)-1,5-diamino-3-pentanol (bzacpen). Los dos ligantes son pentadentados, contienen dos átomos donadores nitrógeno y tres oxígenos, así se coordinan al cobre mediante los nitrógenos y funcionan como puentes mediante un oxígeno (excepto el compuesto representado con triángulo).

A través de estas gráficas es posible obtener los parámetros de interacción isotrópica ( $J$ ) y en la literatura consultada se obtienen valores desde muy positivos que indican acoplamiento ferromagnético hasta muy negativos correspondientes a antiferromagnetismo, lo que indica una gran gama en comportamiento magnético, sin embargo, la mayoría indica acoplamiento antiferromagnético en mayor o menor grado.

#### *Resonancia paramagnética electrónica de los compuestos tipo $Cu_4L_4X_6O$*

El parámetro de interacción isotrópica ( $J$ ) también se obtiene mediante espectroscopía RPE, pero su obtención es complicada, sin embargo, de esta técnica es posible obtener información sobre la interacción del electrón del metal con el campo magnético y la contribución espín órbita mediante la constante giromagnética ( $g$ ), y la magnitud de la interacción electrón núcleo y deslocalización electrónica mediante las constantes de acoplamiento ( $A$ ) (siempre y cuando el espín nuclear sea igual o mayor a  $\frac{1}{2}$ ). La forma del espectro y el número de señales dan indicio del ambiente químico que rodea a cada cobre y si son estructuralmente equivalentes (en compuestos homopolinucleares).

En la literatura se reportan pocos compuestos del tipo  $Cu_4L_4X_6O$  con estudio de RPE y de estos, solo algunos muestran el espectro experimental, los cuales se presentan a continuación:

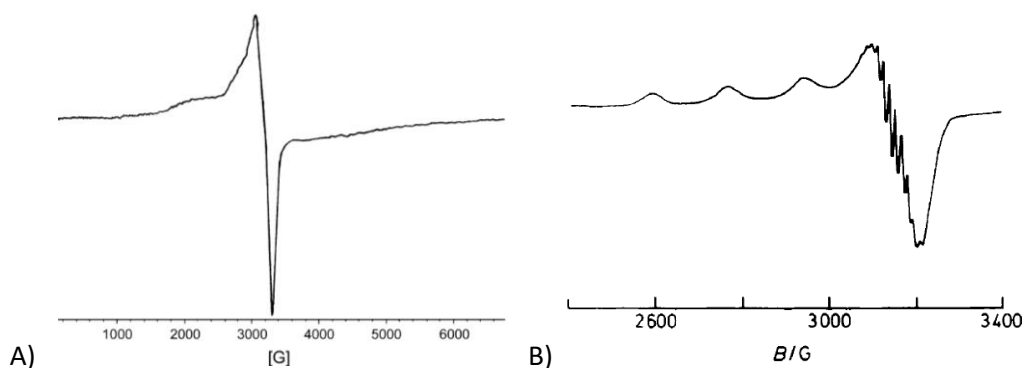


Figura 2.8. Espectros de RPE de los compuestos A)  $[Cu_4(C_{14}H_{12}N_2)_4Cl_6O]$  y B)  $[Cu_4(C_6H_7N)Cl_6O]$

donde los ligantes coordinados al cobre son 3-bencilbencimidazol ( $C_{14}H_{12}N_2$ ) y 3-metilpiridina ( $C_6H_7N$ ).

Los espectros reportados en la literatura presentan anisotropía axial, por lo tanto, se obtienen dos valores de  $g$  ( $g_{||} = dx^2-y^2$  y  $g_{\perp} = dz^2$ ), adicionalmente, en el espectro del inciso B se observa que la banda en  $g_{\perp}$  también se desdobla, sin embargo, es complicada su interpretación por lo que se recurre a la segunda derivada en esa región para definir de mejor manera las señales contenidas en dicha señal y así facilitar su interpretación [42,43]. A campo bajo ( $\approx 1,500$  G) se observa desdoblamiento de campo cero debido a la presencia de los cuatro núcleos metálicos [44].

Según la relación  $2nI+1$  se esperan 13 señales para la  $g_{||}$ , sin embargo, no se observan en ninguno de los dos espectros. En el espectro A) se observa una señal ancha que probablemente incluya estas señales, pero se obtienen las constantes  $g_{||}$  y  $g_{\perp}$  cuyos valores son 2.210 y 2.107 respectivamente [42].

En simetría axial, la relación entre los dos valores de  $g$  mediante el cálculo de  $G$  mide la interacción de intercambio entre los cobres [42,45]:

$$G = \frac{g_{||} - 2}{g_{\perp} - 2} \quad \text{ec. 2.8}$$

Si el resultado de  $G$  es mayor a 4 la interacción es despreciable, de lo contrario la interacción es considerable. Para el compuesto del inciso A) de la figura 2.8,  $G$

resulta en 1.95, lo cual indica que hay una interacción débil entre los átomos de cobre.

### *Compuestos previamente obtenidos en el grupo de investigación*

En el grupo de investigación de la doctora Noráh Barba se han obtenido compuestos tipo  $Cu_4L_4X_6O$ , todos ellos sintetizados de diferentes maneras, caracterizados y se ha obtenido su estructura mediante rayos X, lo que ha permitido su análisis estructural. Los ligantes que se han empleado son derivados de imidazol y bencimidazol que se presentan a continuación.

#### Derivados de imidazol

Se han obtenido dos compuestos de coordinación tetranucleares con el ligante clotrimazol (clotri), una de las estructuras muestra a cada par de cobres puenteados por bromo y la otra estructura puenteadada por cloro, estos compuestos han sido caracterizados y analizados estructuralmente, como ejemplo se muestra en la figura 2.9 el compuesto puenteadado por cloro.

Los dos compuestos a pesar de ser isoestructurales, presentan interacciones inter e intramoleculares distintas debido a la orientación del ligante en el espacio y la posición del disolvente en la celda cristalina y a pesar de estas diferencias, crean los mismos arreglos cristalinos [46,47].

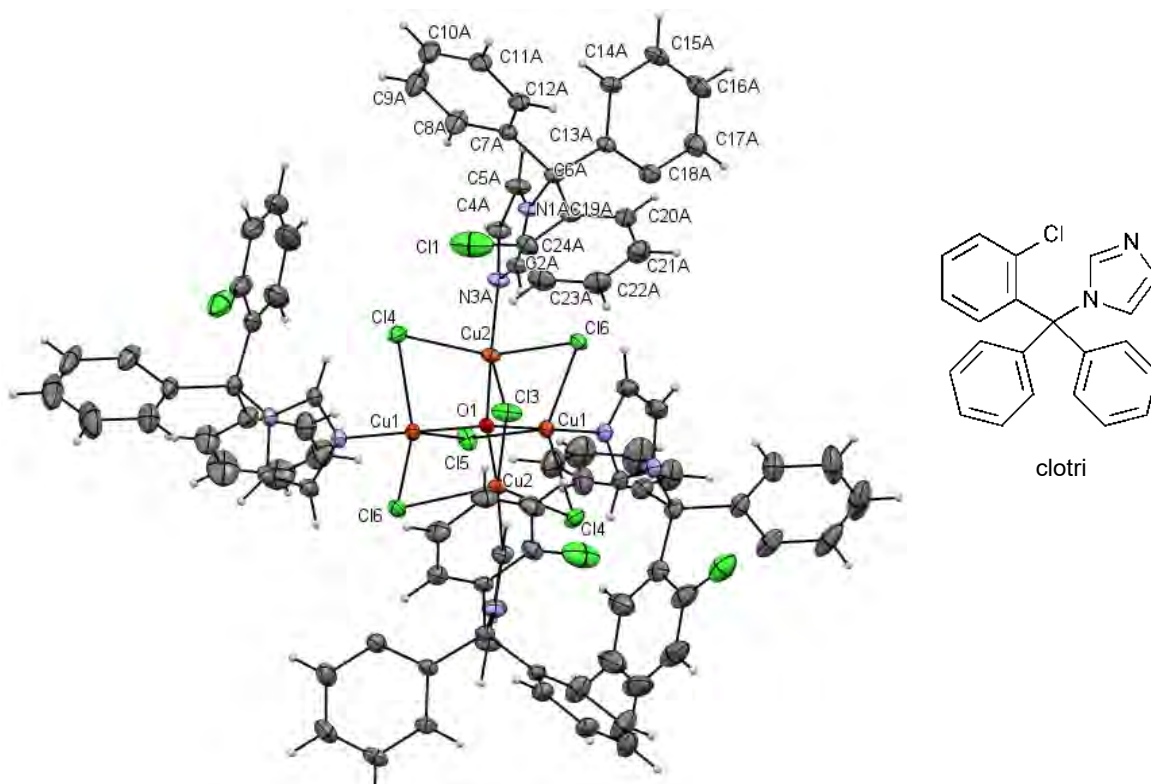


Figura 2.9. Estructura de rayos X del compuesto  $[Cu_4(\text{clotri})_4\mu_2\text{-Cl}_6\mu_4\text{-O}]$  y el ligante coordinado al centro metálico (clotri)

Adicional a los compuestos de clotrimazol, se ha obtenido un compuesto puentado por átomos de cloro con el ligante 2-metilimidazol, en la figura 2.10 se presenta su estructura obtenida mediante rayos X.

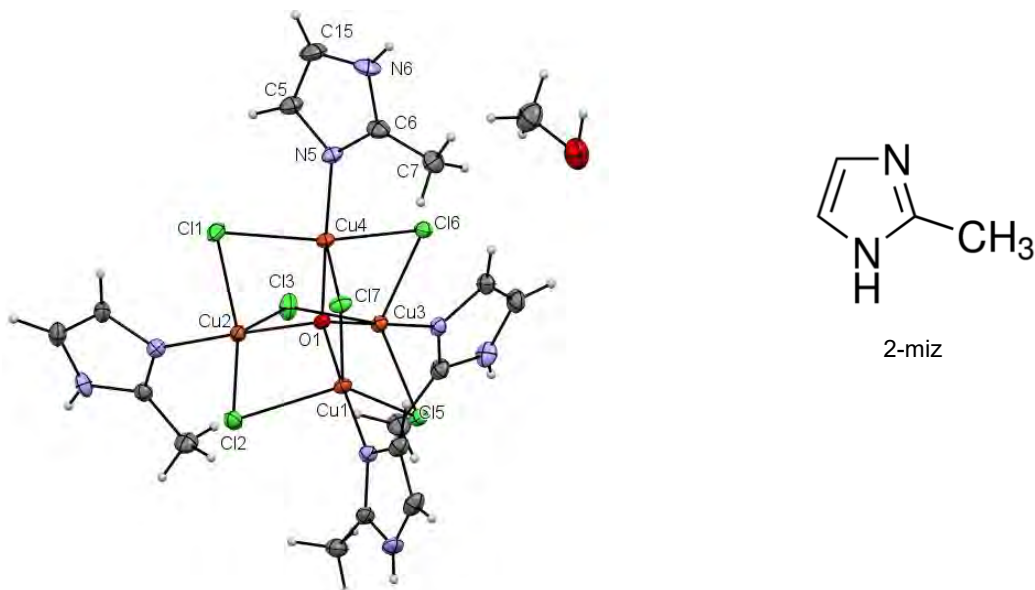


Figura 2.10. Estructura de rayos X del compuesto  $[Cu_4(\text{2-miz})_4\mu_2\text{-Cl}_6\mu_4\text{-O}]$  y el ligante coordinado al centro metálico (2-miz)

Este compuesto es mucho más sencillo en estructura que los de clotrimazol y cristalizó en un disolvente distinto, esto ocasiona que su comportamiento inter e intramolecular sea diferente creando arreglos supramoleculares más definidos, al igual que en los compuestos de clotrimazol, las interacciones que gobiernan son enlaces de hidrógeno e interacciones intermoleculares  $\pi \cdots \pi$  entre los anillos aromáticos [48]. Este compuesto ya ha sido reportado en la literatura e incluso se han realizado pruebas biológicas donde resultó ser activo como antimicrobiano ante bacterias gram negativas, en el mismo artículo se reporta un estudio magnético mediante susceptibilidad magnética a temperatura variable cuyos parámetros de intercambio resultaron ser  $J_1 = -0.52 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_2 = -5.3 \text{ cm}^{-1}$  presentando un comportamiento magnético débilmente antiferromagnético [41].

El compuesto orgánico 2-metil-1(fenilsulfonil)etil-1H-imidazol (2-mfsiz) es un ligante que consta de un anillo imidazólico sustituido en el carbono 2 por un metilo y en nitrógeno 3 por un grupo fenilvinilsulfona, de este ligante se obtienen dos compuestos isoestructurales puenteados por cloro y bromo respectivamente. La estructura obtenida mediante rayos X se muestra en la figura 2.11.

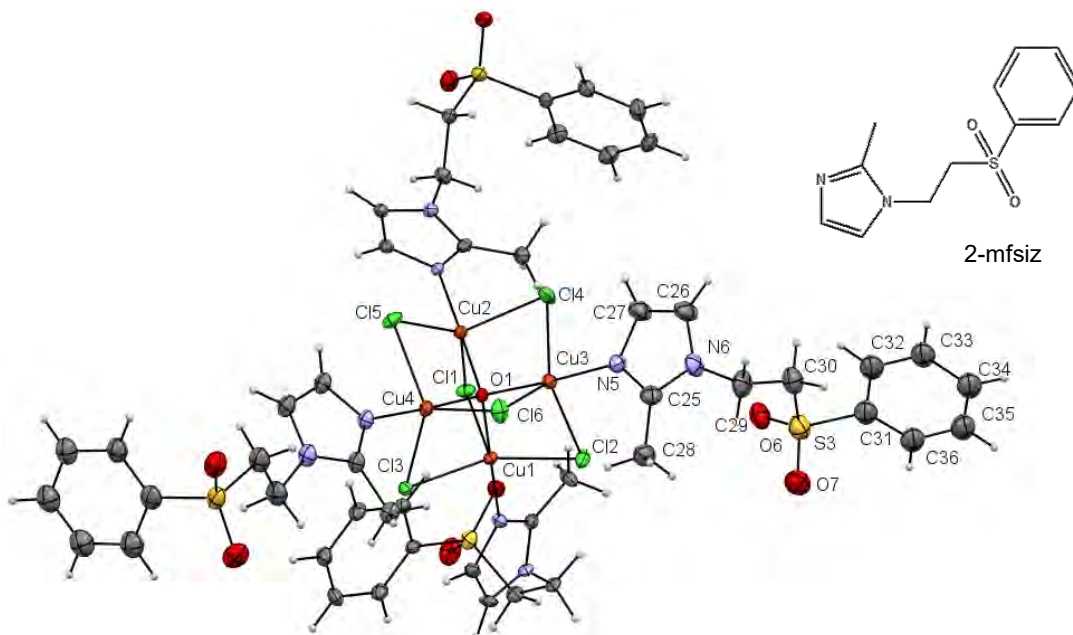


Figura 2.11. Estructura de rayos X del compuesto  $[Cu_4(2\text{-mfsiz})_4\mu_2\text{-Cl}_6\mu_4\text{-O}]$  y el ligante coordinado al centro metálico (2-mfsiz)

El compuesto anterior representa también al isómero puenteado por cloro, ambos estabilizan los mismos arreglos cristalinos y estos se establecen por la participación de enlaces de hidrógeno e interacciones tipo  $\pi$ . Los dos compuestos fueron probados como anticancerígenos en las líneas celulares HCT-15 (colon), HeLa (cervico uterino) y MFC-7 (mama) pero no presentaron actividad citotóxica, sino que favorecieron la proliferación de las células cancerígenas [49].

#### Derivados de bencimidazol

El ligante 5,6-dimetil-1-[2-(fenilsulfonil)etil]bencimidazol (dmsbz) es un bencimidazol sustituido en la posición 5 y 6 por dos metilos y el nitrógeno 3 posee una sustitución de fenilvinilsulfona, lo que hace este ligante muy grande, sin embargo, se logró la obtención de los dos compuestos isoestructurales tetranucleares (el compuesto puenteado por bromo y otro por cloro) cuyas estructuras han sido obtenidas mediante difracción de rayos X de monocristal (figura 2.12) y difracción de polvos.

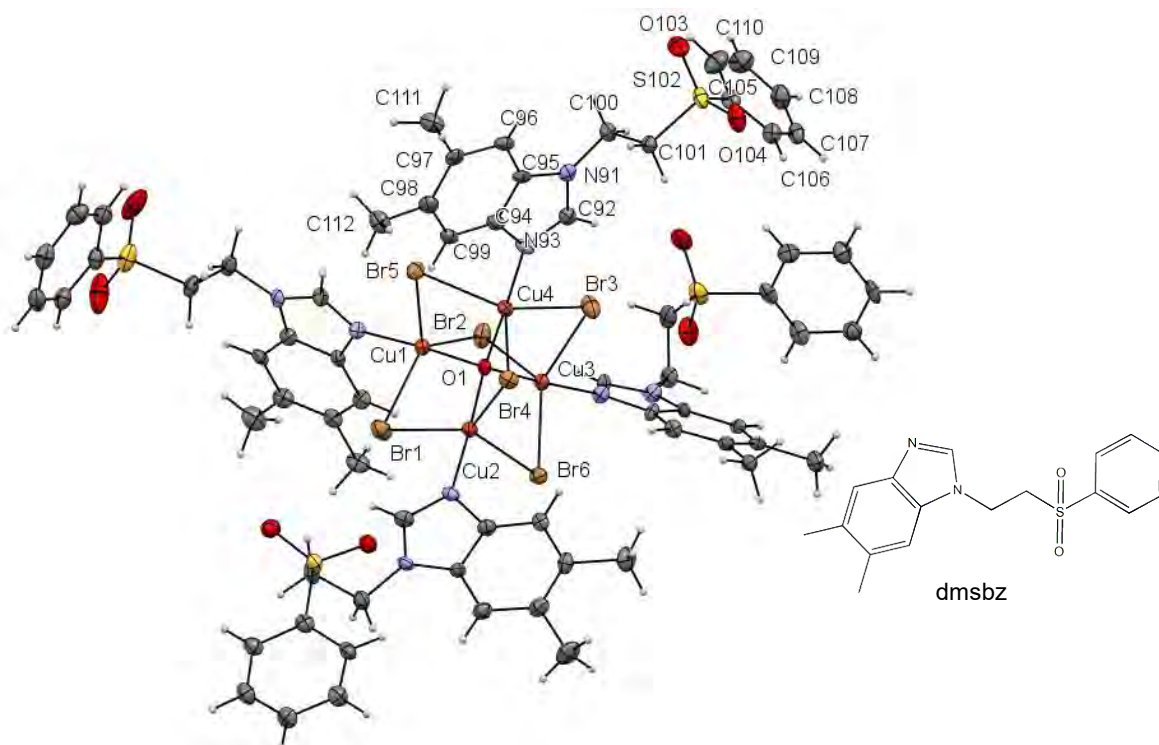


Figura 2.12. Estructura de rayos X del compuesto  $[Cu_4(dmsbz)_4\mu_2-Br_6\mu_4-O]$  y el ligante coordinado al centro metálico (dmsbz)



El comportamiento intermolecular de este compuesto ha sido previamente estudiado, destacando interacciones tipo  $\pi \cdots \pi$  y enlaces de hidrógeno [50].

Los compuestos que contienen a los ligantes clotrimazol y 2-metilimidazol se sintetizaron de nuevo en este trabajo para ser analizados junto con los obtenidos con los ligantes 2-mfsiz y dmsbz (los cuales fueron proporcionados por los autores de dichos compuestos), eso con la finalidad de compararlos estructuralmente con los compuestos tetranucleares obtenidos en este trabajo y estudiarlos magnéticamente. Por ese motivo, no se presentaron a detalle las estructuras de los compuestos tetranucleares obtenidos en el grupo de investigación, ya que a lo largo de este trabajo se retomarán los resultados estructurales y datos cristalográficos relevantes para ser discutidos en conjunto.

#### *Ligantes derivados de imidazol*

El interés en el grupo de investigación de la doctora Noráh Barba, es estudiar compuestos de coordinación con anillos imidazólicos debido a su presencia en el aminoácido histidina, el cual se encuentra coordinado al cobre en metaloenzimas y metaloproteínas tales como la oxidonitroreductasa. Por esta razón los compuestos que se han obtenido previamente son de interés para ser estudiados estructural, electrónica y magnéticamente, sin embargo, es necesario ampliar la gama de compuestos de coordinación tetranucleares para poder realizar un estudio comparativo más completo.

El bencimidazol es un derivado de imidazol consta de dos anillos aromáticos fusionados. En este trabajo se realiza la síntesis de compuestos de coordinación con cuatro ligantes derivados de imidazol: 2-metilimidazol (2-miz), 4-metilimidazol (4-miz), bencimidazol (bz) y 5,6-dimetilbencimidazol (5,6-dmbz). Estos ligantes se suman al estudio de los ligantes previamente utilizados para la obtención de tetranucleares: clotrimazol (clotri), 2-metil-1-(fenilsulfonil)etil-1H-imidazol (2-mfsiz) y 5,6-dimetil-1-[2-(fenilsulfonil)etil]bencimidazol (dmsbz). Para el estudio de los

compuestos de coordinación, los ligantes se dividen por derivados de imidazol y derivados de bencimidazol y en ese orden se presentan en la figura 2.13.

Los dos primeros ligantes (incisos A y B) poseen un sustituyente metilo en dos posiciones distintas, el 2-miz (-0.264 D) tiene el sustituyente entre los dos átomos de nitrógeno mientras que en el ligante 4-miz (-0.297 D), el metilo se encuentra al lado de un nitrógeno solamente, esta diferencia genera un mayor momento dipolar sobre el ligante 4-miz por lo que se espera que esto modifique las propiedades de los compuestos obtenidos con estos dos ligantes.

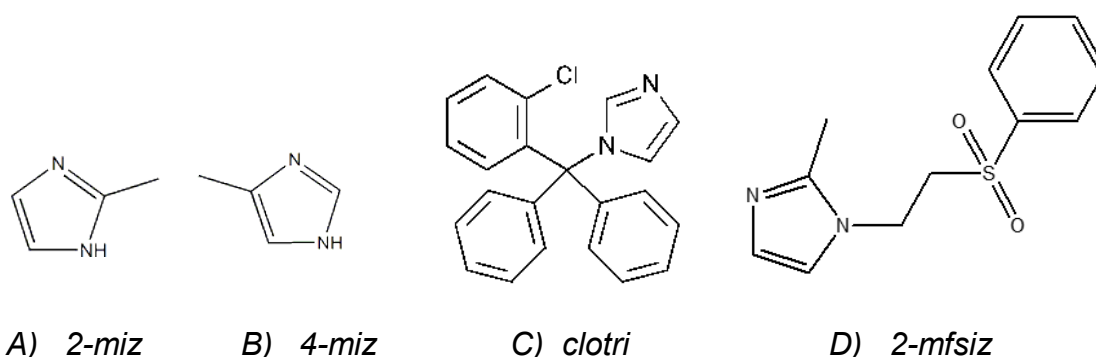
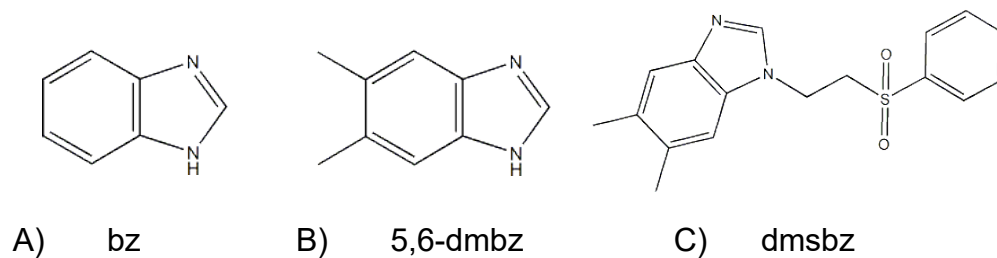


Figura 2.13 Estructura de los ligantes derivados de imidazol

El clotrimazol (inciso C) consta de tres anillos bencílicos que poseen gran deslocalización electrónica y podrían influir de esta forma al anillo imidazólico, además de considerar la presencia de un átomo electronegativo en un anillo. Finalmente, el ligante 2-mfsiz (inciso D) tiene un sustituyente sulfonado que también posee gran densidad electrónica en el extremo de la molécula, esto podría influir en el imidazol al que está unido.

Los otros ligantes imidazólicos poseen un anillo bencílico fusionado al imidazol, el ligante más sencillo es el bz (inciso A), posteriormente el ligante del inciso B de la figura 4.2 tiene dos sustituyentes metilo y el inciso C muestra la estructura del ligante B con un sustituyente sulfonado como el de la figura 2.14 D).



*Figura 2.14 Estructura de los ligantes derivados de bencimidazol*

Los sustituyentes en los ligantes modifican las propiedades químicas del anillo imidazólico, por lo que se espera que también existan variaciones en los compuestos de coordinación obtenidos en este trabajo.

# 3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

## **Planteamiento del problema**

Investigar el comportamiento estructural del centro tetranuclear conformado por cuatro átomos de cobre(II) unidos a un átomo de oxígeno en el centro de la molécula y puenteados mediante átomos Cl o Br ( $\text{Cu}_4\text{OX}_6$ ), en función del ligante imidazólico y analizar los factores que influyen en sus propiedades electrónicas y magnéticas.

## **Hipótesis**

Las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas del centro tetranuclear de cobre se modificarán por la variación de la posición y naturaleza de los sustituyentes sobre el anillo imidazólico coordinado a cada átomo de cobre(II).

## **Objetivo general**

Estudiar la influencia de los ligantes en el comportamiento estructural y propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de los compuestos tetranucleares de cobre (II).

## **Objetivos particulares**

- Sintetizar compuestos de coordinación tetranucleares de cobre (II) a partir de bromuro y cloruro de cobre con los ligantes 2-miz, 4-miz, bz y 5,6-dmsbz.
- Caracterizar los compuestos de coordinación sintetizados mediante técnicas como análisis elemental, espectroscopía IR, espectroscopía electrónica y susceptibilidad magnética.
- Obtener cristales de los compuestos obtenidos y estudiarlos mediante difracción de rayos X.
- Estudiar las estructuras de los compuestos de coordinación y los arreglos supramoleculares que establecen.

- Estudiar las propiedades electrónicas y magnéticas de los compuestos mediante RPE y susceptibilidad magnética a temperatura variable.
- Analizar la correlación entre estructura y propiedades magnéticas, para conocer la influencia de los ligantes coordinados al cobre en el comportamiento de los compuestos.
- Determinar la influencia del ligante sobre el comportamiento magnético de los compuestos de coordinación tetranucleares.

# 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

## Instrumentación

- La espectroscopía electrónica de absorción en la región uv-visible se realizó con muestras sólidas mediante la técnica de reflectancia difusa en el espectrofotómetro CARY 5000 UV-vis-NIR en el intervalo de 4,000-40,000  $\text{cm}^{-1}$ . En el mismo equipo se obtuvieron los espectros de los compuestos de coordinación en disolución en el intervalo de 400 a 1,000 nm.
- La susceptibilidad magnética fue determinada en una balanza Johnson Matthey tipo MSB modelo MK II 13094-3002 con el método de Gouy a temperatura ambiente (caracterización de los compuestos).

Las técnicas antes mencionadas se realizaron en el laboratorio 211, estudios de posgrado, Facultad de Química, UNAM.

- El análisis elemental de los compuestos se determinó en un micro analizador Fison EA1108 con un estándar de cistina.
- La espectroscopía infrarroja se realizó en un espectrofotómetro Perkin Elmer Spectrum 400, en la región de 4,000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  a temperatura ambiente por reflectancia atenuada.
- La colección de los datos cristalográficos mediante difracción de rayos X se realizó en un equipo Oxford Diffraction Gemini A con detector CDD-Atlas con fuente de radiación Mo- $K\alpha$  a 298 K y 150 K.
- La resonancia paramagnética electrónica (RPE) se realizó en un equipo Bruker Elexsys E-500 en frecuencia de 9.45 GHz (Banda X), con intensidad de un campo magnético de cero a 12,000 G. El estudio se realizó en estado sólido a baja temperatura y en disolución a temperaturas de 77 K y 150-155 K.



Las técnicas antes mencionadas se realizaron en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y la Industria (USAII) ubicados en el edificio Mario Molina, UNAM.

El estudio de difracción de rayos X en polvos se llevó a cabo en un equipo Bruker D2 Phaser, con un detector PSD y fuente de radiación Cu-K $\alpha$  con  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ . Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente, 30 kV y corriente de 10 mA. Esta técnica se realizó en el laboratorio 213, estudios de posgrado, Facultad de Química, UNAM.

El estudio de susceptibilidad magnética a temperatura se realizó en un Magnetómetro SQUID MPMS XL5 de Quantum Design, USA. En colaboración con el grupo de investigación del doctor Patrick Gamez, en la Universitat de Barcelona, España.

### **Reactivos**

Los cinco ligantes empleados en las síntesis fueron obtenidos de Sigma-Aldrich con purezas mayores al 98%, las sales metálicas empleadas fueron CuBr<sub>2</sub> y CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O con purezas de 98% y 97% respectivamente. Los disolventes empleados fueron metanol, etanol, acetonitrilo y cloroformo, todos ellos obtenidos de J. T. Baker. Ninguno de los reactivos se sometió a tratamiento previo a su uso.

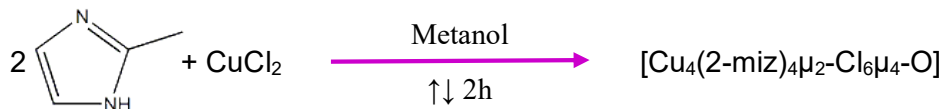
### **Metodología de síntesis**

En este trabajo se estudiaron 13 compuestos de coordinación, de los cuales 7 fueron sintetizados en este trabajo, el resto fueron proporcionados por el grupo de investigación. Todos los compuestos conservan el mismo centro tetranuclear, los ligantes empleados en la síntesis son derivados de imidazol que por simplicidad se abrevian de la siguiente forma: 2-metilimidazol (2-miz), 4-metilimidazol (4-miz), bencimidazol (bz) y 4,5-dimetilbencimidazol (5,6-dmbz). Los compuestos de coordinación obtenidos fueron resultado de diferentes metodologías de síntesis que se describen a continuación.

**$[Cu_4(2-miz)_4\mu_2-Cl_6\mu_4-O]$  (1)**

La sal metálica  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  (0.1 g, 0.58 mmol) se disolvió en 15 mL de metanol y se añadió a una disolución de 15 mL de metanol y 2-miz (0.096 g, 1.16 mmol) durante agitación. La disolución inicial es verde y se sometió a reflujo por dos horas, terminado el tiempo de reflujo se dejó enfriar y se colectó, la disolución se cubrió y se permitió la evaporación del disolvente a temperatura ambiente. Después de aproximadamente 3 semanas se observaron pequeños cristales color café aptos para difracción de rayos X.

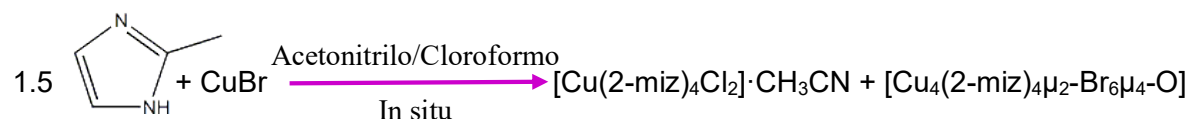
Reacción:



**$[Cu_4(2-miz)_4\mu_2-Br_6\mu_4-O]$  (2)**

El ligante 2-miz (0.043 g, 0.52 mmol) se disolvió en 10 mL de cloroformo, posteriormente se añadió a una disolución de  $CuBr$  (0.05 g, 0.35 mmol) y 10 mL de acetonitrilo, se mantuvo en agitación por 4 h. Al término de la reacción se filtró el producto obtenido y las aguas madre se colectaron para la evaporación lenta del disolvente a temperatura ambiente. El compuesto mononuclear obtenido es  $[Cu(C_4H_6N_2)_4Cl_2] \cdot CH_3CN$ : %C<sub>teo/exp</sub>: 48.45/48.13; %H<sub>teo/exp</sub>: 3.01/2.87; %N<sub>teo/exp</sub>: 8.12/8.84. Después de 3 meses en las paredes del recipiente crecieron cristales color café, aptos para difracción de rayos X.

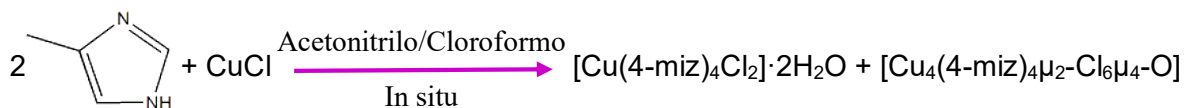
Reacción:



**$[Cu_4(4\text{-miz})_4\mu_2\text{-Cl}_6\mu_4\text{-O}]$  (3)**

El ligante 4-miz (0.062 g, 0.50 mmol) se disolvió en 10 mL de cloroformo, posteriormente se añadió en agitación a una disolución de CuCl (0.05 g, 0.50 mmol) y 10 mL de acetonitrilo. La disolución resultante se agitó por un minuto y en el momento se formó un precipitado que se mantiene en la disolución. El sistema se tapa perfectamente y al cabo de dos semanas se observaron cristales en forma de aguja color café claro, el precipitado obtenido inicialmente se filtró y se aisló,  $[Cu(C_4H_6N_2)_4Cl_2] \cdot 2H_2O$ : %C<sub>teo/exp</sub>: 38.52/38.94; %H<sub>teo/exp</sub>: 4.66/4.02; %N<sub>teo/exp</sub>: 22.46/22.66. Los cristales aptos para difracción de rayos X, se lavan con porciones de acetonitrilo frío.

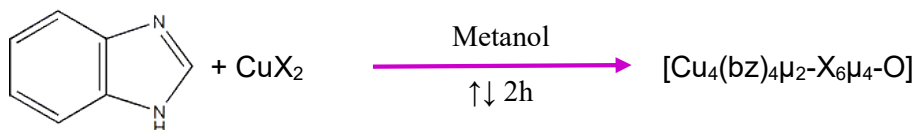
Reacción:



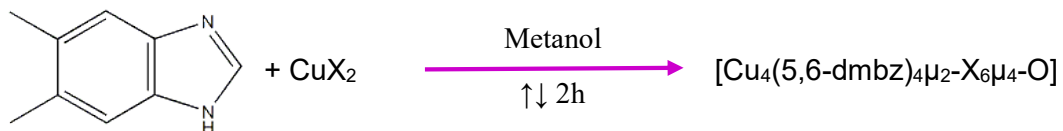
**$[Cu_4(bz)_4\mu_2\text{-Cl}_6\mu_4\text{-O}]$  (8),  $[Cu_4(bz)_4\mu_2\text{-Br}_6\mu_4\text{-O}]$  (9),  $[Cu_4(5,6\text{-dmbz})_4\mu_2\text{-Cl}_6\mu_4\text{-O}]$  (10) y  $[Cu_4(5,6\text{-dmbz})_4\mu_2\text{-Br}_6\mu_4\text{-O}]$  (11).**

La sal metálica (0.1 g, 0.58 mmol) se disolvió en 10 mL de metanol y se añadió a una disolución de 10 mL de metanol y ligante (0.58 mmol) durante agitación. La disolución permaneció bajo reflujo por dos horas y terminado el tiempo de reflujo, la disolución se dejó enfriar y se cubrió permitiendo la evaporación lenta del disolvente a temperatura ambiente. Después de aproximadamente 2 semanas se observaron pequeños cristales color café aptos para difracción de rayos X.

Reacción (obtención de los compuestos 8 y 9):



Reacción (obtención de los compuestos 10 y 11):



Donde X se refiere al anión  $\text{Br}^-$  o  $\text{Cl}^-$ .

Los compuestos sintetizados en trabajos previos se obtuvieron de la manera descrita:  $[\text{Cu}_4(\text{clotri})_4\mu_2\text{-Cl}_6\mu_4\text{-O}]$  (**4**),  $[\text{Cu}_4(\text{clotri})_4\mu_2\text{-Br}_6\mu_4\text{-O}]$  (**5**) [47],  $[\text{Cu}_4(2\text{-mfsiz})_4\mu_2\text{-Cl}_6\mu_4\text{-O}]$  (**6**),  $[\text{Cu}_4(2\text{-mfsiz})_4\mu_2\text{-Br}_6\mu_4\text{-O}]$  (**7**) [49],  $[\text{Cu}_4(\text{dmsbz})_4\mu_2\text{-Cl}_6\mu_4\text{-O}]$  (**11**) y  $[\text{Cu}_4(\text{dmsbz})_4\mu_2\text{-Br}_6\mu_4\text{-O}]$  (**13**) [50].

# 5. RESULTADOS

## 5.1 Caracterización de los compuestos de coordinación

### *Análisis elemental y rendimiento de reacción*

En la siguiente tabla se resume el análisis elemental de cada compuesto donde se observa que la fórmula mínima propuesta concuerda con los valores experimentales de esta técnica, los compuestos 1, 10 y 11 son higroscópicos por lo que contienen moléculas de agua fuera de la esfera de coordinación, adicionalmente, se reporta el rendimiento de cada síntesis.

*Tabla 5.1.1 Análisis elemental y rendimiento de reacción (% Rend.) para cada compuesto.*

	<b>Fórmula mínima</b>	<b>%C<sub>teo/exp</sub></b>	<b>%H<sub>teo/exp</sub></b>	<b>%N<sub>teo/exp</sub></b>	<b>%Rend.</b>
<b>1</b>	[Cu <sub>4</sub> (2-miz) <sub>4</sub> Cl <sub>6</sub> O]·(H <sub>2</sub> O)	23.17/23.26	3.16/2.65	13.51/12.96	21.57
<b>2</b>	[Cu <sub>4</sub> (2-miz) <sub>4</sub> Br <sub>6</sub> O]	17.83/17.18	2.04/1.07	10.36/9.80	10.21
<b>3</b>	[Cu <sub>4</sub> (4-miz) <sub>4</sub> Cl <sub>6</sub> O]	23.69/24.07	2.98/2.93	13.81/13.76	45.62
<b>8</b>	[Cu <sub>4</sub> (bz) <sub>4</sub> Cl <sub>6</sub> O]	35.20/34.94	2.53/2.01	11.73/11.65	41.90
<b>9</b>	[Cu <sub>4</sub> (bz) <sub>4</sub> Br <sub>6</sub> O]	27.52/27.52	1.98/1.66	9.17/8.95	58.85
<b>10</b>	[Cu <sub>4</sub> (5,6-dmbz) <sub>4</sub> Cl <sub>6</sub> O]·(H <sub>2</sub> O)	39.83/39.64	3.90/3.50	10.32/9.97	38.19
<b>11</b>	[Cu <sub>4</sub> (5,6-dmbz) <sub>4</sub> Br <sub>6</sub> O]·(H <sub>2</sub> O)	31.97/31.46	3.31/2.62	8.29/8.21	54.16

El rendimiento de la reacción para la obtención del compuesto 2 es el más bajo de todos, esto se debe a que al término de la reacción se obtiene en gran proporción el compuesto mononuclear, presentado previamente en la metodología de síntesis, y después, como producto secundario se obtiene el compuesto tetranuclear.

### *Espectroscopía Infrarroja*

Los ligantes 2-miz, 4-miz y 5,6-dmbz contienen metilos en su estructura cuya vibración simétrica y asimétrica C-H se observa alrededor de 2,870 y 2,960 cm<sup>-1</sup> respectivamente, estas bandas no se modifican significativamente al coordinarse el ligante a metal, ya que los metilos no participan en la formación del enlace ni se encuentran inmediatos al nitrógeno coordinado. El espectro de los tres compuestos es similar (figura 5.1.1).

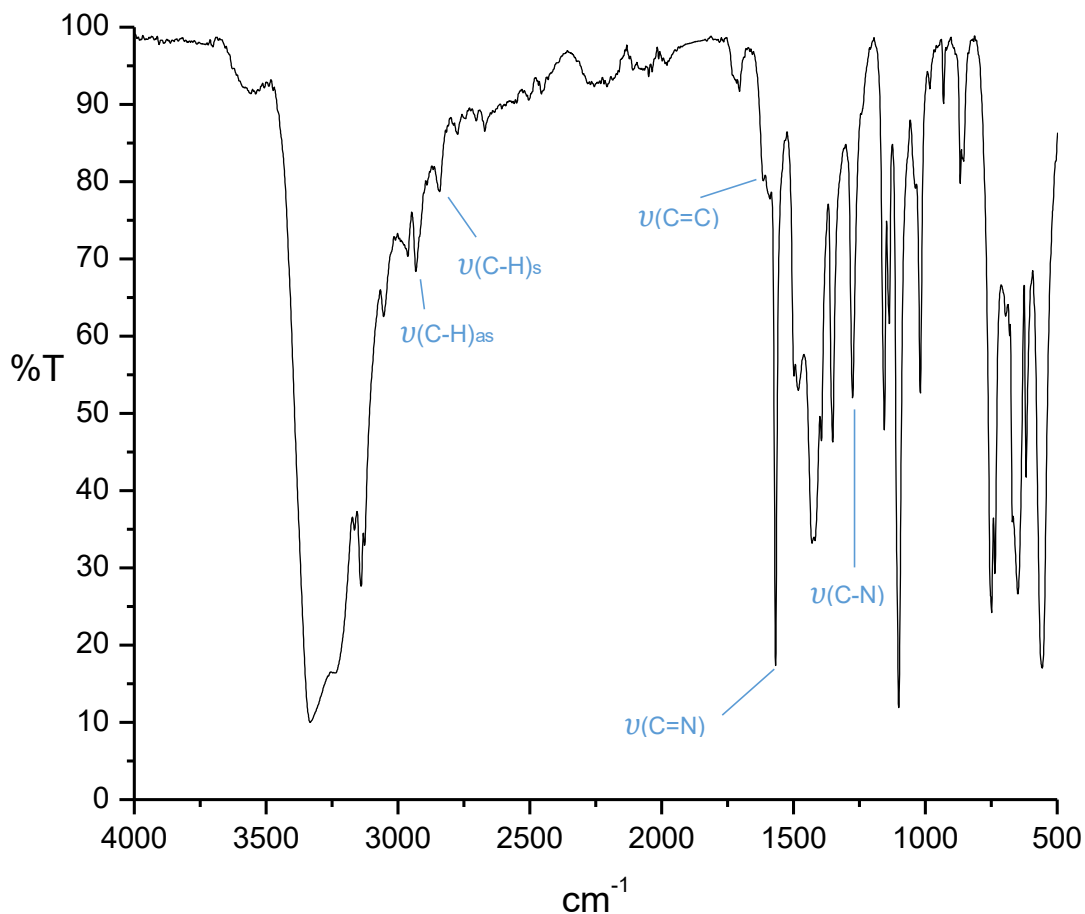


Figura 5.1.1. Espectro infrarrojo del compuesto  $[Cu_4(2-miz)_4\mu_2-Cl_6\mu_4-O]$

Los ligantes bz y 5,6-dmbz presentan vibraciones entre  $3,000$  y  $3,150\text{ cm}^{-1}$  debidas a los enlaces C-H de los anillos bencílicos, estas vibraciones se mantienen una vez que se forman los compuestos de coordinación, excepto el enlace C=C del anillo imidazólico que se ve afectado con la coordinación del ligante al metal, esta banda se desplaza en todos los casos a mayor energía.

Los espectros de los compuestos análogos (con el mismo ligante, puenteados por Br y Cl) son similares entre sí, con ligeras variaciones debidas al halógeno en cada compuesto tetranuclear. En la figura 5.1.2 se presenta el espectro de un compuesto con bencimidazol.

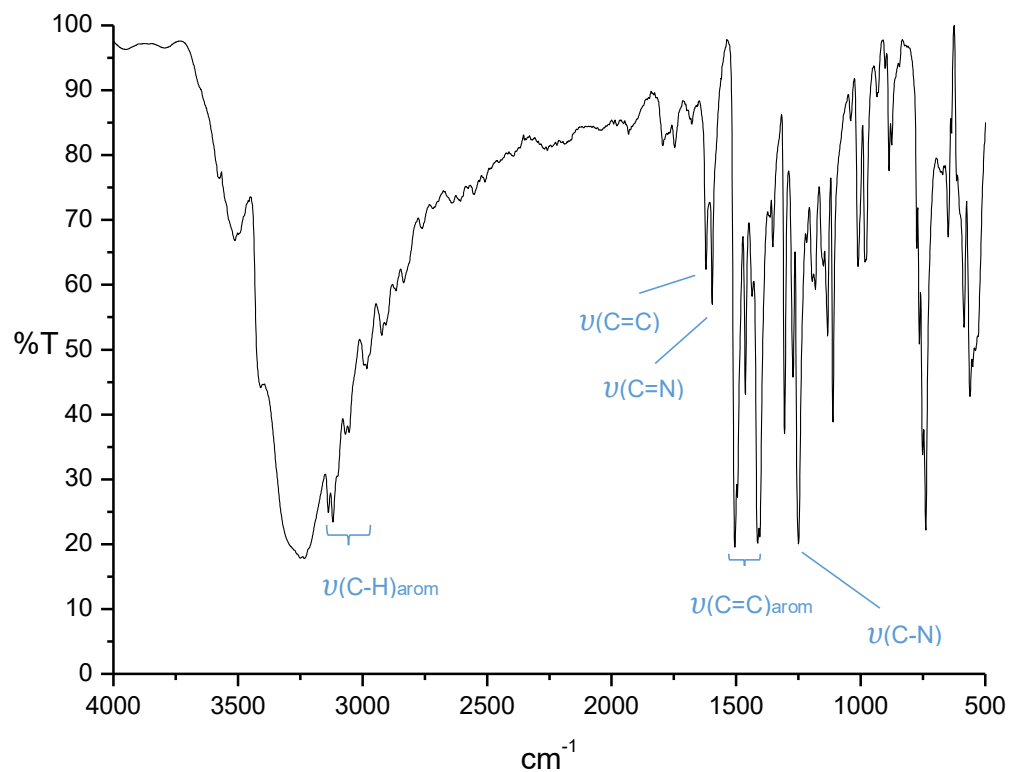


Figura 5.1.2. Espectro infrarrojo del compuesto  $[Cu_4(bz)_4\mu_2Br_6\mu_4-O]$

El espectro de infrarrojo de los compuestos 10 y 11 es similar al espectro anterior, con la diferencia de las vibraciones debidas a los sustituyentes metilo en la región de  $2960$  y  $2870\text{ cm}^{-1}$  para las vibraciones asimétrica y simétrica respectivamente (figura 5.1.3.).



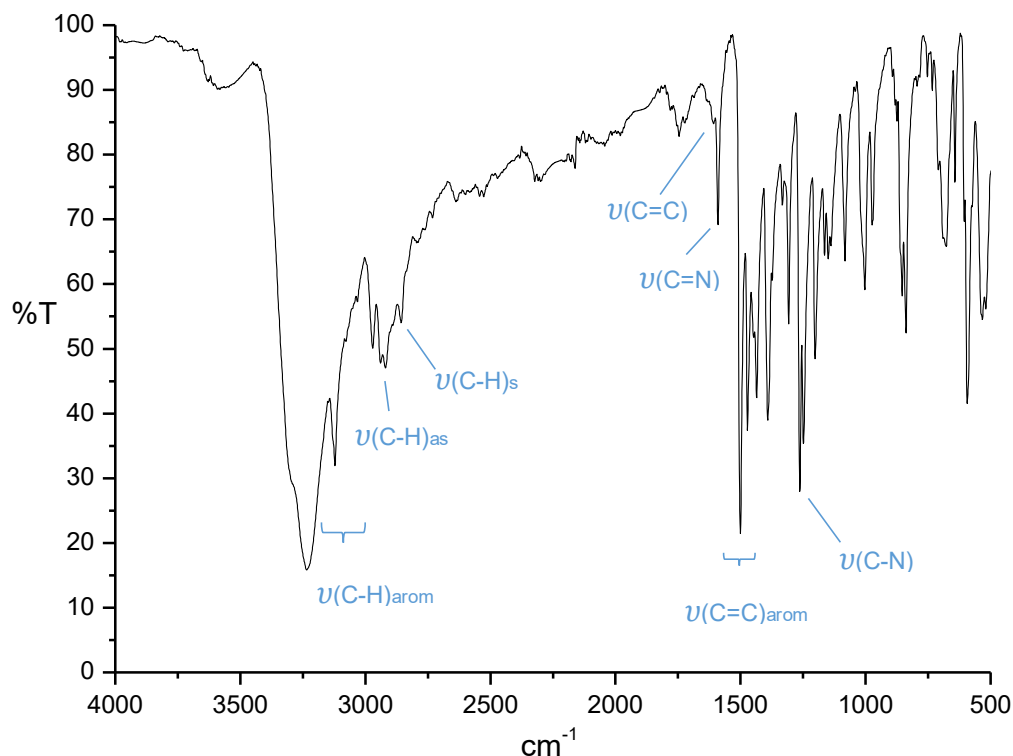


Figura 5.1.3. Espectro infrarrojo del compuesto  $[Cu_4(5,6-dmbz)_4\mu_2Br_6\mu_4-O]$

Las bandas de interés son las correspondientes a la vibración de los enlaces C=C, C=N y C-N de los anillos imidazólicos, la energía necesaria para la vibración de dichos enlaces en el ligante libre y el ligante coordinado se resume en la tabla 5.1.2.

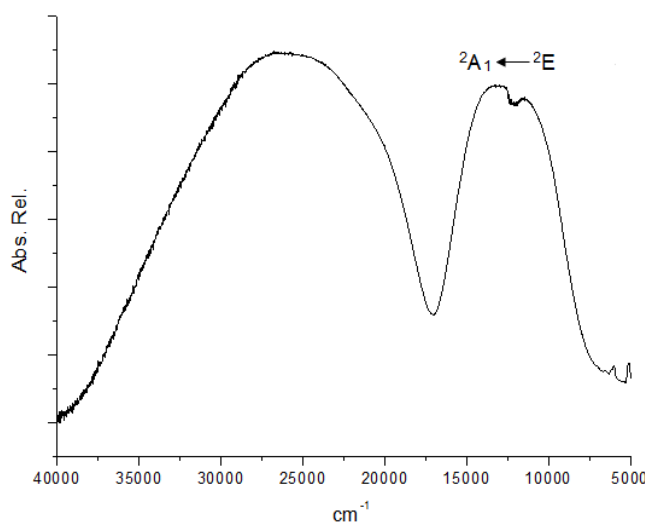
Tabla 5.1.2. Comparación entre las frecuencias de enlace observadas mediante espectros de infrarrojo

Fórmula mínima	Ligante libre			Ligante coordinado		
	$\nu_{C=C}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu_{C=N}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu_{C-N}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu_{C=C}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu_{C=N}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu_{C-N}$ (cm <sup>-1</sup> )
1 $[Cu_4(2-miz)_4\mu_2-Cl_6\mu_4-O]$	---	1,594	1,257	1,616	1,568	1,276
2 $[Cu_4(2-miz)_4\mu_2-Br_6\mu_4-O]$				1,688	1,567	1,275
3 $[Cu_4(4-miz)_4\mu_2-Cl_6\mu_4-O]$	1,651	1,574	1,263	1,669	1,601	1,264
8 $[Cu_4(bz)_4\mu_2-Cl_6\mu_4-O]$	1,601	1,588	1,269	1,623	1,597	1,273
9 $[Cu_4(bz)_4\mu_2-Br_6\mu_4-O]$				1,621	1,596	1,272
10 $[Cu_4(5,6-dmbz)_4\mu_2-Cl_6\mu_4-O]$	1,631	1,584	1,269	1,607	1,592	1,265
11 $[Cu_4(5,6-dmbz)_4\mu_2-Br_6\mu_4-O]$				1,607	1,590	1,263

En todos los casos se observa el desplazamiento de bandas las de vibración C=C, C=N y C-N, esto corrobora la formación de los compuestos de coordinación. También se observa un incremento en la intensidad de las bandas C-N y C=N del ligante libre y del ligante coordinado, debido al cambio de polaridad de estos enlaces en el ligante.

### *Espectroscopía electrónica y momento magnético efectivo*

Como ya se mencionó anteriormente, cada átomo de cobre(II) dentro del cúmulo presenta una geometría bipirámide trigonal, dicha geometría será confirmada más adelante a través del parámetro tau ( $\tau$ ) en el análisis estructural. El desdoblamiento del campo cristalino para BPT muestra que la única transición electrónica posible se da del orbital  $d_{x^2-y^2}$  o  $d_{xy}$  ( $^2E$ ) al orbital  $d_{z^2}$  ( $^2A_1$ ), cuya banda se observa experimentalmente centrada en la región de  $12,500\text{ cm}^{-1}$  y en forma, es similar para todos los compuestos. A manera de ejemplo se expone el siguiente espectro (figura 5.1.4):



*Figura 5.1.4. Espectro electrónico del compuesto  $[Cu_4(2-miz)_4\mu_2-Cl_6\mu_4-O]$*

La transición electrónica presenta una banda desdoblada que indica el efecto Jahn Teller en el cobre(II), este tipo de distorsión es común en este metal y todos los compuestos tetranucleares lo presentan [32,40]. La banda de la transición d-d se

presenta a mayor o menor energía dependiendo del ligante, en la tabla 5.1.3 se presentan las frecuencias a las que la transición se observa.

*Tabla 5.1.3. Comparación de las frecuencias correspondientes a la transición d-d observadas en el espectro electrónico*

Compuesto	Transición electrónica d-d (cm <sup>-1</sup> )	Transferencia de carga (cm <sup>-1</sup> )	μ <sub>ef</sub> (μ <sub>B</sub> )
1 [Cu <sub>4</sub> (2-miz) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Cl <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	12,582	25,099	3.67
2 [Cu <sub>4</sub> (2-miz) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Br <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	12,174	24,260	3.40
3 [Cu <sub>4</sub> (4-miz) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Cl <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	12,430	25,555	3.98
8 [Cu <sub>4</sub> (bz) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Cl <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	12,358	26,862	3.51
9 [Cu <sub>4</sub> (bz) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Br <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	12,749	23,154	3.32
10 [Cu <sub>4</sub> (5,6-dmbz) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Cl <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	12,707	23,870	3.38
11 [Cu <sub>4</sub> (5,6-dmbz) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Br <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	12,539	23,999	3.63

La transición electrónica en todos los compuestos se da en el intervalo entre 12,000 y 12,700 cm<sup>-1</sup>, esta región corresponde a una geometría bipirámide trigonal (BPT) para el cobre(II) y el desdoblamiento de la banda en todos los casos es un indicio de distorsión de Jahn Teller.

El momento magnético efectivo (μ<sub>ef</sub>) por molécula, en todos los casos es menor al esperado para cuatro electrones desapareados: 4.89 μ<sub>B</sub> (un electrón desapareado por cada cobre), considerando que el estado de oxidación de los cuatro átomos de cobre en todos los casos es 2+, existe un acoplamiento entre los metales que provoca la disminución del momento magnético. Para poder entender el comportamiento magnético de estos compuestos, se decidió llevar a cabo un estudio de susceptibilidad magnética a temperatura variable.

### *Resonancia Magnética Nuclear*

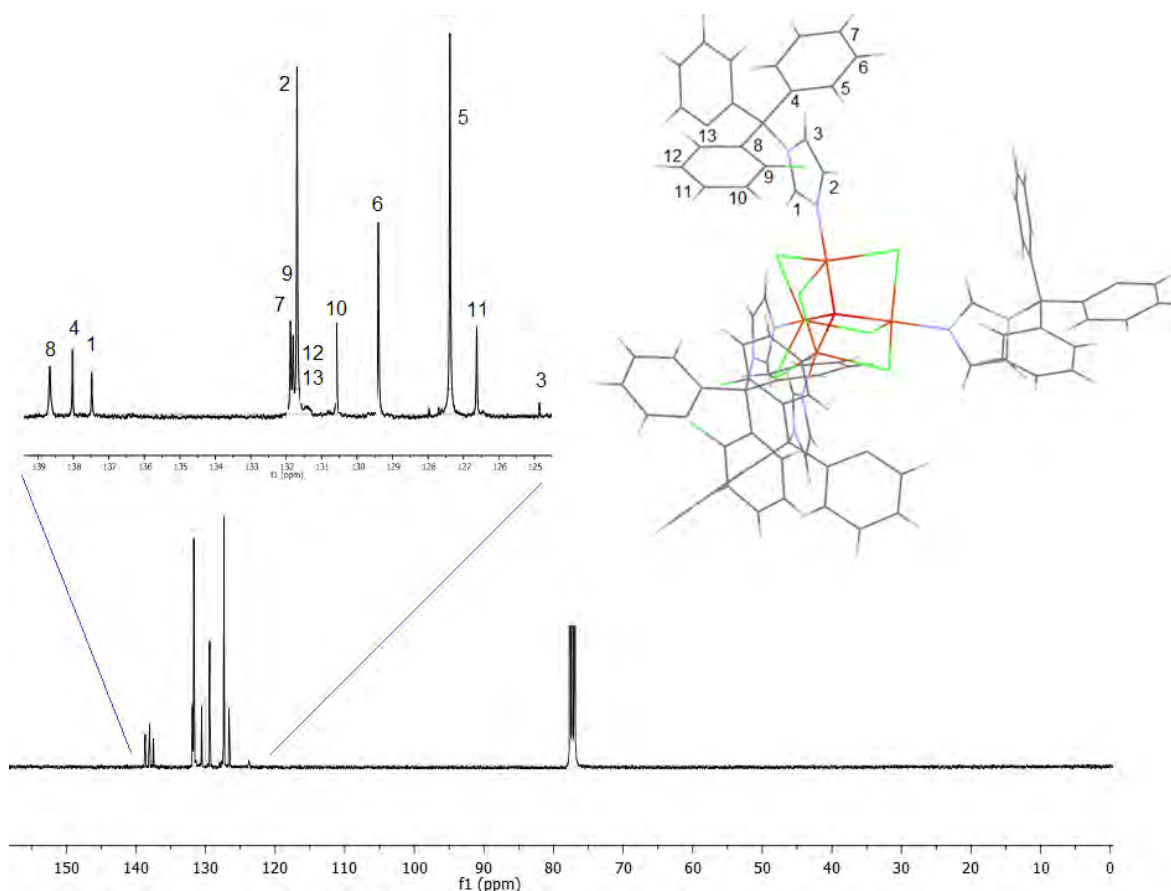
Este estudio se llevó a cabo con el fin de conocer si el acoplamiento entre los metales es lo suficientemente fuerte para permitir la visualización del espín nuclear del carbono. Se realizó el estudio de RMN de <sup>13</sup>C para el compuesto [Cu<sub>4</sub>(clotri)<sub>4</sub>μ<sub>2</sub>-Cl<sub>6</sub>μ<sub>4</sub>-O] en cloroformo deuterado, donde las señales correspondientes a los átomos

de carbono del ligante se visualizan claramente. Las señales en 80 ppm se deben al disolvente. En la tabla 5.1.4 se resumen los desplazamientos químicos asignados a cada carbono en la estructura.

*Tabla 5.1.4. Desplazamiento químico correspondiente a cada átomo de carbono en ppm*

C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>11</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>13</sub>
137.8	131.2	132.7	138.0	127.4	129.4	131.2	138.67	131.7	130.6	127.9	131.5	131.5

A continuación, en la figura 5.1.5 se observa la correlación entre la estructura y las señales asignadas



*Figura 5.1.5. Espectro de resonancia magnética nuclear de <sup>13</sup>C del compuesto [Cu<sub>4</sub>(clotri)<sub>4</sub>μ<sub>2</sub>-Cl<sub>6</sub>μ<sub>4</sub>-O]*

Como se puede observar, a pesar de poseer cuatro átomos de cobre en la estructura, el acoplamiento entre los núcleos de cobre es tal que permite la visualización clara del espín nuclear del carbono, el cual es aproximadamente cuatro órdenes de magnitud más pequeño que el espín electrónico de un electrón.

## 5.2 Difracción de rayos X

Numeración de los compuestos con la fórmula mínima

1	[Cu <sub>4</sub> (2-miz) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Cl <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]·CH <sub>3</sub> OH	8	[Cu <sub>4</sub> (bz) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Cl <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]·CH <sub>3</sub> OH
2	[Cu <sub>4</sub> (2-miz) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Br <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]·CH <sub>3</sub> CN	9	[Cu <sub>4</sub> (bz) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Br <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]·CH <sub>3</sub> OH
3	[Cu <sub>4</sub> (4-miz) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Cl <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]·CH <sub>3</sub> CN	10	[Cu <sub>4</sub> (5,6-dmbz) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Cl <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]
		11	[Cu <sub>4</sub> (5,6-dmbz) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Br <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]·CH <sub>3</sub> OH

### Arreglo supramolecular

Se obtuvieron cristales aptos para difracción de rayos X de monocristal de todos los compuestos obtenidos en este trabajo, excepto del compuesto 10. En la siguiente tabla se resumen los datos cristalográficos de todos los cristales obtenidos, el detalle de la colección de datos se encuentra en el anexo B.

Tabla 5.2.1. Datos cristalográficos de los compuestos tetranucleares

	Sistema cristalino y grupo espacial	Dimensiones de la celda	Z	T(K)	R*	wR**
1	Monoclínico P2 <sub>1</sub> /n	a= 10.1437(10) Å b= 17.6928(19) Å c= 19.322(2) Å α= 90° β= 95.647(9) ° γ= 90°	4	130	0.0425	0.1123
2	Monoclínico P2 <sub>1</sub> /c	a= 16.5766(7) Å b= 11.1055(5) Å c= 21.2926 Å α= 90° β= 96.433(4) ° γ= 90°	4	293	0.0451	0.0895
3	Monoclínico P2 <sub>1</sub> /c	a= 10.7690(6) Å b= 26.3289(15) Å c= 12.2419(6) Å α= 90° β= 95.119(5) ° γ= 90°	4	293	0.0402	0.0910
8	Triclínico P-1	a= 12.490(4) Å b= 13.786(4) Å c= 14.292(5) Å α= 62.66(3) ° β= 65.50(3) ° γ= 88.41(2) °	2	293	0.0588	0.1641
9	Triclínico P-1	a= 11.88(2) Å b= 15.04(3) Å c= 15.24(3) Å α= 78.46(3) ° β= 69.11(3) ° γ= 69.56(3) °	2	298	0.0619	0.1793
11	Triclínico P-1	a= 13.9968(10) Å b= 14.4081(16) Å c= 14.6237(12) Å α= 72.285(8) ° β= 63.827(8) ° γ= 61.836(4) °	1	298	0.073	0.1540

\* Desviación estándar entre el factor de estructura calculado de un modelo teórico y lo encontrado experimentalmente.

\*\* Residuo de mínimos cuadrados, considera todas las reflexiones.

Los compuestos con ligantes derivados de bencimidazol (8,9,11) cristalizaron en una celda cristalina totalmente irregular y primitiva, pertenecen al sistema cristalino triclinico y grupo espacial P-1, mientras que los compuestos con ligantes imidazolicos (1,2,3) cristalizaron en una celda monoclinica primitiva.

El análisis estructural se realizó comparando entre compuestos del mismo grupo: compuestos con ligantes derivados de imidazol y bencimidazol.

Respecto al compuesto  $[\text{Cu}_4(5,6\text{-dmbmz})_4\mu_2\text{-Cl}_6\mu_4\text{-O}]$  (10), no se logró la obtención de cristales aptos para difracción de rayos X de monocristal, sin embargo, se obtuvieron microcristales que se sometieron a difracción de rayos X de polvos. Se obtuvieron los difractogramas de los compuestos 10 y 11 con el objetivo de corroborar que son isoestructurales (figura 5.2.1).

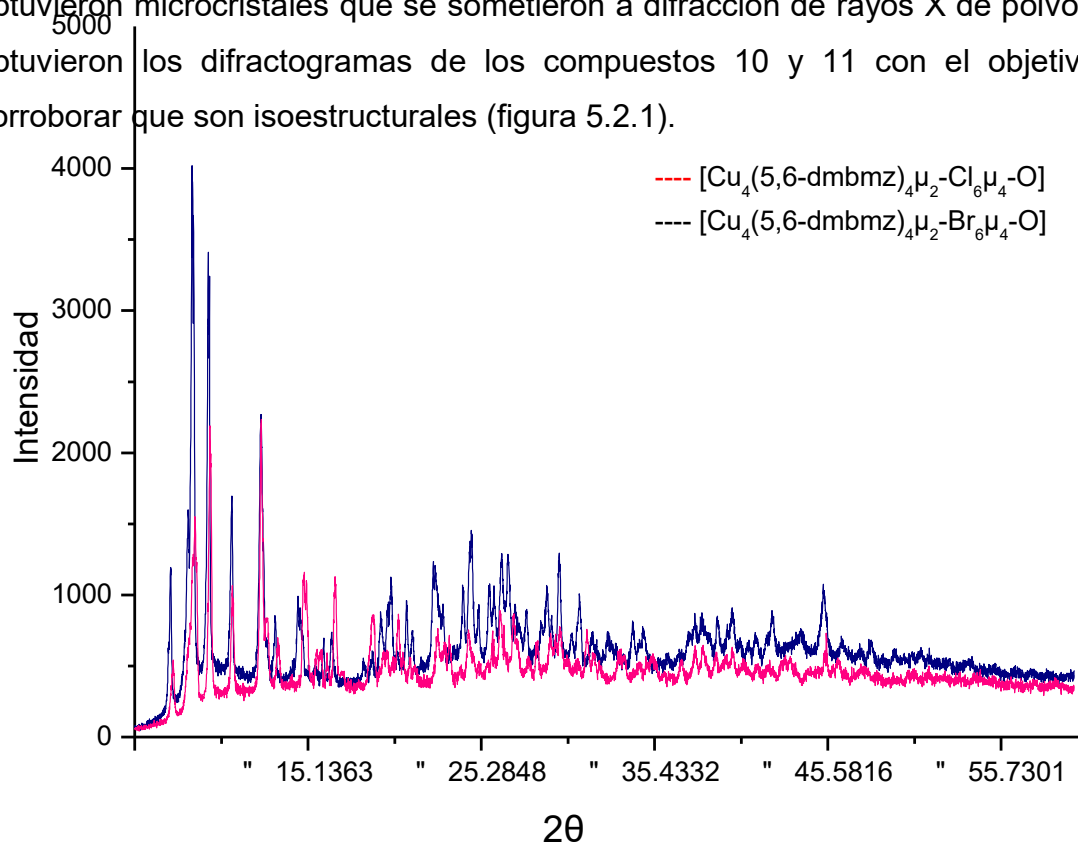


Figura 5.2.1. Comparación de los difractogramas de los compuestos 10 (rosa) y 11 (azul)

El difractograma azul corresponde a la estructura cristalina obtenida mediante rayos X de monocristal y el rosa al compuesto microcristalino, esta afirmación se corrobora al observar en la figura 5.2.1 que las señales resultantes en ambos casos surgen en valores de ángulo cercanos, es decir, el difractograma rosa se desplaza ligeramente hacia ángulos mayores manteniendo la distancia entre señal y señal,

esto es un indicio de que el arreglo cristalino en ambos casos es similar, es posible proponer que el compuesto 10 es isoestructural al compuesto 11.

- Compuestos con ligantes derivados de imidazol

Los compuestos 1, 2 y 3 cristalizaron en el grupo espacial  $P2_1/c$ , excepto el compuesto 1 que presenta una ligera variación en la dirección en que crece el cristal (en vez de c es n en la última letra).

El compuesto 1 cristalizó con moléculas de metanol y los compuestos 2 y 3 con moléculas de acetonitrilo que interactúan formando enlaces de hidrógeno para estabilizar la red cristalina. Los halógenos interactúan con los protones de las moléculas vecinas o moléculas de disolvente para formar una red en tres dimensiones, sin embargo, las interacciones establecidas en los tres compuestos descritos en esta sección son diferentes y se muestran en la figura 5.2.2.

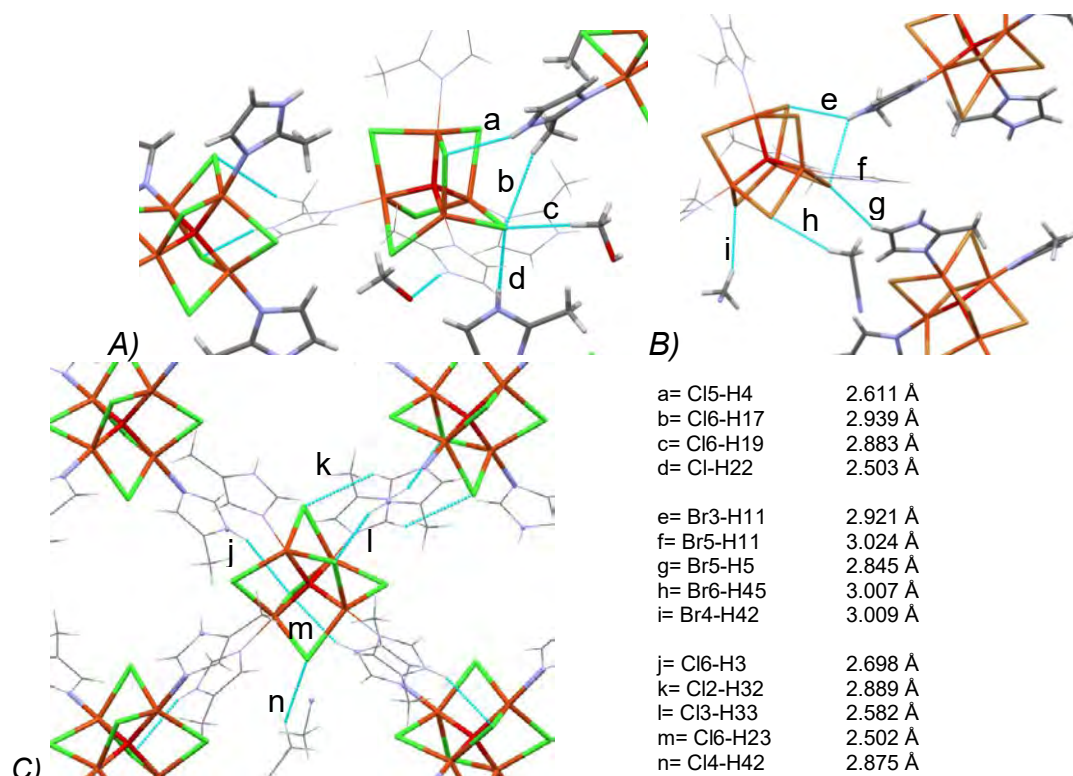


Figura 5.2.2. Enlaces de hidrógeno formados entre los átomos puente y moléculas cercanas en los compuestos A)  $[Cu_4(2-miz)_4\mu_2-Cl_6\mu_4-O]\cdot CH_3OH$ , B)  $[Cu_4(2-miz)_4\mu_2-Br_6\mu_4-O]\cdot CH_3CN$  y C)  $[Cu_4(4-miz)_4\mu_2-Cl_6\mu_4-O]\cdot CH_3CN$

Los halógenos que unen a los átomos metálicos interactúan con los protones de moléculas vecinas formando puentes lineales, bifurcados y trifurcados de fuerza media, este es el único tipo de interacción que estabiliza la red cristalina ya que no hay participación de anillos aromáticos. El arreglo supramolecular que estabilizan los tres compuestos crece en tres dimensiones creando redes distintas, las cuales se muestran en la figura 5.2.3.

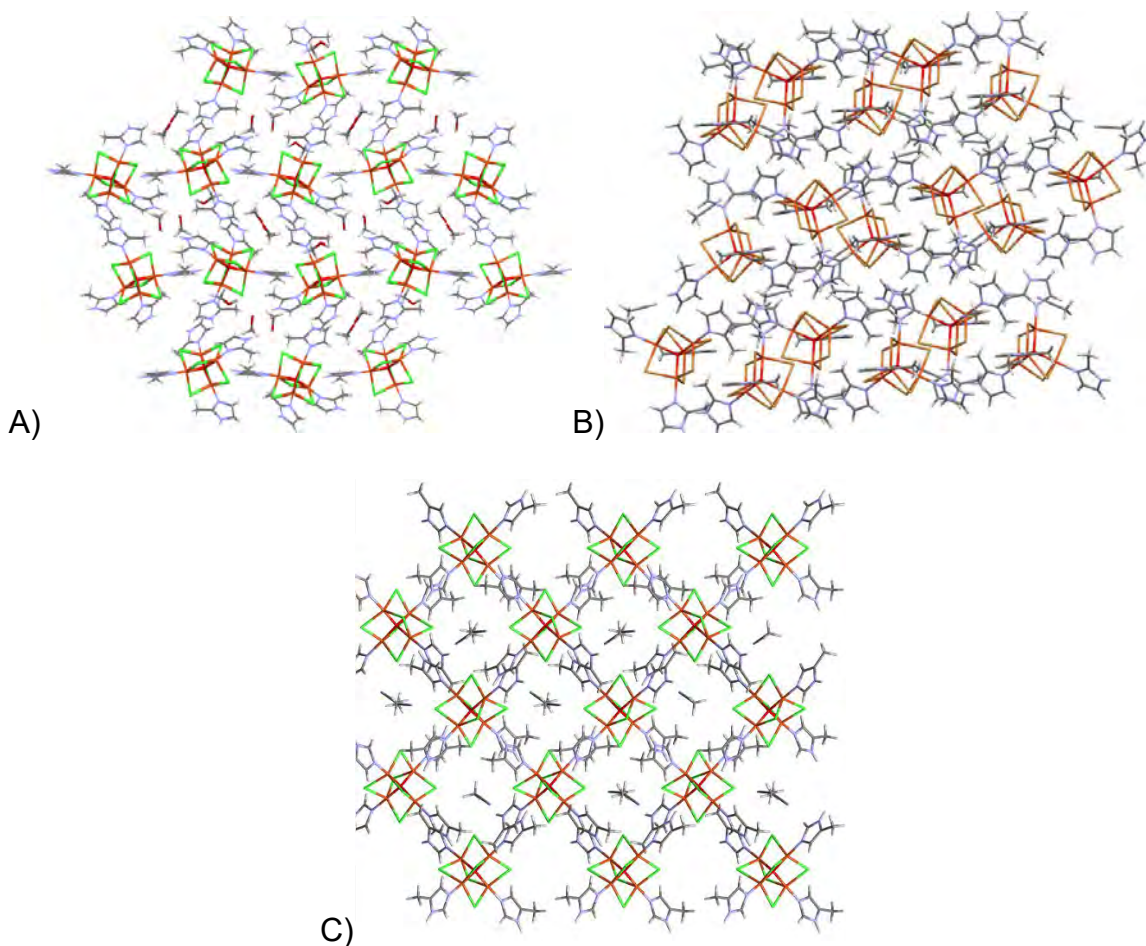


Figura 5.2.3. Arreglo supramolecular de los compuestos visto desde el eje a. A)  $[Cu_4(2-miz)_4\mu_2-Cl_6\mu_4-O] \cdot CH_3OH$ , B)  $[Cu_4(2-miz)_4\mu_2-Br_6\mu_4-O] \cdot CH_3CN$  y C)  $[Cu_4(4-miz)_4\mu_2-Cl_6\mu_4-O] \cdot CH_3CN$

El inciso A muestra un arreglo de cadenas verticales ligeramente en zigzag, entre las cuales se encuentran contenidas moléculas de disolvente que estabilizan la red, la estructura supramolecular del compuesto isoestructural puentado por bromo (inciso B) cambia significativamente al cristalizar en acetonitrilo, forma cadenas



horizontales donde la interacción existente entre los centros metálicos es evidente. Finalmente, en el inciso C se observa la formación de cavidades rómbicas que contienen moléculas de disolvente y el arreglo cristalino es muy regular.

- Compuestos con ligantes derivados de bencimidazol

Los compuestos con ligante bencimidazólico cristalizan en un sistema cristalino triclinico y grupo espacial P-1, son las estructuras menos simétricas debido a que en la red cristalina solo se observan puntos de roto inversión además de la operación identidad que está presente en todas las estructuras. El disolvente estabiliza las redes cristalinas formadas e interactúa mediante enlaces de hidrógeno en todos los casos. En la figura 5.2.4 se aprecia la interacción entre el disolvente y los compuestos 1 y 2.

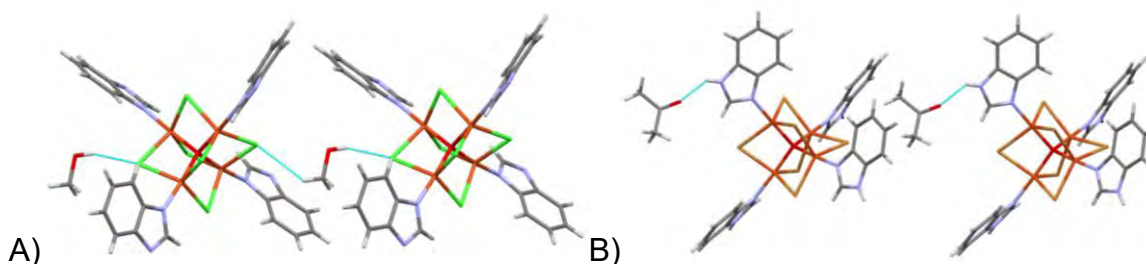
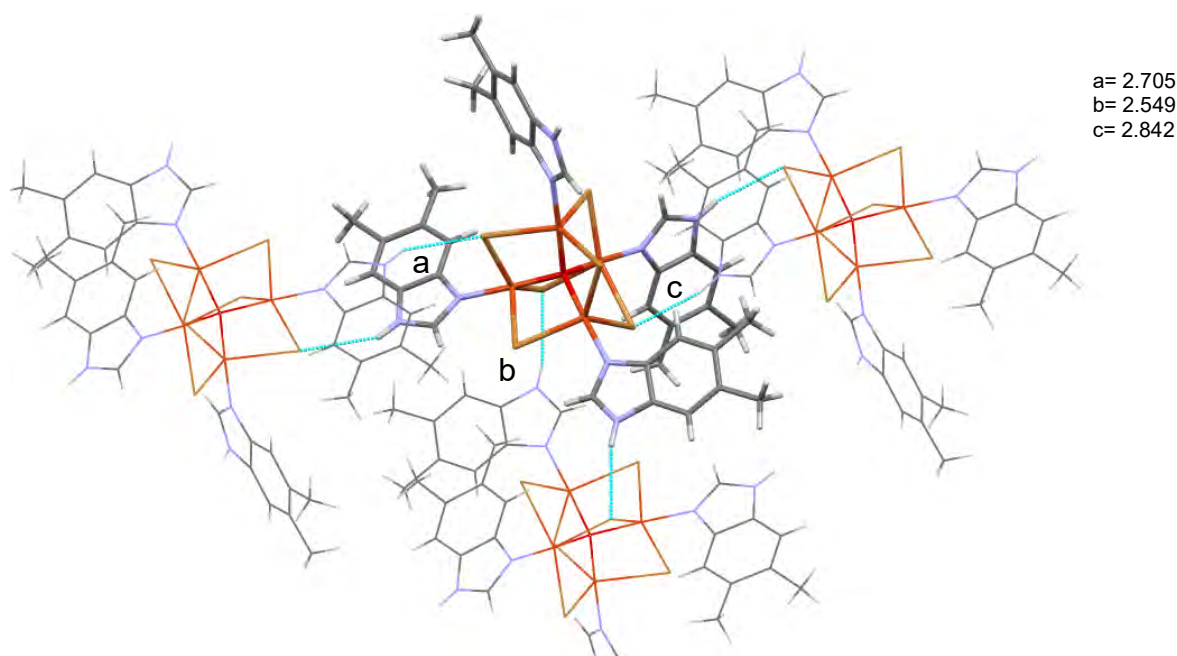


Figura 5.2.4. Enlaces de hidrógeno en los compuestos A)  $[Cu_4(dmsbz)_4\mu_2-Cl_6\mu_4-O]\cdot CH_3OH$  y B)  $[Cu_4(dmsbz)_4\mu_2-Cl_6\mu_4-O]\cdot CH_3OH$

En el inciso A de la figura anterior, el puente formado con el hidrógeno del disolvente mide 2.389 Å mientras que el puente formado con el hidrógeno de la acetona es más pequeño, con una distancia de 2.059 Å, sin embargo, la presencia del disolvente en el segundo compuesto no es tan importante como en el compuesto puenteado por cloro, ya que el metanol permite la interacción eficiente entre las moléculas de tal manera que cuando el disolvente se evapora, el cristal se descompone, lo cual no sucede en el compuesto puenteado por bromo.

Los halógenos puente también participan en la formación de enlaces de hidrógeno con los protones provenientes de los ligantes de la molécula vecina, estas

interacciones se consideran débiles, pero al ser abundantes en la red cristalina, son importantes (figura 5.2.5).



*Figura 5.2.5. Enlaces de hidrógeno formados por los halógenos puente en los compuestos  $[Cu_4(5,6-dmbz)_4\mu_2-Br_6\mu_4-O]\cdot CH_3OH$*

Adicional a las interacciones anteriores, las nubes  $\pi$  de los anillos aromáticos de los ligantes también interactúan entre sí estabilizando el arreglo cristalino mediante apilamientos  $\pi$ , la interacción presente en los compuestos 8 y 9 es de tipo cabeza-cola de dimensión similar (figura 5.2.6 A), mientras que el compuesto con 5,6-dmbz estabiliza únicamente interacción cabeza-cabeza entre los anillos imidazólicos como se muestra en el inciso B de la figura 5.2.6. Las distancias entre los centroides de los anillos aromáticos y los ángulos se presentan en la figura 5.2.6, las interacciones están indicadas como a, b y c. Para los compuestos con bz se especifican las interacciones del compuesto puenteado por bromo (Br<sup>-</sup>) y cloro (Cl<sup>-</sup>).

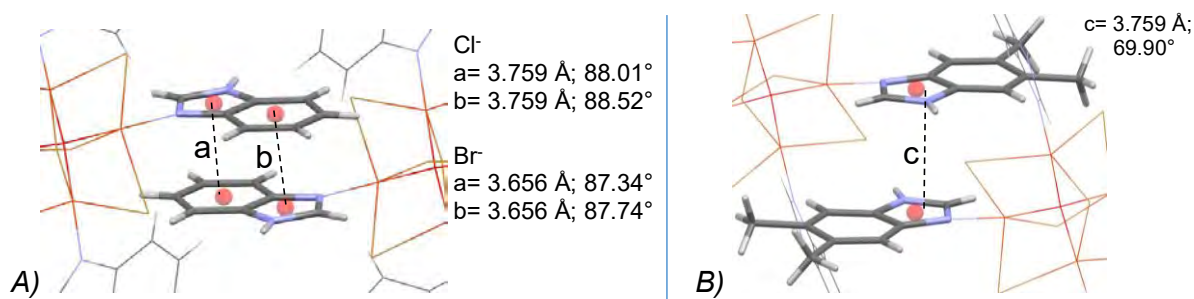


Figura 5.2.6. Interacción  $\pi \cdots \pi$  en los compuestos A)  $[\text{Cu}_4(\text{bz})_4\mu_2\text{-X}_6\mu_4\text{-O}]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$  donde  $\text{X} = \text{Cl}^-$  o  $\text{Br}^-$  y B)  $[\text{Cu}_4(5,6\text{-dmbz})_4\mu_2\text{-Br}_6\mu_4\text{-O}]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$

Adicionalmente, el compuesto 9 contiene una interacción tipo  $\text{H} \cdots \pi$  que no está presente en el compuesto 11. Una molécula de acetona forma un enlace de hidrógeno con el protón de un ligante y a su vez interacciona con la nube  $\pi$  del anillo aromático de una molécula vecina (figura 5.2.7).

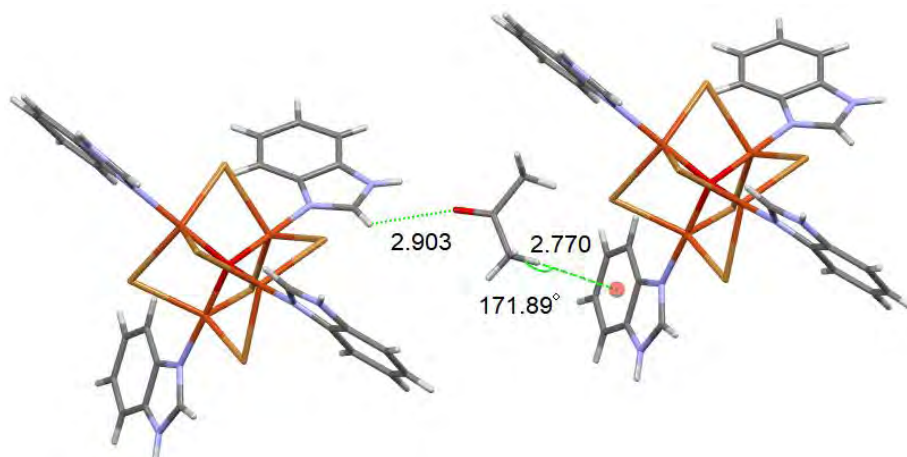


Figura 5.2.7. participación del disolvente en la estabilización de la red cristalina del compuesto  $[\text{Cu}_4(\text{bz})_4\mu_2\text{-Br}_6\mu_4\text{-O}]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$

Las interacciones supramoleculares generan arreglos cristalinos distintos en tres dimensiones, como se muestra en la figura 5.2.8.

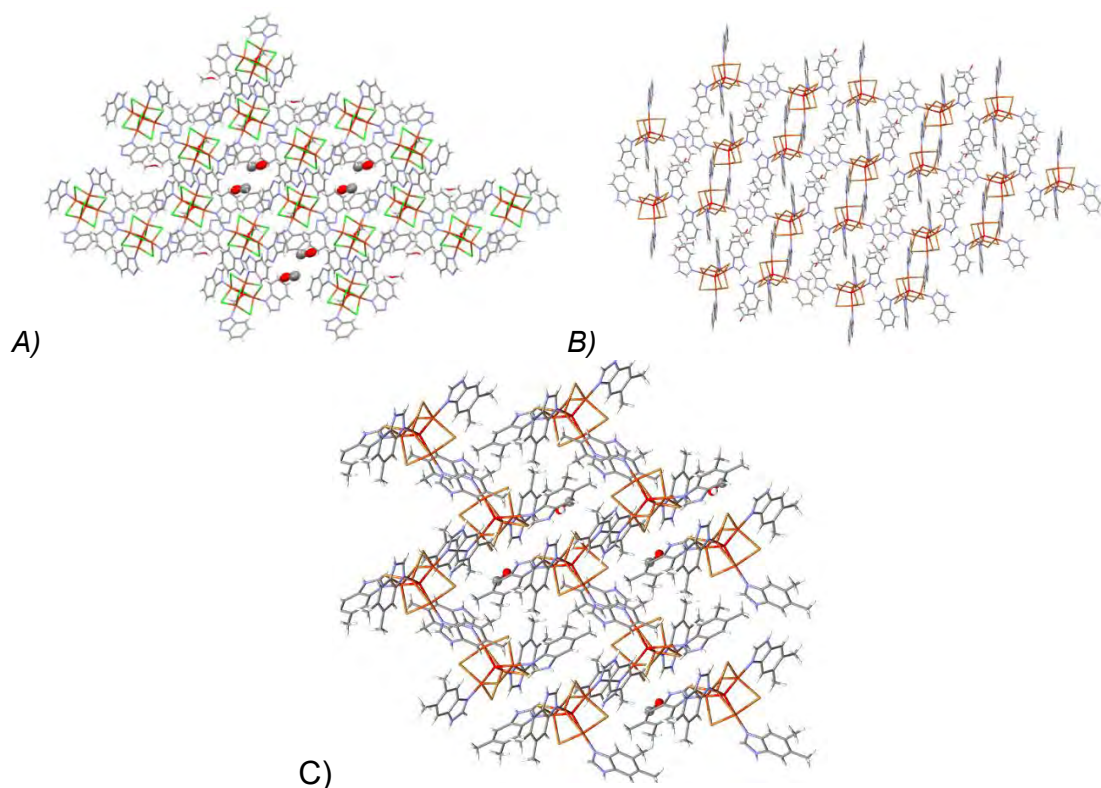


Figura 5.2.8. Arreglo supramolecular visto desde el eje *b* en los compuestos A)  $[Cu_4(bz)_4\mu_2-Cl_6\mu_4-O]\cdot CH_3OH$ , B)  $[Cu_4(bz)_4\mu_2-Br_6\mu_4-O]\cdot CH_3OH$  y C)  $[Cu_4(5,6-dmbz)_4\mu_2-Br_6\mu_4-O]\cdot CH_3OH$

Como se mencionó anteriormente, la presencia del disolvente en el compuesto del inciso A genera interacciones que estabilizan de manera importante el cristal, entre los centros metálicos se forman hexágonos que crean cavidades en forma de panal de abeja y contienen moléculas de metanol, el arreglo supramolecular del inciso B forma cadenas donde se aprecia la interacción entre los cúmulos metálicos con los ligantes vecinos y el arreglo del inciso C crece en forma de cadenas diagonales.

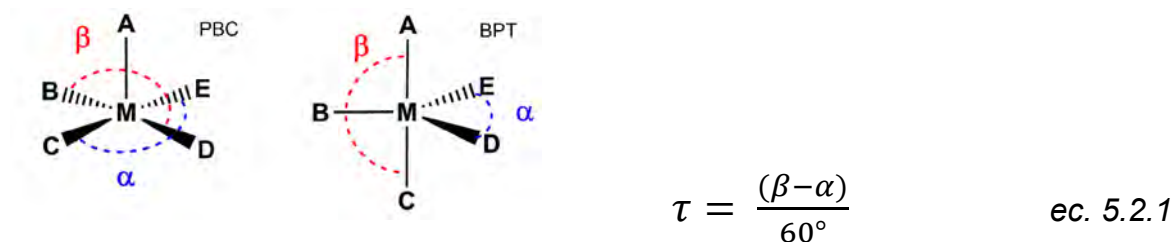
Incluyendo los cristales obtenidos previamente en el grupo de investigación de la doctora Noráh Barba a este trabajo, se observa que conforme aumenta el número de átomos en el ligante (tamaño) se establecen más interacciones intermoleculares y a su vez, los compuestos con bromo como átomo puente presentan más interacciones que los compuestos con cloro (el detalle de las interacciones intermoleculares se presenta en la tabla 1 del anexo A), esto puede ser relevante para explicar el comportamiento magnético de los compuestos a través de la red

cristalina. Cabe mencionar que los compuestos con ligantes imidazólicos no presentan interacciones tipo  $\pi$ , pero los compuestos bencimidazólicos si, esto también se encuentra reportado en el anexo A.

### - *Análisis estructural*

En esta sección, se incluyen los compuestos tetranucleares obtenidos anteriormente en el grupo de investigación:  $[\text{Cu}_4(\text{clotri})_4\mu_2\text{-Cl}_6\mu_4\text{-O}]$  (4),  $[\text{Cu}_4(\text{clotri})_4\mu_2\text{-Br}_6\mu_4\text{-O}]$  (5),  $[\text{Cu}_4(2\text{-mfsiz})_4\mu_2\text{-Cl}_6\mu_4\text{-O}]$  (6),  $[\text{Cu}_4(2\text{-mfsiz})_4\mu_2\text{-Br}_6\mu_4\text{-O}]$  (7),  $[\text{Cu}_4(\text{dmsbz})_4\mu_2\text{-Cl}_6\mu_4\text{-O}]$  (12) y  $[\text{Cu}_4(\text{dmsbz})_4\mu_2\text{-Br}_6\mu_4\text{-O}]$  (13).

Un compuesto pentacoordinado de cobre(II) tiene la posibilidad de adoptar dos geometrías, bipirámide trigonal (BPT) y pirámide de base cuadrada (PBC), para discernir la geometría de cada átomo de cobre en las estructuras se calculó el parámetro  $\tau$ , que permite inferir la geometría del átomo de cobre en los compuestos, empleando la ecuación 5.2.1.



donde  $\beta$  es el ángulo más grande y  $\alpha$  el ángulo más pequeño alrededor del metal, si  $\tau$  tiende a 0, la geometría del metal es pirámide de base cuadrada (PBC) y si  $\tau$  tiende a 1 la geometría asociada al metal es bipirámide trigonal (BPT).

En los compuestos tetranucleares, los cuatro átomos de cobre dentro de la misma molécula presentan diferente grado de distorsión, la tabla 5.2.2 muestra el parámetro  $\tau$  obtenido para cada metal.

Tabla 5.2.2. Parámetro  $\tau$  para cada uno de los átomos de cobre(II) en cada molécula.

	Compuesto	$\tau_{Cu_4}$	$\tau_{Cu_3}$	$\tau_{Cu_2}$	$\tau_{Cu_1}$
<b>1</b>	[Cu <sub>4</sub> (2-miz) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Cl <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	0.81	0.70	0.63	0.61
<b>2</b>	[Cu <sub>4</sub> (2-miz) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Br <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	0.81	0.70	0.65	0.47
<b>3</b>	[Cu <sub>4</sub> (4-miz) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Cl <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	0.87	0.84	0.78	0.73
<b>4</b>	[Cu <sub>4</sub> (clotri) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Cl <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	0.87	0.87	0.83	0.83
<b>5</b>	[Cu <sub>4</sub> (clotri) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Br <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	0.78	0.78	0.75	0.75
<b>6</b>	[Cu <sub>4</sub> (2-mfsiz) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Cl <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	0.92	0.79	0.78	0.74
<b>7</b>	[Cu <sub>4</sub> (2-mfsiz) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Br <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	0.90	0.78	0.75	0.70
<b>8</b>	[Cu <sub>4</sub> (bz) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Cl <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	0.95	0.90	0.72	0.68
<b>9</b>	[Cu <sub>4</sub> (bz) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Br <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	0.90	0.90	0.83	0.80
<b>11</b>	[Cu <sub>4</sub> (5,6-dmbz) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Br <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	0.92	0.90	0.68	0.42
<b>13</b>	[Cu <sub>4</sub> (dmsbz) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Br <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	0.91	0.81	0.80	0.69

Los átomos de cobre 3 y 4 en todos los compuestos presentan geometría bipirámide trigonal con una pequeña distorsión y en los compuestos 3-9, los átomos 1 y 2 conservan la misma geometría. En los compuestos con clotrimazol la geometría de los cuatro átomos de cobre es congruente, la diferencia entre el parámetro  $\tau$  más grande y el más pequeño es de 0.05 y 0.03, que indica la alta simetría de las moléculas. Por otra parte, los compuestos 2 y 11 presentan átomos de cobre con geometría BPT regular mientras que los átomos de cobre 1 y 2, en los dos casos, presentan una geometría intermedia entre BPT y PBC, la irregularidad en la geometría de los metales es evidente dado que el parámetro  $\tau$  del cobre más regular 0.81 y el más distorsionado es de 0.47 para el compuesto 2, mientras que para el compuesto 11  $\tau$  es de 0.92 y 0.42 respectivamente.

Adicionalmente, se observa que los átomos de cloro permiten que la geometría sea más regular que los compuestos isoestructurales de bromo en los compuestos con ligante imidazólico, mientras que en los compuestos análogos de bencimidazol 8 y 9 se observa lo contrario, los puentes bromo favorece una geometría más regular.

La irregularidad de la geometría en los metales es debida a la diferencia en las distancias entre el cobre y el ligante coordinado, el enlace al oxígeno y los tres enlaces hacia los halógenos puente. Las distancias entre cada cobre y el nitrógeno coordinado (Cu-N) oscilan entre 1.940 y 1.979 Å. En los compuestos con ligante imidazólico se observa que el clotrimazol promueve distancias más cortas (1.930-1.952 Å para el compuesto puenteado por cloro y 1.931-1.948 Å para el de bromo), mientras que el compuesto con el ligante sulfonado permite que las distancias Cu-N sean mayores (1.947-1.965 Å para el compuesto puenteado por cloro y 1.971-1.987 Å para el de bromo) (Anexo A.2). En los compuestos con ligante bencimidazólico, conforme aumenta el tamaño del ligante, las distancias Cu-N disminuyen.

Con el fin de entender el comportamiento electrónico de los ligantes y su coordinación al centro metálico, se realizó el cálculo del potencial de isosuperficie empleando teoría de funcionales de la densidad (DFT) con el método B3LYP y la base 631G. El ligante 2-miz es la molécula orgánica más pequeña y simétrica, su momento dipolar es de -0.264 D (D= Debye) y la carga parcial del nitrógeno disponible para coordinarse es de -0.271, el metilo en la posición 4 del anillo imidazólico modifica la polaridad de la molécula, presentando un momento de 3.34 D y el nitrógeno a coordinarse posee una carga parcial de -0.297. El sustituyente electrodonador sobre un nitrógeno del imidazol (clotri) polariza la molécula (6.44 D) y le dona densidad electrónica al mismo, la carga del nitrógeno es de -0.38, mientras que la carga parcial del nitrógeno imidazólico con un sustituyente electroattractor (2-mfsiz: 7.17 D) es de -0.149.

El anillo bencílico fusionado al anillo imidazólico dona densidad electrónica, generando un momento dipolar de 3.7 D, el nitrógeno posee una carga parcial de -0.421. La adición de dos sustituyentes metilo dona densidad electrónica (6.6 D para el 5,6-dmbz) y disminuye la carga parcial sobre el nitrógeno a coordinarse, -0.421. Finalmente, la adición de un sustituyente electroattractor sobre el 5,6-dmbz polariza aún más la molécula (7.288 D), sin embargo, a diferencia del ligante 2-mfsi, la carga

parcial del nitrógeno de interés no incrementa, sino que disminuye por la presencia del anillo bencílico y los metilos, resultando en -0.676.

Lo anterior explica la tendencia observada en las distancias entre el cobre y el nitrógeno de los ligantes, los átomos con carga parcial negativa establecen enlaces más cortos debido a la atracción entre el ligante y la carga positiva del metal y viceversa. Además, el ligante con mayor volumen y densidad electrónica estabiliza geometrías más homogéneas entre los átomos de cobre (clotri).

Respecto al cobre y los halógenos (X), la distancia con los puentes cloro (para los compuestos 1,2,4,6 y 12) va de 2.404 a 2.525 Å mientras que en los compuestos 3,5,7,9,11 y 13 puenteados por bromo la distancia entre estos y el cobre varía entre 2.526 a 2.560 Å, es de esperarse que estos últimos enlaces sean más grandes por el tamaño del bromo (Anexo A.3).

En los compuestos con ligante imidazólico se observa que los enlaces más cortos se establecen en los compuestos con 2-mfsiz y los enlaces más largos con clotrimazol, en los compuestos bencimidazólicos se observa que conforme aumenta el tamaño del ligante, la distancia Cu-X disminuye.

Las variaciones en distancia con los nitrógenos y los átomos puente, ocasionan diferencias en los enlaces del cobre al oxígeno las cuales varían entre 1.898 (compuesto 4) y 1.951 Å (compuesto 9). El compuesto 2 se presenta mayor regularidad en las distancias mientras que en el compuesto 11 las distancias son notoriamente distintas al variar en 0.037 Å de un cobre a otro.



Tabla 5.2.3. Distancias entre el oxígeno central y cada cobre en los compuestos tetranucleares (Å)

Compuesto	O <sub>1</sub> -Cu <sub>1</sub>	O <sub>1</sub> -Cu <sub>2</sub>	O <sub>1</sub> -Cu <sub>3</sub>	O <sub>1</sub> -Cu <sub>4</sub>
1 [Cu <sub>4</sub> (2-miz) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Cl <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	1.923 (2)	1.908 (2)	1.918 (2)	1.908 (2)
2 [Cu <sub>4</sub> (2-miz) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Br <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	1.933 (3)	1.932 (3)	1.940 (3)	1.932 (3)
3 [Cu <sub>4</sub> (4-miz) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Cl <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	1.916 (2)	1.909 (2)	1.915 (2)	1.905 (2)
4 [Cu <sub>4</sub> (clotri) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Cl <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	1.908 (16)	1.886 (16)	1.908 (16)	1.886 (16)
5 [Cu <sub>4</sub> (clotri) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Br <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	1.923 (3)	1.913 (3)	1.923 (3)	1.913 (3)
6 [Cu <sub>4</sub> (2-mfsiz) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Cl <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	1.932 (4)	1.910 (4)	1.913 (4)	1.909 (4)
7 [Cu <sub>4</sub> (2-mfsiz) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Br <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	1.951 (5)	1.936 (5)	1.951 (5)	1.940 (5)
8 [Cu <sub>4</sub> (bz) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Cl <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	1.917 (4)	1.894 (4)	1.918 (3)	1.911 (4)
9 [Cu <sub>4</sub> (bz) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Br <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	1.951 (6)	1.948 (6)	1.957 (6)	1.949 (6)
11 [Cu <sub>4</sub> (5,6-dmbz) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Br <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	1.961 (6)	1.924 (6)	1.953 (6)	1.936 (6)
13 [Cu <sub>4</sub> (dmsbz) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Br <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	1.936 (6)	1.927 (6)	1.932 (6)	1.921 (6)

En los compuestos imidazólicos se observa la misma tendencia que en las distancias Cu-N, pues el clotrimazol establece distancias Cu-O más cortas que el resto de los compuestos mientras que el ligante 2-mfsiz presenta las distancias más largas de la serie (compuestos 1-7). Los compuestos con ligantes bencimidazólicos siguen la misma tendencia que en las distancias Cu-N.

Es posible agrupar los compuestos según las distancias de la siguiente forma:

Existen dos distancias Cu-O cortas y dos distancias largas para los compuestos 1,3,4,5,7 y 9, se propone que esto se deba a la forma de coordinación del oxígeno ya que este se une mediante dos enlaces a dos átomos de cobre estableciendo enlaces coordinados mientras que los otros dos enlaces los establece de manera covalente [49].

El compuesto 8, a diferencia de los anteriores, presenta dos enlaces largos y diferentes a un tercer enlace corto, que a su vez es muy diferente y más corto al cuarto enlace esto incrementa la distorsión en el tetraedro. Los compuestos 2 y 6 muestran tres distancias Cu-O cortas respecto a un enlace Cu-O y finalmente los

compuestos 11 y 13 forman enlaces cuyas distancias son diferentes para los cuatro metales, cabe destacar que estos últimos compuestos tienen como base un anillo bencimidazol sustituido por metilos en las posiciones 5 y 6, por lo que su comportamiento es similar. De esta manera se espera que los cuatro átomos de cobre se comporten de manera distinta electrónica y magnéticamente. Sin embargo, la diferencia entre las distancias Cu-O no genera distorsiones considerables en el ángulo Cu-O-Cu, ya que son bastante regulares, tal como se informa en la tabla 5.2.4.

*Tabla 5.2.4. Ángulos (°) relacionados a los enlaces Cu-O-Cu*

	<b>Cu<sub>1</sub>-O-Cu<sub>2</sub></b>	<b>Cu<sub>1</sub>-O-Cu<sub>3</sub></b>	<b>Cu<sub>1</sub>-O-Cu<sub>4</sub></b>	<b>Cu<sub>2</sub>-O-Cu<sub>3</sub></b>	<b>Cu<sub>2</sub>-O-Cu<sub>4</sub></b>	<b>Cu<sub>3</sub>-O-Cu<sub>4</sub></b>
<b>1</b>	109.81 (12)	110.15 (11)	110.19 (11)	109.45 (11)	107.53 (11)	109.66 (12)
<b>2</b>	106.57 (14)	109.32 (14)	110.30 (14)	110.29 (14)	109.69 (14)	110.60 (14)
<b>3</b>	107.80 (10)	109.66 (10)	109.41 (10)	110.66 (10)	111.61 (10)	107.68 (12)
<b>4</b>	108.73 (2)	110.83 (13)	109.75 (19)	109.75 (19)	109.02 (13)	108.73 (2)
<b>5</b>	108.49 (2)	112.45 (2)	109.34 (3)	109.34 (3)	108.67 (3)	108.49 (3)
<b>6</b>	109.85 (2)	109.43 (2)	110.15 (2)	110.74 (2)	108.39 (2)	108.26 (2)
<b>7</b>	110.41 (2)	107.44 (2)	107.80 (2)	109.21 (2)	110.01 (2)	111.94 (2)
<b>8</b>	109.15 (17)	109.78 (18)	109.28 (16)	109.74 (16)	111.60 (18)	107.26 (17)
<b>9</b>	108.25 (6)	110.48 (6)	108.87 (6)	110.70 (6)	108.87 (6)	109.62 (6)
<b>11</b>	109.63 (3)	108.04 (3)	110.47 (3)	109.73 (3)	110.25 (3)	108.40 (3)
<b>13</b>	110.03 (3)	109.10 (3)	109.10 (3)	109.77 (3)	110.34 (3)	109.12 (3)

Individualmente, el compuesto 5 presenta el ángulo más grande mientras que el compuesto 8 presenta un ángulo más pequeño, sin embargo, en promedio los ángulos de todas las moléculas son similares alrededor de 109.4°, ángulo que está relacionado al acoplamiento antiferromagnético entre los cuatro metales en cada molécula [35].

Los ángulos en general varían entre 106.5° y 112.4°. La estructura con mayor regularidad angular es el 4 y el menos homogéneo respecto a los ángulos es el 7, ambos compuestos coordinados a ligantes imidazólicos.

Los ángulos formados por los átomos de cobre y los halógenos se encuentran entre 74.7° y 81.8°, el análisis de los datos resumidos en el anexo A.4, muestra que los ángulos de los compuestos con puentes cloro son más grandes que los ángulos formados por los átomos de bromo, en los compuestos imidazólicos los ángulos se mantienen cercanos, mientras que en los compuestos con ligantes bencimidazólicos el ángulo Cu-X-Cu disminuye conforme aumenta el tamaño del ligante.

Retomando el tetraedro formado por los metales, la distancia entre los átomos de cobre también es distinta dentro de cada molécula, tal como se muestra en la tabla 5.2.5.

*Tabla 5.2.5. Distancia (Å) entre los átomos de cobre*

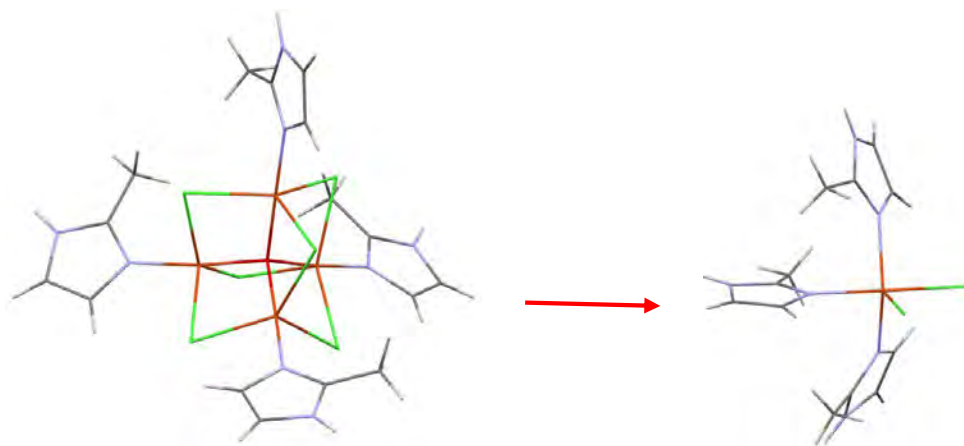
	<b>Cu<sub>1</sub>-Cu<sub>2</sub></b>	<b>Cu<sub>2</sub>-Cu<sub>3</sub></b>	<b>Cu<sub>3</sub>-Cu<sub>4</sub></b>	<b>Cu<sub>4</sub>-Cu<sub>1</sub></b>	<b>Cu<sub>1</sub>-Cu<sub>3</sub></b>	<b>Cu<sub>2</sub>-Cu<sub>4</sub></b>
<b>1</b>	3.122	3.127	3.140	3.138	3.141	3.086
<b>2</b>	3.098	3.178	3.183	3.171	3.158	3.159
<b>3</b>	3.082	3.146	3.093	3.119	3.123	3.164
<b>4</b>	3.084	3.103	3.084	3.103	3.143	3.070
<b>5</b>	3.113	3.130	3.113	3.130	3.197	3.109
<b>6</b>	3.144	3.164	3.097	3.132	3.121	3.115
<b>7</b>	3.192	3.159	3.224	3.153	3.136	3.184
<b>8</b>	3.120	3.118	3.122	3.069	3.113	3.173
<b>9</b>	3.167	3.212	3.184	3.172	3.203	3.177
<b>11</b>	3.155	3.171	3.138	3.170	3.147	3.151
<b>13</b>	3.152	3.157	3.151	3.141	3.126	3.170

La distancia entre los metales oscila entre 3.07 y 3.22 Å, y es interesante ver el comportamiento de los compuestos análogos (los compuestos con el mismo ligante puenteado por cloro y bromo). El compuesto 1 presenta distancias menores que su análogo compuesto 2, sin embargo, el compuesto 3 que tiene un metilo en la posición 4, varía muy poco teniendo mayor similitud con el compuesto 1 que su análogo. El metilo en la posición 4 del anillo imidazólico le permite a cobre estar más

cerca de los metales vecinos que el 2-miz. Las distancias cobre-cobre sí cambian considerablemente del compuesto 4 al 5, en los cuales el puente cloro mantiene más cerca a los metales que los átomos de bromo, lo mismo se observa para los compuestos 6 y 7 cuya diferencia de enlaces en promedio es mucho mayor (0.058 Å). Los compuestos con ligante bencimidazol (8 y 9) también presentan diferencias de distancia donde el compuesto puenteado por cloro favorece distancias cortas entre los metales, mientras que los compuestos con bromo presentan distancias más largas, sin embargo, la adición de dos metilos en el ligante del compuesto 11 disminuye la distancia entre los metales y esta distancia disminuye más en el compuesto 13 cuyo ligante bencimidazólico presenta otra sustitución en el nitrógeno 1. En conclusión, los compuestos con imidazol y bencimidazol muestran que conforme aumenta el número y/o volumen del sustituyente, la distancia entre los metales disminuye.

- Estabilidad de los compuestos tetranucleares en sólido

Durante el desarrollo de este trabajo se observó que dos de los compuestos tetranucleares se descomponen en compuestos mononucleares con el tiempo, la primera evidencia de este hecho es el cambio de color en el cristal, ya que el cristal al ser molido presenta un color amarillo canario muy intenso y al cabo de 5 meses aproximadamente, el compuesto cambia a color verde. Tal comportamiento se observó en los compuestos 1 y 3, del cual se tiene evidencia espectroscópica de ambos (Infrarrojo, espectro electrónico y análisis elemental) y estructura de rayos X del compuesto 1. Lo que sucede es la ruptura de dos enlaces de cobre, uno con el oxígeno y otro con un cloro, estas posiciones son sustituidas dos ligantes (figura 5.2.9).



*Figura 5.2.9. Representación de la descomposición del compuesto tetranuclear en mononuclear*

El espectro electrónico del compuesto mononuclear muestra la banda correspondiente a la transición d-d centrada en  $12,308 \text{ cm}^{-1}$ , cercano al tetranuclear cuya transición se da en  $12,582 \text{ cm}^{-1}$ , además, la forma de ambas bandas es muy similar, esto es, intensas y bien definidas. El parámetro  $\tau$  medido para el compuesto mononuclear es de 0.59, que estrictamente tiende a 1, sin embargo, muestra una gran distorsión hacia pirámide de base cuadrada.

- Estabilidad de los compuestos tetranucleares en disolución

Con el fin de realizar estudios en disolución de los compuestos tetranucleares, se llevó a cabo un estudio de estabilidad de los compuestos obtenidos en este trabajo (los compuestos 1 al 9). Se probaron tres disolventes: DMSO, acetonitrilo y metanol.

Todos los compuestos son solubles en acetonitrilo caliente o a temperatura ambiente, razón por la que se escogió este disolvente. A manera de ejemplo, el espectro ultravioleta visible del compuesto con ligante bencimidazol muestra que la estructura se mantiene por un periodo de 24 h (línea azul), pasado este tiempo el compuesto se descompone (figura 5.2.10). La línea roja representa la medición realizada al momento de preparar la disolución, se encuentra de bajo de todas las curvas debido a que aún no estaba disuelto por completo el compuesto.

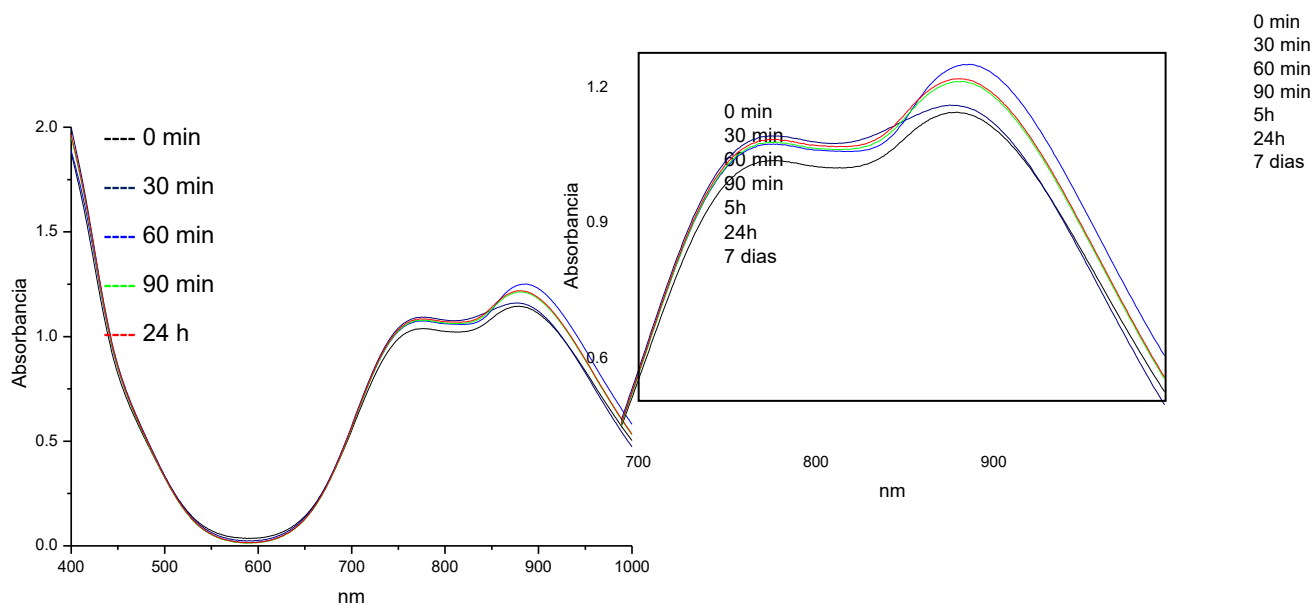


Figura 5.2.10. Espectro uv-vis del compuesto  $[Cu_4(bz)_4\mu_2-Cl_6\mu_4-O]$  y ampliación de la región de 700 a 1,000 nm

En estado sólido, la banda correspondiente a la transición d-d se encuentra en  $12,358\text{ cm}^{-1}$  (800 nm), mientras que en disolución en acetonitrilo con concentración de  $10^{-3}\text{ M}$ , presenta un máximo en  $12,919\text{ cm}^{-1}$  (774 nm).

Los compuestos 1,2,3,8,9,10 y 11 son solubles en metanol, se preparó una disolución de concentración  $10^{-3}\text{ M}$  para estudiar la estabilidad de los compuestos y como ejemplo, nuevamente se muestra el espectro del compuesto 8 (figura 5.2.11).

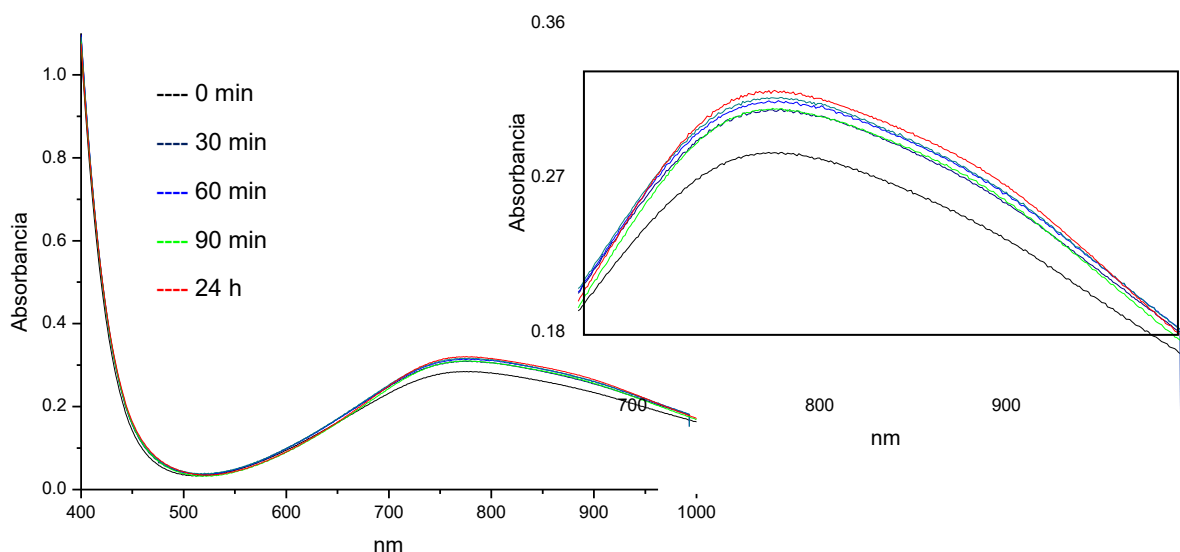
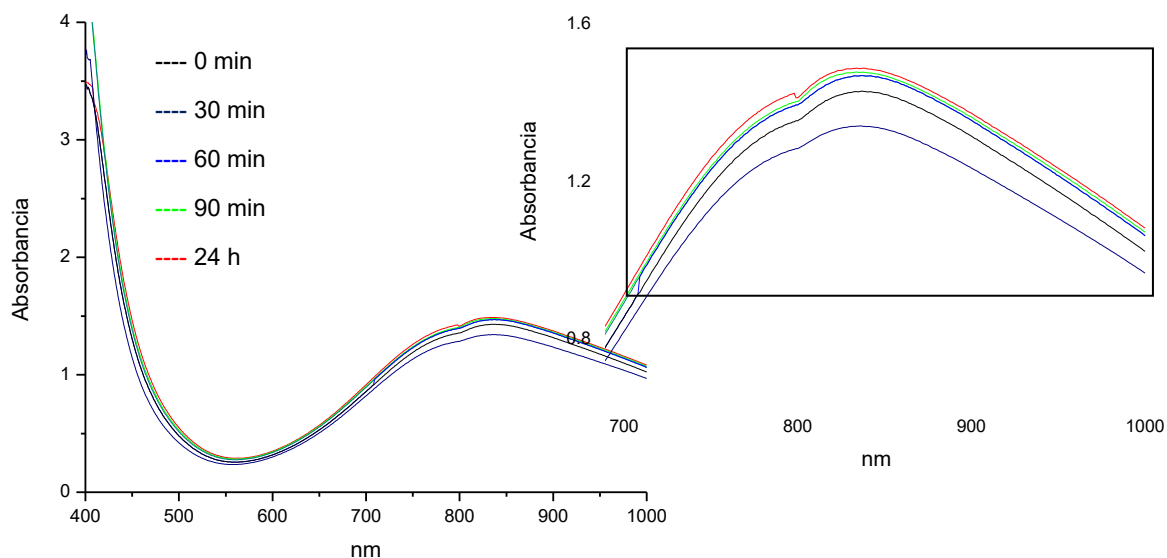


Figura 5.2.11. Espectro uv-vis del compuesto  $[Cu_4(bz)_4\mu_2-Cl_6\mu_4-O]$  y ampliación de la región de 700 a 1,000 nm

En el espectro se observa que el valor máximo de las curvas se encuentra en 778 nm ( $12,853 \text{ cm}^{-1}$ ), lo cual indica que se mantiene la estructura en disolución.

Los compuestos 4,5,6,7 y 13 son solubles en DMSO por lo cual se prepararon disoluciones  $10^{-3} \text{ M}$  y se estudió la estabilidad de los compuestos, en la figura 5.2.12 se muestra el espectro ultravioleta visible del compuesto 5.



*Figura 5.2.12. Espectro uv-vis del compuesto  $[\text{Cu}_4(\text{clotri})_4\mu_2\text{-Br}_6\mu_4\text{-O}]$  y ampliación de la región de 700 a 1,000 nm*

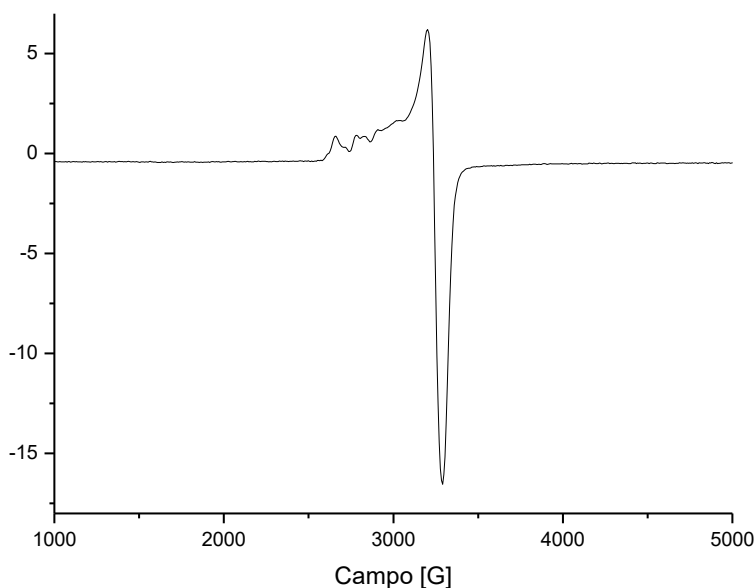
En estado sólido la transición d-d del compuesto 5 se da en  $12,509 \text{ cm}^{-1}$ , mientras que en disolución se presenta en 829 nm ( $12,062 \text{ cm}^{-1}$ ), la estructura del compuesto se mantiene por menos de 24 h.

Los compuestos son estables el tiempo suficiente para realizar estudios en disolución al momento de preparar las disoluciones.

### 5.3 Estudio electrónico: Resonancia Paramagnética electrónica

Los trece compuestos fueron estudiados mediante resonancia paramagnética electrónica (RPE) en estado sólido a temperatura de 77 K, sin embargo, los espectros obtenidos no proporcionaron información útil para su interpretación, por lo cual, con base en el estudio de estabilidad de los compuestos en disolución descrito en la sección anterior, se obtuvieron los espectros de RPE en DMSO para los compuestos 4,5,6,7 y 13 y en metanol los compuestos 1,2,3,8,9,10 y 11 (la elección del disolvente se basa en la solubilidad del compuesto), el experimento se realizó en banda X alrededor entre 150 - 155 K. Las condiciones experimentales y el resto los espectros se reportan en el anexo 3.

En general, la forma del espectro completo de todos los compuestos es similar, tal como se muestra en la figura 5.3.1.

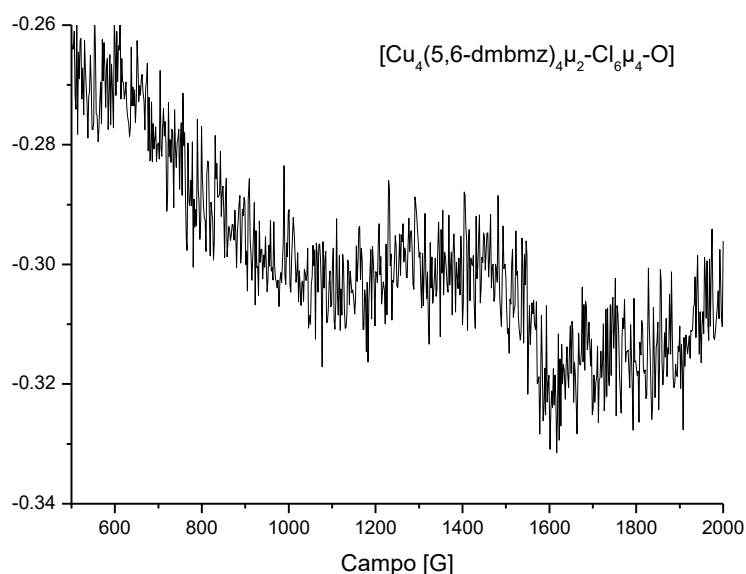


*Figura 5.3.1. Espectro de Resonancia Paramagnética Electrónica del compuesto  $[Cu_4(5,6-dmbz)_4\mu_2-Br_6\mu_4-O]$*

Se observa un espectro anisotrópico axial cuya forma similar a los compuestos tetranucleares reportados en la literatura [13,52]. El conjunto de señales en la región de la respuesta paralela al campo magnético impuesto ( $g_{\parallel}$ ) corresponde al acoplamiento entre los núcleos metálicos. Este acoplamiento es confirmado por la



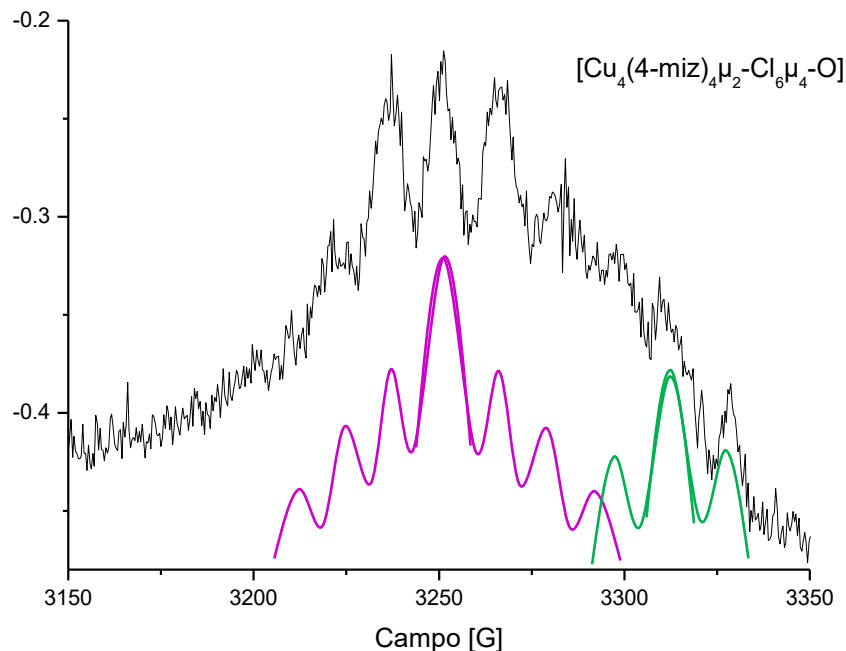
presencia de una señal en la región de 1,500 G, la cual es más evidente en los compuestos con ligantes bencimidazólicos (figura 5.3.2).



*Figura 5.3.2. Doblete de Kramer del compuesto  $[Cu_4(5,6-dmbz)_4\mu_2-Br_6\mu_4-O]$*

El doblete de Kramer se debe a una transición permitida originada por el acoplamiento entre los núcleos metálicos con  $S=1$ , y a pesar de ser permitida, no se observa claramente en todos los compuestos.

En el espectro de la figura 5.3.1 se observa que la señal en la región de  $g$  paralela al campo magnético impuesto no es regular, sino que presenta puntos de inflexión que muestran la presencia de acoplamientos adicionales a los correspondientes cobre-cobre. Para realizar un análisis de esta región fue necesario obtener la segunda derivada de dicha señal para asignar las señales contenidas en la banda y de esta forma conocer la naturaleza de los átomos de cobre. La segunda derivada de la señal en  $g$  perpendicular es más sencilla de interpretar en los compuestos con ligantes imidazólicos (figura 5.3.3).



*Figura 5.3.3. Segunda derivada del compuesto  $[Cu_4(4-miz)_4\mu_2-Cl_6\mu_4-O]$ . Representación de las señales debidas al acoplamiento superhiperfino con los halógenos (morado) y nitrógeno (verde)*

La segunda derivada del compuesto 3 muestra un conjunto total de 9 señales, las cuales corresponden a la interacción del espín electrónico del cobre con los átomos de nitrógeno y halógeno coordinados al centro metálico. El espín nuclear del nitrógeno es 1, por lo que las tres señales, marcadas en verde, corresponden al acoplamiento del electrón con el nitrógeno proveniente del imidazol. Las siete señales en morado surgen de la interacción del electrón con dos de los tres átomos de cloro, cuyo espín nuclear es 3/2.

Los compuestos 1 y 2 (con ligante 2-miz) son los únicos que presentan diez señales correspondientes a la interacción del electrón del cobre con los tres halógenos coordinados (figura 5.3.4).

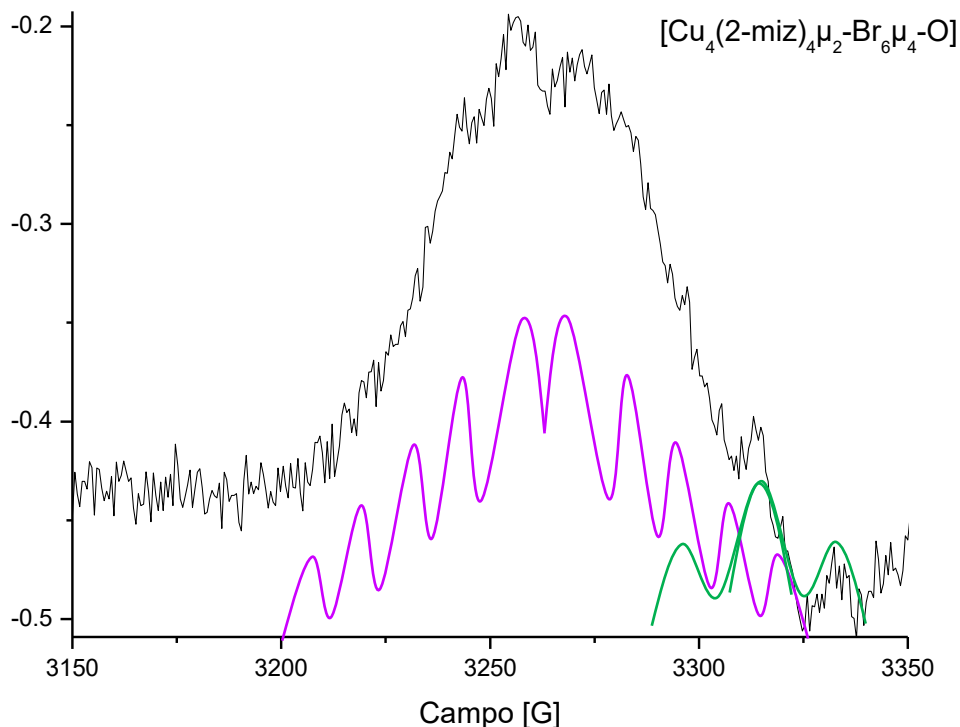


Figura 5.3.4. Segunda derivada del compuesto  $[\text{Cu}_4(2\text{-miz})_4\mu_2\text{Br}_6\mu_4\text{-O}]$ . Representación de las señales debidas al acoplamiento superhiperfino con los halógenos (morado) y nitrógeno (verde)

Las constantes giromagnéticas y de acoplamiento fueron calculadas y se reportan en la tabla 5.3.1. Las constantes de acoplamiento del cobre se describen con  $A_{\parallel}^{\text{Cu}}$ ,  $g_{\parallel}$  y  $g_{\perp}$ , mientras que las constantes de acoplamiento hiperfino Cu-N y Cu-X se representan por  $A_{\perp}^{\text{N}}$  y  $A_{\perp}^{\text{X}}$  respectivamente. Las constantes giromagnéticas fueron calculadas empleando la condición de resonancia:

$$h\nu = g\beta H \quad \text{ec. 5.3.1}$$

Donde  $h$  se refiere a la constante de Planck ( $6.625 \times 10^{-27}$  erg-s),  $\nu$  es la frecuencia a la que se llevó a cabo el experimento ( $\text{cm}^{-1}$ ),  $\beta$  la constante de Boltzmann ( $9.27 \times 10^{-21}$  erg) y  $H$  el campo magnético al cual se originan las señales (Gauss).

Por otro lado, la constante de acoplamiento es el parámetro que indica la magnitud de interacción entre el momento de espín electrónico y el momento de espín nuclear, se obtiene conociendo la distancia entre las señales directamente del espectro y está dado en unidades de campo (G) como  $A/g\beta$ . Sin embargo, cuando

g es diferente a 2.0023 es incorrecto expresarlo de esta forma, por lo cual es necesario considerar el valor adecuado de g para obtener el valor correcto de A, y al ser un parámetro de energía es mejor expresarlo en  $\text{cm}^{-1}$ , que se obtiene a partir de la distancia entre las señales con multiplicación de  $g\beta$  (con  $\beta$  en  $\text{cm}^{-1} \text{ gauss}^{-1}$ ). Las constantes obtenidas de los espectros de RPE se presentan en la tabla 5.3.1.

*Tabla 5.3.1. Constantes de acoplamiento (A) y constantes giromagnéticas (g) calculadas de los espectros de RPE en los compuestos de coordinación*

Compuesto	Constantes giromagnéticas		Constantes de acoplamiento ( $\text{cm}^{-1}$ )		
	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$A_{\parallel}^{\text{Cu}}$	$A_{\perp}^{\text{N}}$	$A_{\perp}^{\text{X}}$
1 [Cu <sub>4</sub> (2-miz) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Cl <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	2.4387	2.1765	0.0066	0.0014	0.0007
2 [Cu <sub>4</sub> (2-miz) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Br <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	2.4271	2.1228	0.0073	0.0019	0.0010
3 [Cu <sub>4</sub> (4-miz) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Cl <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	2.4685	2.1245	0.0067	0.0019	0.0015
4 [Cu <sub>4</sub> (clotri) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Cl <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	2.4583	2.1344	0.0062	0.0018	0.0012
5 [Cu <sub>4</sub> (clotri) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Br <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	2.4707	2.1333	0.0063	0.0014	0.0012
6 [Cu <sub>4</sub> (2-mfsiz) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Cl <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	2.4146	2.1222	0.0088	0.0020	0.0012
7 [Cu <sub>4</sub> (2-mfsiz) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Br <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	2.4200	2.1412	0.0097	0.0020	0.0016
8 [Cu <sub>4</sub> (bz) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Cl <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	2.4783	2.1229	0.0065	0.0019	0.0014
9 [Cu <sub>4</sub> (bz) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Br <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	2.4865	2.1219	0.0073	0.0017	0.0013
10 [Cu <sub>4</sub> (5,6-dmbz) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Cl <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	2.4775	2.1251	0.0069	0.0016	0.0014
11 [Cu <sub>4</sub> (5,6-dmbz) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Br <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	2.4822	2.1244	0.0088	0.0015	0.0013
12 [Cu <sub>4</sub> (dmsbz) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Cl <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	2.4254	2.1426	0.0064	0.0020	0.0009
13 [Cu <sub>4</sub> (dmsbz) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Br <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	2.4897	2.1366	0.0064	0.0021	0.0014

Las constantes  $g_1$  y  $g_2$  se encuentran dentro del intervalo esperado para este tipo de compuestos.

Las constantes de acoplamiento entre el cobre y el electrón se muestran en la columna  $A_{\parallel}^{\text{Cu}}$  y se encuentran en el intervalo esperado para compuestos tetranucleares [13]. En la tabla se observa que los ligantes imidazólicos permiten que el electrón permanezca localizado mayormente sobre el núcleo metálico que los derivados de bencimidazol, principalmente en los compuestos 2,6 y 7, mientras

que los compuestos 1,3,4 y 5 presentan valores más pequeños, lo que indica que el electrón se encuentra deslocalizado. Los compuestos con ligante derivado de bencimidazol 8, 12 y 13 presentan mayor deslocalización electrónica que el resto de los compuestos con constante más grande ( $A_{II}^{Cu}$ ). Adicionalmente, los compuestos con mayor distorsión de la geometría en los átomos de cobre (compuestos 2 y 11) permiten que el electrón se localice en mayor medida en el núcleo metálico. Este análisis es importante desde el punto de vista de que tan disponible se encuentra el electrón de los átomos de cobre para interactuar con los átomos cercanos, y así establecer acoplamientos magnéticos mediante los orbitales de los ligantes puente.

En la segunda columna se reportan las constantes correspondientes al acoplamiento superhiperfino Cu-N, y todos los valores se encuentran dentro del intervalo esperado para esta interacción [10,53].

Desafortunadamente no es posible conocer, mediante esta técnica, si el electrón del cobre se encuentra interactuando con el oxígeno central del cúmulo metálico, debido a que el espín nuclear del oxígeno es cero, sin embargo, conocer la interacción del electrón con los átomos de halógeno puente también aporta información valiosa. Cabe destacar que el tipo de acoplamiento magnético depende de las distancias y ángulos de los ligantes puente (oxígeno, bromo y cloro). Los ángulos Cu-O-Cu en todos los compuestos es de  $109^\circ$ , que favorece el acoplamiento antiferromagnético mientras que los ángulos Cu-X-Cu son de  $77-81^\circ$ , por lo tanto, si los electrones de los átomos de cobre se encuentran localizados sobre los halógenos, existe un aporte de acoplamiento ferromagnético entre los núcleos metálicos [27].

Como ya se mencionó anteriormente, en los compuestos 1 y 2 el espín electrónico del metal presenta acoplamientos con los tres halógenos coordinados, sin embargo, la constante de acoplamiento es pequeña, lo que indica que poseen la mayor deslocalización electrónica en la serie de compuestos tetranucleares con ligantes imidazólicos, por lo que es posible que el electrón se encuentre preferentemente sobre el oxígeno central. En los compuestos 3,4 y 5 la interacción Cu-X es mayor,

esto indica que el acoplamiento entre los átomos de cobre se presenta de manera importante mediante los puentes de halógeno, estos permiten el acoplamiento entre los metales contribuyendo a un comportamiento ferromagnético.

Los compuestos 8, 10 y 13 también presentan una aportación ferromagnética, ya que la constante de acoplamiento indica que la interacción Cu-X es mayor que en el resto de los compuestos bencimidazólicos.

Del análisis realizado, es posible proponer que los compuestos con constantes de acoplamiento  $A_{II}^{Cu}$  mayores, presentarán un acoplamiento magnético bajo (compuestos 2,6,7,9 y 11).

## 5.4 Estudio magnético

El objetivo de estudiar los compuestos tetranucleares mediante susceptibilidad magnética en función de la temperatura y la magnetización de la muestra en función del campo, es conocer el comportamiento magnético bajo estas condiciones. Como ya se mencionó en el apartado de antecedentes, los cuatro átomos metálicos se encuentran unidos a través de puentes halógenos y un átomo de oxígeno, estos átomos neutros permiten que un cobre se acople magnéticamente con los átomos de cobre vecinos mediante el traslape de los orbitales de cada especie.

Los orbitales del cobre que participan directamente en la formación del enlace con los halógenos y el oxígeno son:  $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$  y  $d_{xy}$ , estos orbitales se traslapan con los orbitales de los átomos neutros y se genera un camino a través del cual los electrones se acoplan. La magnitud y el tipo de acoplamiento depende de la orientación de los orbitales y el grado de traslape existente entre ellos, es decir, el ángulo y distancia de los enlaces Cu-X-Cu y Cu-O-Cu (figura 5.4.1).

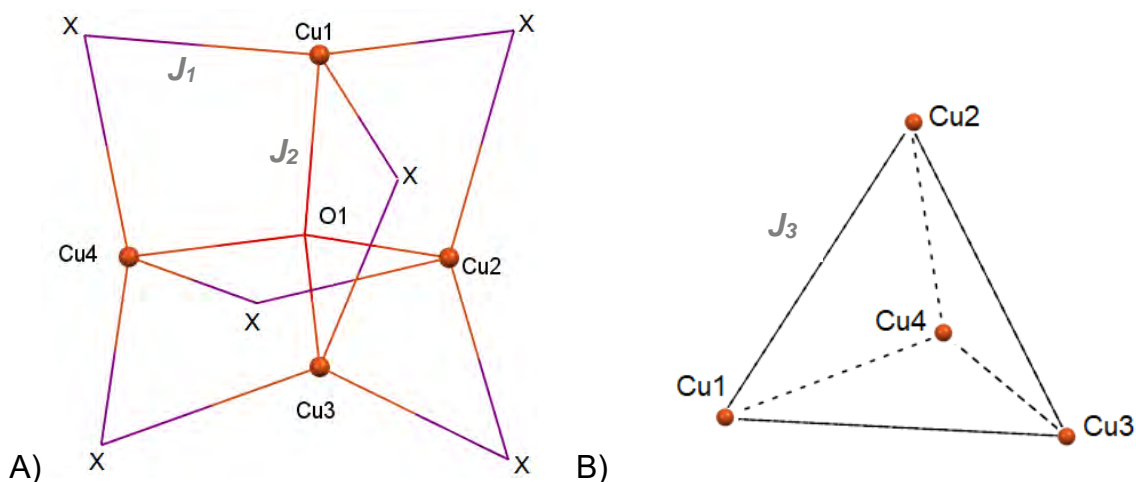


Figura 5.4.1. Estructura general de los compuestos de coordinación tetranucleares y los acoplamientos posibles entre ellos

En los sistemas de estudio, la interacción de los átomos de cobre mediante los puentes se describe con dos constantes de acoplamiento diferente (figura 5.4.1 A), sin embargo, es posible que los átomos metálicos interactúen a través del espacio

[51]. Los orbitales que se encuentran entre los ejes ( $d_{xz}$  y  $d_{yz}$ ) pueden participar y generar una vía por la que los electrones se acoplen, este camino es descrito mediante una tercera constante de acoplamiento ( $J_3$ ) que generalmente es más pequeña, menos probable, pero ocurre en algunos sistemas (figura 5.4.1 B).

También, como se ha mencionado en la sección de antecedentes, la distorsión del tetraedro formado por el oxígeno y los átomos de cobre influye en el grado de traslape de los orbitales y el número de constantes de acoplamiento que describen al sistema.

Se obtuvieron las curvas experimentales de susceptibilidad magnética a temperatura variable de los compuestos de coordinación a un campo fijo de 10,000 Oe. Las curvas magnéticas se trabajaron con el inverso de la susceptibilidad vs la temperatura y el momento magnético efectivo a temperatura variable. Se observa que todos los compuestos siguen la ley de Curie-Weis donde la mayoría de los datos tienden a una línea recta cuya intersección con el eje x ( $1/\chi = 0$ ) presenta valores negativos, lo que indica un comportamiento antiferromagnético en casi todos los casos.

A mayoría de las curvas  $\chi T$  vs T inician en un valor a temperatura ambiente que disminuye gradualmente conforme disminuye la temperatura hasta llegar a un punto mínimo, cercano a 0 K,  $\chi T$  llega a valores entre 0.1 y 0.6, por lo que se discutirá la curva de un compuesto en representación de todos los resultados obtenidos (figura 5.4.2).



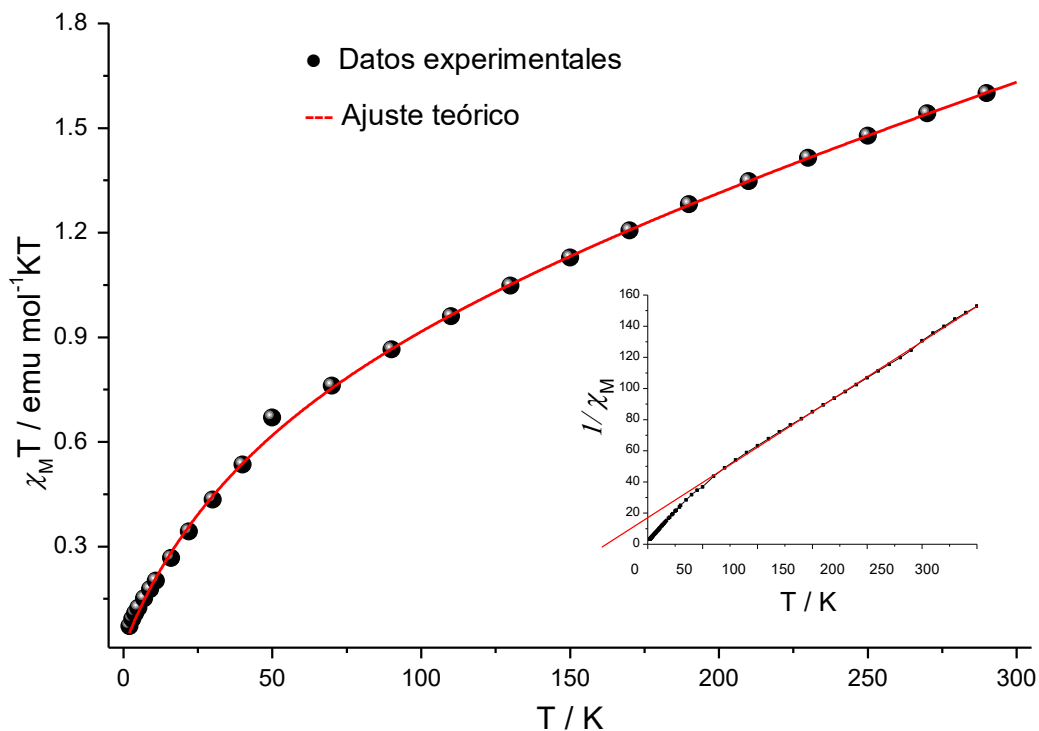


Figura 5.4.2. Curva experimental  $\chi T$  vs  $T$  y  $1/\chi$  vs  $T$  del compuesto  $[Cu_4(2-miz)_4\mu_2-Cl_6\mu_4-O]$

Los compuestos con ligante clotrimazol (4 y 5) presentan una curva distinta a la anterior, en el intervalo de 300 a 50 K la curva se mantiene casi constante y debajo de 50 K se observa una disminución dramática de la curva, mostrando un importante incremento en el acoplamiento conforme disminuye la temperatura (figura 5.4.3).

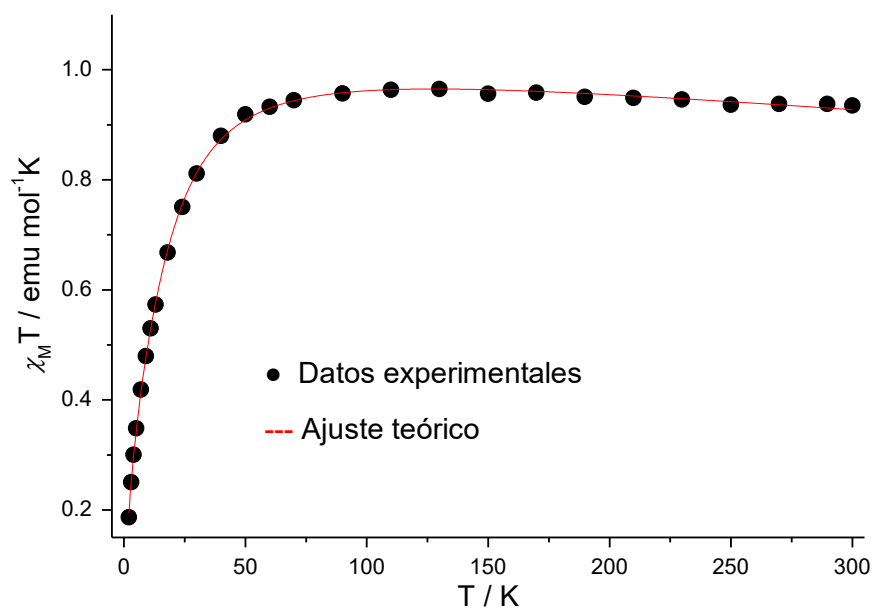


Figura 5.4.3. Curva experimental  $\chi T$  vs  $T$  del compuesto  $[Cu_4(clotri)_4\mu_2-Br_6\mu_4-O]$

Los resultados experimentales fueron ajustados mediante ecuaciones modificadas de Van Vleck que ya se encuentran reportadas en la literatura [5,6,2,3].

Para sistemas del tipo  $\text{Cu}_4\text{OX}_6\text{L}_4$  se toma en cuenta la distorsión que existe en el tetraedro formado por el oxígeno central y los cuatro átomos de cobre, dichas ecuaciones han sido descritas en el apartado 2.

Cabe mencionar que las ecuaciones están basadas en el grupo puntual asignado a la distorsión del tetraedro ( $T_d$ ,  $S_4$ ,  $C_2$  y  $C_{2v}$ ), para simplificar las ecuaciones se asigna

$C_0$  a la constante  $\frac{N\mu_B^2 g^2}{KT}$ :

$$T_d: \chi_M = C_0 \left( \frac{6e^{\left(\frac{4J}{KT}\right)} + 10e^{\left(\frac{12J}{KT}\right)}}{2 + 9e^{\left(\frac{4J}{KT}\right)} + 5e^{\left(\frac{12J}{KT}\right)}} \right) \quad \text{ec. 5.4.1}$$

$$S_4: \chi_M = C_0 \left( \frac{10 + 2e^{\left(\frac{-2J^2}{KT}\right)} + 4e^{\left(\frac{-J^1+J^2}{KT}\right)}}{5 + 3e^{\left(\frac{-2J^2}{KT}\right)} + 6e^{\left(\frac{-J^1+J^2}{KT}\right)} + e^{\left(\frac{-3J^2}{KT}\right)} + e^{\left(\frac{-2J^1+J^2}{KT}\right)}} \right) \quad \text{ec.5.4.2}$$

$$C_{2v}: \chi_M = C_0 \left( \frac{10 + 2e^{\left(\frac{-2J^3}{KT}\right)} + 2e^{\left(\frac{-2J^2+J^3}{KT}\right)} + 2e^{\left(\frac{-J^1+J^3}{KT}\right)}}{5 + 3e^{\left(\frac{-2J^3}{KT}\right)} + 3e^{\left(\frac{-[J^2+J^3]}{KT}\right)} + 3e^{\left(\frac{-[J^1+J^3]}{KT}\right)} + e^{\left(\frac{-[J^1+J^2+J^3]}{KT}\right)} + e^{\left(\frac{-3J^3}{KT}\right)}} \right) \quad \text{ec.5.4.3}$$

$$C_2: \chi_M = C_0(1-xp) \left( \frac{10e^{\left(\frac{2J^{12}}{KT}\right)} + 2e^{\left(\frac{-2J^{12}}{KT}\right)} + 4e^{\left(\frac{2J^{13}}{KT}\right)}}{5e^{\left(\frac{2J^{12}}{KT}\right)} + 3e^{\left(\frac{-2J^{12}}{KT}\right)} + e^{\left(\frac{4J^{12}}{KT}\right)} + 6e^{\left(\frac{-2J^{13}}{KT}\right)} + e^{\left(\frac{-4J^{13}}{KT}\right)}} \right) s(s+1) +$$

*TIP* ec. 5.4.4

Donde K se refiere a la constante de Boltzmann, T a la temperatura,  $J^1$ ,  $J^2$ ,  $J^3$ ,  $J^{12}$  y  $J^{13}$  las constantes de acoplamiento entre los metales. TIP es la temperatura independiente paramagnética y zJ el acoplamiento magnético intermolecular.

Las ecuaciones reportadas en la literatura fueron probadas en las curvas experimentales obtenidas en este trabajo y se reportan las que mejor ajustaron a cada sistema, dichas ecuaciones fueron modificadas para mejorar el ajuste incluyendo parámetros como zJ. Los resultados se resumen en la tabla 5.4.1.

Tabla 5.4.1. Resultados obtenidos mediante el ajuste de las curvas  $\chi T$  vs  $T$  de los compuestos de coordinación, las constantes de acoplamiento se reportan en unidades de energía  $\text{cm}^{-1}$

	Compuesto	Simetría	g	Ja	Jb	Jc	J <sub>T</sub>
1	[Cu <sub>4</sub> (2-miz) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Cl <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	S4	2.33	-5.00	-2.06		-7.06
2	[Cu <sub>4</sub> (2-miz) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Br <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	Td	2.00	-0.71			-0.71
3	[Cu <sub>4</sub> (4-miz) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Cl <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	C2v	2.62	-35.88	2.02	-17.49	-51.35
4	[Cu <sub>4</sub> (clotri) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Cl <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	S4	2.78	1.53	0.39		1.92
5	[Cu <sub>4</sub> (clotri) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Br <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	C2v	2.22	1.54	-0.43	1.52	2.63
8	[Cu <sub>4</sub> (bz) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Cl <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	C2	2.71	-41.08	99.66		58.58
9	[Cu <sub>4</sub> (bz) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Br <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	C2v	2.00	-4.00	0.05	4.06	0.11
10	[Cu <sub>4</sub> (5,6-dmbz) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Cl <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	Td	2.00	0.90			0.90
11	[Cu <sub>4</sub> (5,6-dmbz) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Br <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	C2v	2.65	-5.96	-0.11	5.72	-0.35
12	[Cu <sub>4</sub> (dmsbz) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Cl <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	C2v	2.61	-16.25	-16.72	33.66	0.69
13	[Cu <sub>4</sub> (dmsbz) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Br <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	C2	2.65	9.52	0.82		10.34

La constante giromagnética de los compuestos de coordinación varía de 2.00 a 2.71, sin embargo, los valores obtenidos se encuentran dentro del intervalo esperado para Cu(II) [13,53].

Como se observa en la tabla 5.4.1, las constantes de acoplamiento son negativas y positivas, esto se debe a que el acoplamiento total es la contribución del comportamiento ferromagnético ( $J_F$ ) y antiferromagnético ( $J_A$ ) del sistema [27].

$$J_T = J_A + J_F \quad \text{ec. 5.5.5}$$

Del análisis estructural, es posible asumir que la contribución antiferromagnética proviene del enlace entre el cobre y el oxígeno, debido al ángulo presente (alrededor de 109°) mientras que la contribución ferromagnética resulta de los halógenos puente (ángulos alrededor de 80°) [30].

Los ligantes más pequeños (2-miz y 4-miz) favorecen un acoplamiento antiferromagnético, este comportamiento es mayor en el compuesto 3 en el cual, como ya se discutió en el análisis estructural, las distancias Cu-N, Cu-O y Cu-X son más cortas, además, la geometría de cada cobre en el compuesto 3 tiende a BPT mientras que en los compuestos con 2-miz no se observa esta regularidad.

Las distancias alrededor de los átomos de cobre en los compuestos con clotrimazol son menores que en los compuestos 1,2 y 3, además, cabe mencionar que los compuestos 4 y 5 presentan mayor congruencia en la regularidad de la geometría de los átomos de cobre (BPT), lo que favorece el acoplamiento magnético que, en este caso, es ferromagnético.

Los compuestos con ligante bz presentan un acoplamiento total de tipo ferromagnético, sin embargo, ambos tienen contribución antiferromagnética. La magnitud del acoplamiento es mayor en el compuesto 8 debido a que el traslape de los orbitales magnéticos es más eficiente que en el tetranuclear 9, el análisis estructural apoya esta propuesta al observar las diferencias que presentan estos compuestos en los ángulos y distancias alrededor de los átomos de cobre.

Los compuestos con ligante bencimidazólico puenteado por cloro, 8 y 12, presentan un acoplamiento fuerte, una contribución fuertemente ferromagnética en ambos casos la cual es contrarrestada de manera importante en el compuesto 8 pero no así en el compuesto 12; en los compuestos análogos puenteados por bromo, 9 y 13, disminuye de manera importante el acoplamiento. La presencia de los metilos en los ligantes de los compuestos 10 y 11 disminuye considerablemente la interacción entre los átomos de cobre, mientras que el ligante sulfonado permite una mayor interacción magnética. El compuesto 13 además, presenta un acoplamiento ferromagnético.

Los compuestos 2 y 11 presentan una constante de acoplamiento total antiferromagnética y pequeña, esto podría estar relacionado a la distorsión de la geometría que presentan los átomos de cobre en la estructura. Como se mencionó en la sección 5.2, estos dos compuestos presentan irregularidad en la geometría de los metales, ya que ambos poseen dos átomos de cobre con geometría BPT y otros dos con geometría intermedia que podrían evitar el traslape efectivo de los orbitales interviniendo en el acoplamiento magnético.

En resumen, los ligantes pequeños (2-miz, 4-miz, bz y 5,6-dmbz) contribuyen al acoplamiento antiferromagnético, mientras que los ligantes más grandes (cloti,

dmsbz) establecen preferentemente acoplamiento ferromagnético. Los ligantes bencimidazólicos poseen en el sistema tetranuclear las dos contribuciones, la cual es mayor en el compuesto 8. Esto confirma la propuesta establecida mediante los estudios de RPE (sección 5.3).

El análisis anterior explica lo que sucede dentro del cúmulo tetranuclear, sin embargo, de manera macroscópica, a lo largo del arreglo cristalino también se establecen interacciones que permiten la interacción magnética entre las moléculas, de tal manera que cada cúmulo tiene un comportamiento magnético que resulta de la suma de todas las contribuciones dentro de la molécula y depende de la orientación de los electrones ante el campo magnético, este comportamiento se describe mediante el parámetro  $zJ$ ; la magnitud de este parámetro refiere a la magnitud de la interacción magnética y el signo también indica el tipo de acoplamiento (tabla 5.4.2).

*Tabla 5.4.2. Resultados obtenidos mediante el ajuste de las curvas  $\chi T$  vs  $T$  de los compuestos de coordinación,  $zJ$  en  $\text{cm}^{-1}$*

	<b>Compuesto</b>	<b><math>zJ</math></b>
<b>1</b>	[Cu <sub>4</sub> (2-miz) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Cl <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	-2.65
<b>2</b>	[Cu <sub>4</sub> (2-miz) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Br <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	0.70
<b>3</b>	[Cu <sub>4</sub> (4-miz) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Cl <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	26.87
<b>4</b>	[Cu <sub>4</sub> (clotri) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Cl <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	-7.70
<b>5</b>	[Cu <sub>4</sub> (clotri) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Br <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	34.74
<b>8</b>	[Cu <sub>4</sub> (bz) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Cl <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	99.66
<b>9</b>	[Cu <sub>4</sub> (bz) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Br <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	185.69
<b>10</b>	[Cu <sub>4</sub> (5,6-dmbz) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Cl <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	-0.90
<b>11</b>	[Cu <sub>4</sub> (5,6-dmbz) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Br <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	119.68
<b>12</b>	[Cu <sub>4</sub> (dmsbz) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Cl <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	37.78
<b>13</b>	[Cu <sub>4</sub> (dmsbz) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Br <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	38.19

Los átomos que interactúan mediante con los ligantes de las moléculas vecinas fungen como puentes que permiten la interacción magnética, las interacciones

presentes en los compuestos de coordinación en estudio son enlaces de hidrógeno e interacciones tipo  $\pi$ , que, si bien son débiles, son abundantes en las redes cristalinas formadas. En la literatura se encuentra registro de este tipo de interacciones, pueden establecerse inclusive a largas distancias mientras se formen vías que favorezcan la interacción magnética [55-58]

En el análisis estructural ya se analizaron a detalle las interacciones de cada compuesto y con cuantas moléculas interactúa cada una. Es importante destacar que en la tabla 1 del anexo A se observó que los compuestos de bromo establecen más interacciones con las moléculas cercanas que los compuestos análogos de cloro, la misma tendencia se observa en los parámetros  $zJ$  y el acoplamiento magnético intermolecular que los compuestos de bromo establecen es fuertemente ferromagnético mientras que los compuestos con cloro presentan acoplamiento intermolecular débilmente ferromagnético (bencimidazoles) o antiferromagnético (imidazoles).

En los compuestos 1 y 2 se observa que el acoplamiento magnético es mayor en el caso del compuesto con cloro, sin embargo, el compuesto 3 muestra una gran diferencia en  $zJ$  con respecto al compuesto 1. Para corroborar lo observado en el estudio magnético, se analizaron las interacciones supramoleculares y la posible vía magnética que interactúan los cúmulos metálicos. Las siguientes figuras representan lo que sucede dentro de la red cristalina y las distancias medidas de oxígeno a oxígeno, tomadas así por ser el átomo al que se unen los cuatro átomos de cobre.

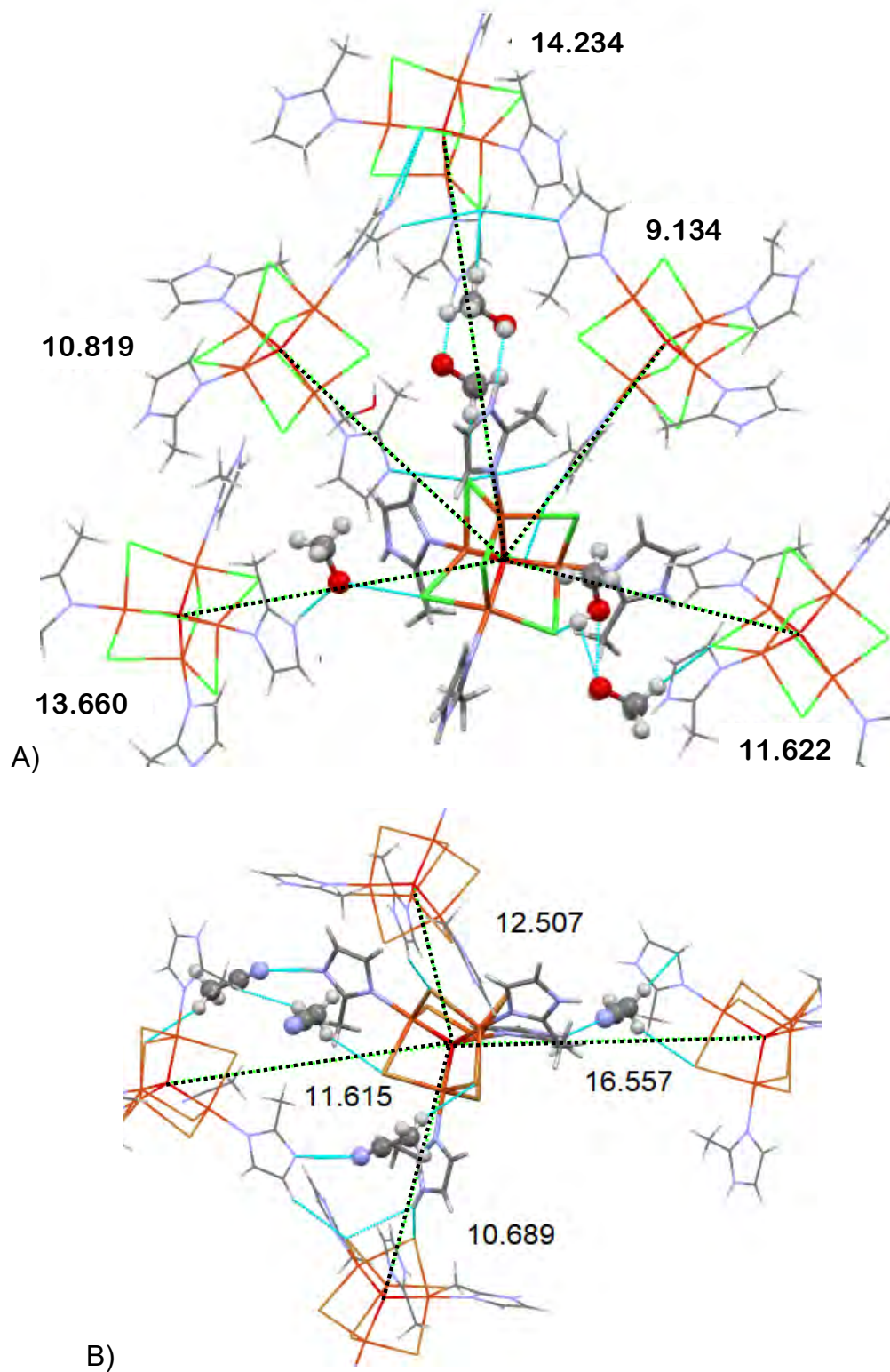


Figura 5.4.4. Interacciones magnéticas establecidas en los compuestos A)  $[Cu_4(2-miz)_4\mu_2-Cl_6\mu_4-O]$  y B)  $[Cu_4(2-miz)_4\mu_2-Br_6\mu_4-O]$

El compuesto puentado por cloro interactúa con 5 moléculas vecinas, 4 moléculas de disolvente fungen como puente para permitir la interacción con tres moléculas, sin embargo, el traslape de los orbitales no es lo suficientemente bueno para establecen un buen acoplamiento magnético; las dos moléculas vecinas restantes interactúan directamente con los átomos de cloro del centro tetranuclear, estas interacciones se describen con un valor de  $zJ$  cuya magnitud es mayor que su análogo, del cual se aprecian menos interacciones, y sólo una molécula interactúa directamente mediante un átomo de bromo, las tres moléculas restantes interactúan por medio de moléculas de disolvente.

La posición del metilo en el anillo de imidazol influye en el arreglo supramolecular de los compuestos de coordinación y, en consecuencia, en el comportamiento magnético intermolecular. El compuesto 3 interactúa con 5 moléculas vecinas como el compuesto 1, sin embargo, el arreglo que adoptan y la manera en que interactúan es distinta de tal forma que el acoplamiento intermolecular resulta ser ferromagnético y de mayor magnitud (figura 5.4.5).

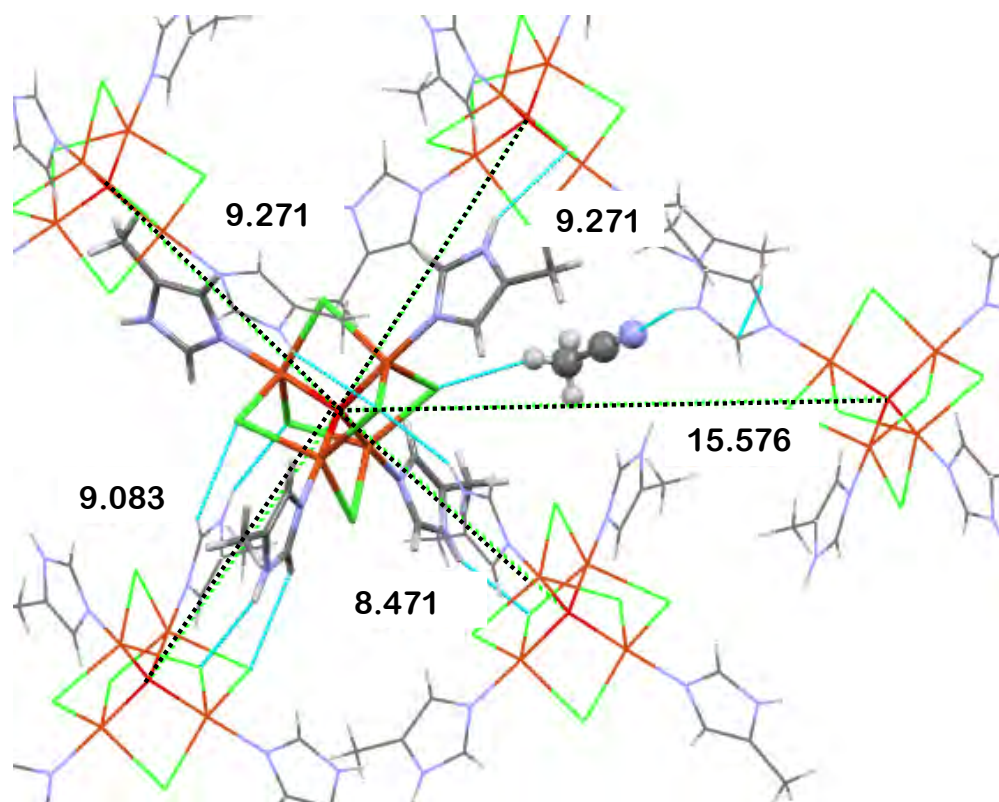


Figura 5.4.5. Interacciones magnéticas establecidas en el compuesto  $[Cu_4(4-miz)_4\mu_2-Cl_6\mu_4-O]$



Como se aprecia en la figura anterior, 4 de las 5 moléculas interactúan de manera directa con el cúmulo tetranuclear de la molécula central, mientras la quinta molécula interactúa mediante una molécula de disolvente, esto propicia que el acoplamiento sea mayor que el presente en el compuesto 1.

En los compuestos con clotrimazol sucede algo similar, la magnitud de la interacción magnética intermolecular es menor que la del compuesto puenteado por bromo. Una molécula del compuesto 4 interactúa con 4 moléculas cercanas mediante la formación de enlaces de hidrógeno con los átomos puente mientras que una molécula del compuesto 5 interactúa con 5 moléculas vecinas de esta forma.

En la figura 5.4.6 inciso A se muestran las interacciones establecidas en el compuesto de cloro, las distancias son similares a las establecidas en el compuesto de bromo (inciso B) con la diferencia de que este último establece una quinta interacción cuya distancia es menor, esto podría propiciar un acoplamiento más fuerte y explicar así los valores de  $zJ$ . En ambos casos el disolvente estabiliza la red cristalina, sin embargo, no participa directamente en la interacción entre una molécula y otra como se mostró en los compuestos 1,2 y 3.

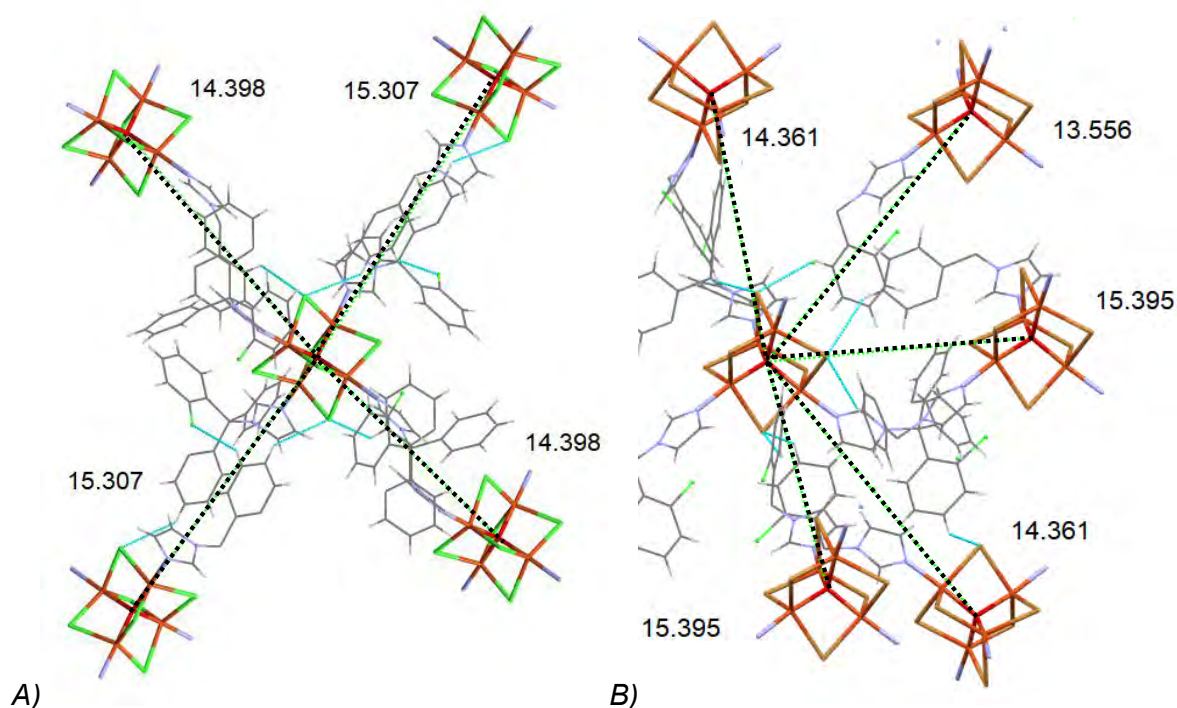


Figura 5.4.6. Interacciones magnéticas establecidas en los compuestos A)  $[Cu_4(\text{clotri})_4\mu_2\text{-Cl}_6\mu_4\text{-O}]$  y B)  $[Cu_4(\text{clotri})_4\mu_2\text{-Br}_6\mu_4\text{-O}]$

A pesar de no haber participación del disolvente en la interacción magnética, el acoplamiento es mayor al observado en los compuestos con 2 y 4-metilimidazol, esto se debe a la presencia de anillos aromáticos en el clotrimazol que forman sistemas  $\pi$  conjugados y permiten el paso de los electrones entre los ligantes. De esta forma, a pesar de que el clotrimazol es más voluminoso que el imidazol sustituido por un metilo, es rico en nubes electrónicas que facilitan el acoplamiento magnético intermolecular.

Como ya se mencionó en el análisis estructural, los compuestos con ligante bencimidazólico puenteados por bromo estabilizan interacciones de apilamiento  $\pi$  que también participan en el acoplamiento intermolecular, motivo por lo que  $zJ$  es más grande en estos compuestos.

Los compuestos 8 y 9 presentan un acoplamiento magnético intermolecular de mayor magnitud, sin embargo, el valor de  $zJ$  del compuesto 8 es la mitad que el del compuesto 9, esto se debe a la naturaleza de las interacciones que cada una establece y la cercanía con las moléculas más cercanas debido a que en el compuesto 8 participa el disolvente y en el compuesto 9 se crean apilamientos  $\pi \cdots \pi$  (figura 5.4.7).

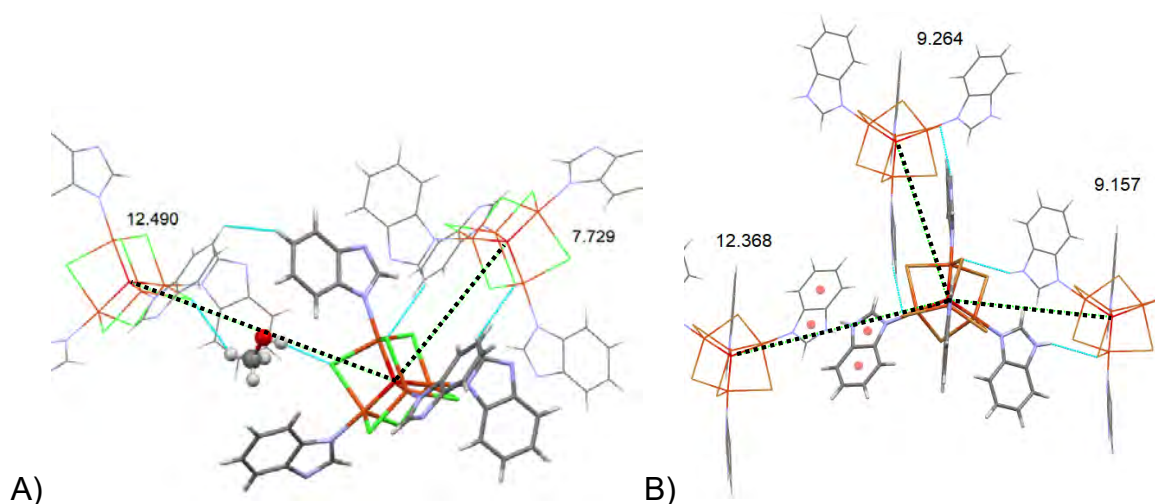
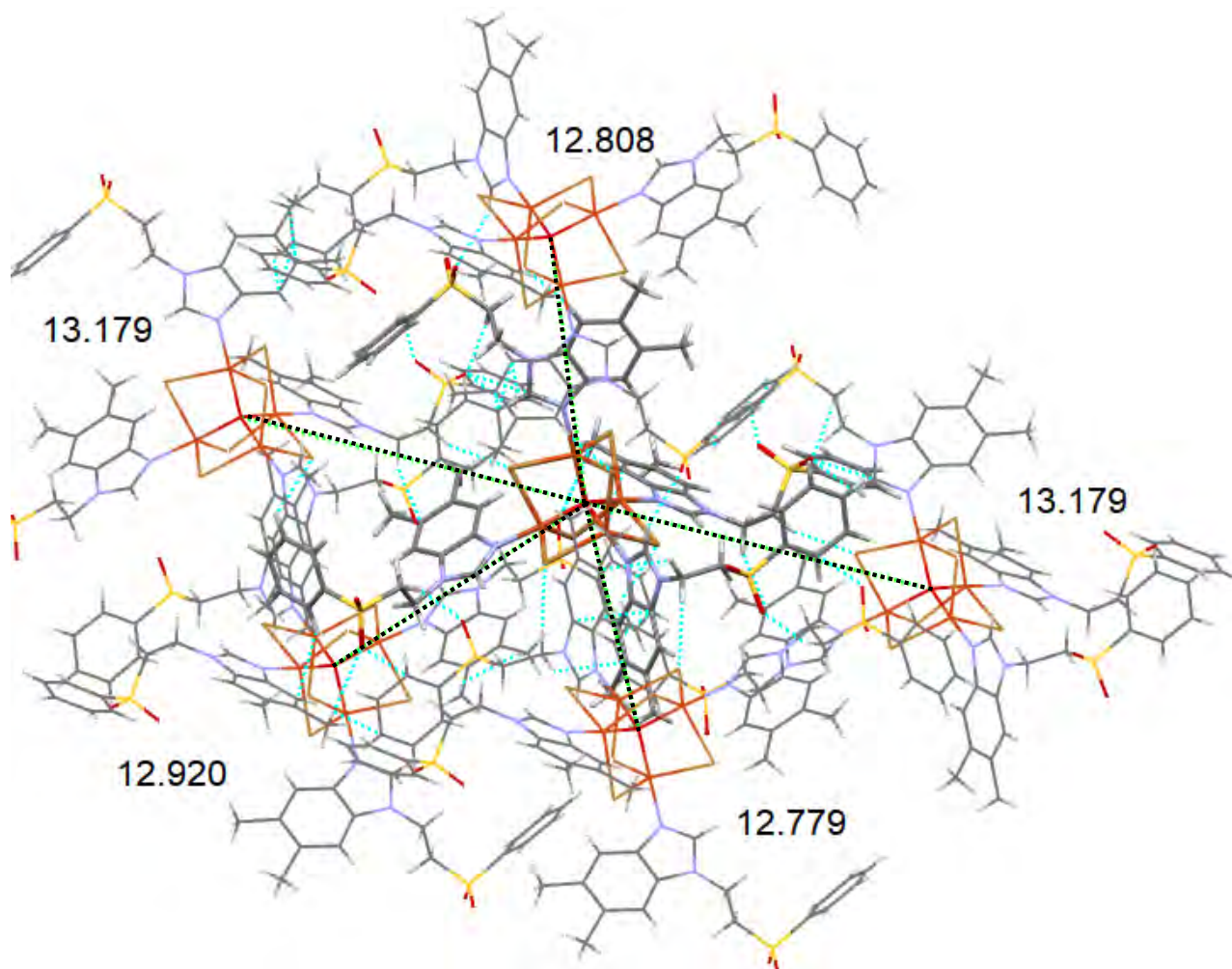


Figura 5.4.7. Naturaleza de las interacciones e interacciones magnéticas establecidas en los compuestos A)  $[Cu_4(bz)_4\mu_2-Cl_6\mu_4-O]$  y B)  $[Cu_4(bz)_4\mu_2-Br_6\mu_4-O]$

En el compuesto 8, el disolvente forma un enlace de hidrógeno con una molécula y a su vez interactúa con un anillo aromático de otra molécula, esta interacción es de fuerza media, pero crea otra vía de interacción que favorece el acoplamiento magnético intermolecular. Por la variedad de interacciones y la cercanía entre ellos es el compuesto con más acoplamiento magnético intermolecular.

Es probable que el mismo comportamiento presenten los compuestos 10 y 11, con la diferencia de que el compuesto 11 presenta solo apilamiento  $\pi$  tipo cara-cola que disminuye el acoplamiento magnético intermolecular.

El compuesto 13 a pesar de poseer una ligante de mayor tamaño y rico en electrones en el sustituyente, dificulta la interacción magnética entre las entidades tetranucleares. Al igual que los compuestos 9 y 11, el compuesto 13 se estabiliza mediante enlaces de hidrógeno entre los átomos de bromo y ligantes de las moléculas vecinas y apilamiento  $\pi$ , sin embargo, el acoplamiento magnético a través de la red cristalina no es tan eficiente como el de los compuestos anteriores y su valor de  $zJ$  es menor.

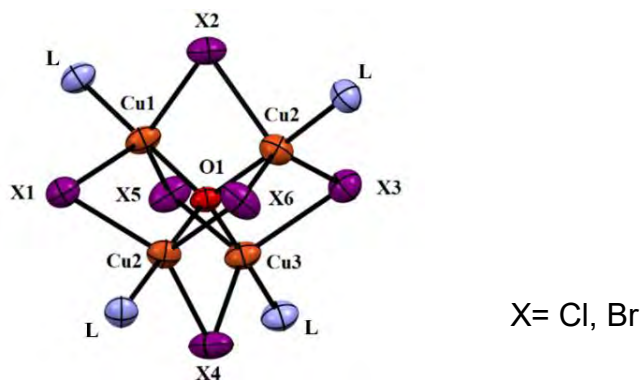


*Figura 5.4.8. Naturaleza de las interacciones e interacciones magnéticas establecidas en los compuestos  $[Cu_4(dmsbz)_4\mu_2-Cl_6\mu_4-O]$*

En general, los compuestos con bromo como átomo puente permite una mayor interacción magnética intermolecular. Adicionalmente, los ligantes pequeños (2-miz, 4-miz y bz) permiten que las moléculas se encuentren más cerca entre sí en la red cristalina y se favorezca el intercambio magnético, sin embargo, también influye la participación de anillos aromáticos que, mediante conjugación  $\pi$ , permiten la interacción magnética entre los centros tetranucleares. Con lo anterior, se explica que los compuestos  $[Cu_4(clotri)_4\mu_2-Br_6\mu_4-O]$  y  $[Cu_4(bz)_4\mu_2-Br_6\mu_4-O]$  presenten mayor interacción magnética a lo largo del arreglo supramolecular.

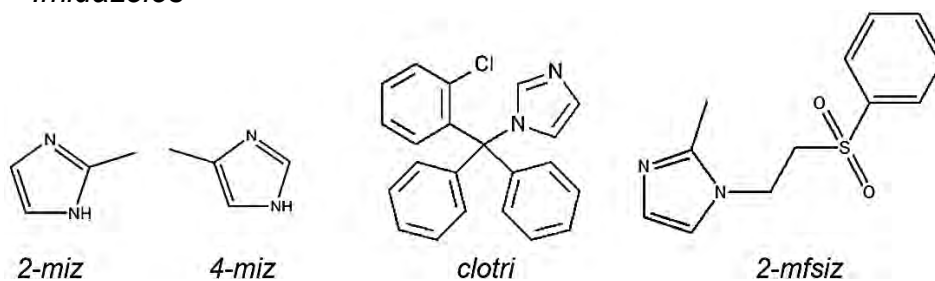
## 6. CONCLUSIONES

Las conclusiones se presentarán en función de la influencia del ligante dividido en imidazoles y bencimidazoles, influencia del halógeno y geometría del cobre (II) en el centro tetranuclear.



### Influencia del ligante

#### - Imidazoles



Tendencias encontradas:

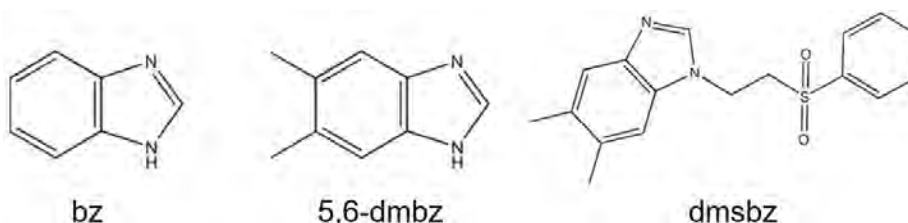
Distancias Cu-O, Cu-N, Cu-Cu:  $2\text{-mfsiz} > 2\text{-miz} > 4\text{-miz} > \text{clotri}$

Los compuestos con los ligantes **2-miz** y **4-miz** presentan acoplamiento antiferromagnético, dicho acoplamiento es mayor en el compuesto  $[\text{Cu}_4(\mathbf{4\text{-miz}})_{4\mu_2}\text{-Cl}_6\mu_4\text{-O}]$ . Lo anterior se favorece ya que en el compuesto con el ligante 4-miz, se establecen enlaces más cortos alrededor del cobre estabilizando geometrías similares para los cuatro metales en el compuesto ( $\tau$ : 0.87-0.73), en comparación a los compuestos  $[\text{Cu}_4(\mathbf{2\text{-miz}})_{4\mu_2}\text{-Cl}_6\mu_4\text{-O}]$  y  $[\text{Cu}_4(\mathbf{2\text{-miz}})_{4\mu_2}\text{-Br}_6\mu_4\text{-O}]$  ( $\tau$ : 0.81-0.61).

También se observa que los compuestos con 2-miz presentan acoplamiento superhiperfino con los tres halógenos coordinados al centro metálico, mientras que para el compuesto con 4-miz, se observa el acoplamiento sólo con dos.

Los compuestos con clotrimazol,  $[\text{Cu}_4(\text{clotri})_4\mu_2\text{-Cl}_6\mu_4\text{-O}]$  y  $[\text{Cu}_4(\text{clotri})_4\mu_2\text{-Br}_6\mu_4\text{-O}]$ , presentan los enlaces Cu-N y Cu-O más cortos de la serie, además de permitir el mayor acercamiento entre los átomos de cobre. Esto, aunado a la gran densidad electrónica de los anillos aromáticos del clotrimazol, permite que los cuatro átomos de cobre mantengan geometrías de BPT distorsionadas similares entre ellos ( $\tau$ : 0.87-0.83) y se favorezca el acoplamiento ferromagnético.

- *Bencimidazoles*



*Tendencias encontradas:*

*Distancias Cu-O, Cu-N, Cu-Cu:*  $bz > 5,6\text{-dmbz} > \text{dmsbz}$

En los compuestos bencimidazólicos, el acoplamiento magnético observado presenta contribución ferromagnética debida a los halógenos y antiferromagnética mediante el oxígeno.

El compuesto  $[\text{Cu}_4(\text{bz})_4\mu_2\text{-Cl}_6\mu_4\text{-O}]$  presenta el mayor acoplamiento magnético del conjunto de compuestos estudiados en este trabajo.

La presencia de dos sustituyentes metilo en el 5,6-dmbz acorta las distancias en el compuesto  $[\text{Cu}_4(5,6\text{-dmbz})_4\mu_2\text{-Br}_6\mu_4\text{-O}]$  y disminuye la geometría de los átomos de cobre ( $\tau$ : 0.9-0.4), esto propicia que el acoplamiento magnético disminuya considerablemente.

En el compuesto con dmsbz, se observa que las distancias alrededor del cobre disminuyen con respecto al compuesto con 5,6-dmbz ( $[\text{Cu}_4(\text{dmsbz})_4\mu_2\text{-Br}_6\mu_4\text{-O}]$   $[\text{Cu}_4(5,6\text{-dmbz})_4\mu_2\text{-Br}_6\mu_4\text{-O}]$ ), por lo tanto, se propone que esta sea el motivo por el que el acoplamiento magnético

incrementa, sin embargo, es menor que el observado en los compuestos con el ligante bencimidazol.

El compuesto con dmsbz puenteado por bromo,  $[\text{Cu}_4(\text{dmsbz})_4\mu_2\text{-Br}_6\mu_4\text{-O}]$ , presenta acoplamiento ferromagnético en comparación al compuesto puenteado por cloro, el cual tiene ambas contribuciones (anti y ferromagnética), esto es favorecido por que el cloro forma enlaces más cortos que el bromo.

## Influencia del halógeno

En general, los compuestos puenteados por cloro presentan mayor acoplamiento magnético, esto podría deberse a la formación de enlaces Cu-X más cortos que los compuestos análogos de bromo.

El compuesto  $[\text{Cu}_4(\text{bz})_4\mu_2\text{-Br}_6\mu_4\text{-O}]$  presenta el mayor acoplamiento magnético intermolecular, debido a la presencia de enlaces de hidrógeno, apilamientos  $\pi\cdots\pi$  cabeza-cola y  $\pi\cdots\text{H}$ , además de la cercanía entre los tetranucleares.

## Geometría

Los compuestos  $[\text{Cu}_4(2\text{-miz})_4\mu_2\text{-Br}_6\mu_4\text{-O}]$  y  $[\text{Cu}_4(\text{dmsbz})_4\mu_2\text{-Br}_6\mu_4\text{-O}]$  poseen átomos de cobre con geometría altamente regular (BPT) y geometría intermedia entre BPT y PBC dentro del mismo cúmulo ( $\tau$ : 0.81-0.47 y  $\tau$ : 0.92-0.42 respectivamente), la baja simetría en las moléculas no favorece el acoplamiento magnético.

En el análisis estructural se observó que los ligantes no generan una distorsión significativa del oxígeno tetraédrico, pues los ángulos Cu-O-Cu son cercanos a  $109^\circ$  y las distancias Cu-O no alteran en gran medida la geometría.



# 7. REFERENCIAS

## Referencias

- [1] Spaldin A.N. *Magnetic materials. Fundamentals and applications*. Second edition. Cambridge University Press, **2011**, U.K.
- [2] Smart S. J. *Effective field theories of magnetism*. W. B. Saunders Company. **1966**. New York, E.U.
- [3] Drago R. S. *Physical Methods for Chemist*, Second edition, Saunders College Publishing, **1992**, Florida U.S.
- [4] Khan O. *Molecular Magnetism*, Wiley-VCH, **1993**, New York U.S.
- [5] Ribas G. J. *Química de coordinación*, Ediciones Omega. **2000**, Barcelona, España.
- [6] Ribas G. J. *Coordination Chemistry*, Wiley-VCH, 2008, Barcelona, Spain.
- [7] Baschow, De Boer. *Physics of magnetism and magnetic materials*. Kluwer Academic Publishers. **2003**, New York, U.S.
- [8] Swart J. S. *Effective Field Theories of Magnetism*, W. B. Saunders Company, **1996**, U.S.
- [9] Majlis N. *The Quantum Theory of Magnetis*, World Scientific, **2000**, Singapore.
- [10] D. A. Martinis, L. F. B. Filho, Cl. M. da Silva, A. de Fátima, S. R. W. Louro, D. G. J. Batista, M. N. C. Soeiro, J. E. de Carvalho, L. R. Teixeira. *J. Braz. Chem. Soc.* **28 (2017)** 87-97.
- [11] C. Núñez, R. Bastida, L. Lezama, A. Macías, P. Pérez-Lourido, L. Valencia. *Inorg. Chem.* **50 (2011)** 5596–5604.
- [12] S. B. Etcheverry, A. L. Di Virgilio, O. R. Nascimento, A.M. Williams. *J. Inorg. Bio.* **107 (2012)** 25–33.
- [13] W. Andrade Alves, I. A. Bagatin, A. M. Da Costa Ferreira. *Inorg. Chim. Acta* **321 (2001)** 11–21.

- [14] Bertrand, J. Aaron, Kelley, James A. J. Am. Chem. Soc. 88 (1966) 4710-4717.
- [15] Ke Fei Wang, Fang Fang Jian, Rui Rui Zhuang. J. Braz. Chem. Soc., 21 (2010) 614-619
- [16] Becker, Sabine; Duerr, Maximilian; Miska, Andreas; Becker, Jonathan; Gawlig, Christopher; Behrens, Ulrich; Ivanovic-Burmazovic, Ivana; Schindler, Siegfried. *Inorganic Chemistry* 55 (2016) 3759-3766.
- [17] Dickinson, R. C.; Helm, F. T.; Baker, W. A., Jr.; Black, T. D.; Watson, W. H., Jr. *Inorg. Chem.* 16 (1977) 1530-7.
- [18] E. Buluggiu. *J. Chem. Phys.* 84 (1986) 1243.
- [19] Goresnik, E. A.; Oliinik, V. V. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* 41 (1996) 206-208.
- [20] Boca R., Falk K., Haase W. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology*. 335 (1999) 745-754.
- [21] Antony B. Blake, Christopher E. Anson, (the late) Sam K. arapKoske, Roderick D. Cannon, Upali A. Jayasooriya, Ahmed K. Saad, Ross P. White, Dean Summerfield. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1997) 2039–2043
- [22] J. A. Barnes, G. W. Inman, Jr., W. E. Hatfield. *Inorg. Chem.* 10 (1971) 1725-1727.
- [23] E. Buluggiu. *J. Chem. Phys.* 84 (1986) 1243
- [24] Hiller, Wolfgang; Zinn, Alfred; Dehnicke, Kurt. *Zeitschrift fuer Naturforschung, B: Chemical Sciences* 45 (1990) 1593-6.
- [25] W. Line, P. Weinbergera, E. Herlinge, G. Ondrejovicb D. Makanovab. *J. Molecular Structure* 348 (1995) 437-440.
- [26] P. Jaitner, C. Rieker, K. Wurst. *Chem. Commun.* 14 (1997) 1245-1246.
- [27] Yuji Miyazato, Eiji Asato, Masaaki Ohba, Tohru Wada. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 85 (2012) 895-901

- [28] H. Wong, H. Dieck. C. J. O'Connor, Ekkehard Sinn. *J.C.S. Dalton*. 1 (1980) 786-789.
- [29] D. H. Jones, J. R. Sams, R. C. Thompson, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 1399-1401
- [30] P. Weinberger, R. Schamschule, K. Mereiter, L. Dlhán, R. Boca, W. Linert. *J. Molecular Structure*. 446 (1998) 115-126.
- [31] R. C. Dickinson, W. A. Baker, Jr. *J. Chem. Phys.* 79 (1983) 2609-2614.
- [32] S. Teipel, K. Griesar, W. Hasse, B. Krebs. *Inorg. Chem.* 33 (1994) 456-464.
- [33] J. Reim, K. Griesar, W. Haase, B. Krebs. *J. Chem. Soc. Dalton trans.* 1 (1995) 2649-2656.
- [34] L. Chen, S. R. Breeze, R. J. Rousseau, S. Wang, L. K. Thompson. *Inorg. Chem.* 34 (1995) 454-465.
- [35] M. Mikuriya, K. Minowa, R. Nukada. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 75 (2007) 2595-2607.
- [36] R. Boca, L. Dlhán, D. Mankanova, J. Mrozinski, G. Ondrejovic, M. Tatarki. *Chem. Phys. L.* 344 (2001) 305-309.
- [37] R. C. Dickinson, T. F. Helm, W. A. Baker Jr., T. D. Black, W. H. Jr. Watson. *Inorg. Chem.* 16 (1977) 1530-7.
- [38] J.A. Barnes, W.C. Barnes, W.E. Hatfield. *Inorg. Chim. Acta.* 1 (1971) 276-278.
- [39] F. S. Keij, J. G. Haasnoot, A. J. Oosterling, J. Reedijk, C. J. O'Connor, J. H. Zhang, A. L. Spek. *Inorg. Chem. Acta.* 181 (1991) 185-193.
- [40] Masahiro Mikuriya, Kenichi Minowa, and Ryoji Nukada. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 75 (2002) 2595-2607.
- [41] P. Cortes, A.M. Atria, M. Contreras, M.T. Garland, O. Peña, G. Corsini. *J. Chil. Chem. Soc.* 51 (2006) 957-960.
- [42] Fang-fang Jian, Pu-su Zhao, Huan-xiang Wang, Lu-de Lu. *Bull. Korean Chem. Soc.* 5 (2004) 673-675.

- [43] E. W. Ainscough, A. G. Bingham, A. M. Brodie, K. L. Brown. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1984) 989-991.
- [44] W. Andrade Alves, I. A. Bagatin, A. M. Da Costa Ferreira. *Inorg. Chim. Acta* 321 (2001) 11–21.
- [45] B. J. Hathaway, Chemistry Department, University College, Cork, Ireland. *J.C.S. Dalton.* (1972) 1196-1199.
- [46] S. Betanzos-Lara, C. Gómez-Ruiz, L. Barrón-Sosa, I. Gracia-Mora, M. Flores-Álamo, N. Barba-Behrens. *J. Inorg. Biochem.* 114 (2012) 82-93.
- [47] Cruz Galván. *Caracterización estructural y electrónica de los compuestos de cobre(II) con el ligante clotrimazol.* Tesis de licenciatura. FQ-UNAM, 2016.
- [48] Cruz Núñez. *Síntesis y caracterización de nuevos compuestos de coordinación de Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> y Cu<sup>2+</sup> con el 2-metilimidazol.* Tesis de licenciatura, FQ-UNAM, 2007.
- [49] Durán Solares. *Estudio espectroscópico, estructural y supramolecular de compuestos con metales de transición y el 2-metil-1-(fenilsulfonil)etil-1H-imidazol.* Tesis de maestría. FQ-UNAM, 2017.
- [50] Aguilar Herrera. *Compuestos de un derivado de bencimidazol sulfonado con metales de transición. Estudio espectroscópico y estructural.* Tesis de licenciatura. FQ-UNAM, 2018.
- [51] V. Z. Polinger, L. F. Chibotaru, I. Bi Bersuker. *Moldavian Molec. Phys.* 52 (1984) 1271-1289.
- [52] E. M. Johnston, S. Dell'Acqua, S. R. Pauleta, I. Moura, E. I. Solomon. *Chem. Sci.* 6 (2015) 5670-5679.
- [53] R. K. Ray. *Inorg. Chem. Acta.* 174 (1990) 237-244.

- [54] P. Weinberger, R. Schamschule, K. Mereiter, L. Dihan, R. Boca, W. Linert. *J. Molecular Structure*. 446 (1998) 115-126.
- [55] F. Yoe, M. Flores-Álamo, F. Morales, R. Escudero, H. Cortes-Hernandez, M. Castro, N. Barba-Behrens. *Inorg. Chim. Acta*. 423 (2014) 36–45.
- [56] S. Tanase, M. van Son, G.A. van Albada, R. de Gelder, E. Bowman, J. Reedijk, *Polyhedron*. 25 (2006) 2967.
- [57] M. Gembicky, R. Boca, L. Jäger, C. Wagner, *Chem. Comm.* 3 (2000) 566.
- [58] Y. Wei, H. Hou, Y. Fan, Y. Zhu, *Eur. J. Inorg. Chem.* 19 (2004) 3946.

## 8. ANEXOS

## A. Análisis estructural

En las tablas se incluyen todos los compuestos de coordinación de los cuales se tienen estructuras cristalinas, cada celda contiene el resultado de la medición de cada correspondiente a cada cobre(II).

La numeración de los compuestos corresponde a las fórmulas condensadas empleadas a lo largo del trabajo:

[Cu <sub>4</sub> (2-miz) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Cl <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	(1)	[Cu <sub>4</sub> (bz) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Cl <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	(8)
[Cu <sub>4</sub> (2-miz) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Br <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	(2)	[Cu <sub>4</sub> (bz) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Br <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	(9)
[Cu <sub>4</sub> (4-miz) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Cl <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	(3)	[Cu <sub>4</sub> (5,6-dmbz) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Cl <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	(10)
[Cu <sub>4</sub> (clotri) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Cl <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	(4)	[Cu <sub>4</sub> (5,6-dmbz) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Br <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	(11)
[Cu <sub>4</sub> (clotri) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Br <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	(5)	[Cu <sub>4</sub> (dmsbz) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Cl <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	(12)
[Cu <sub>4</sub> (2-mfsiz) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Cl <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	(6)	[Cu <sub>4</sub> (dmsbz) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Br <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	(13)
[Cu <sub>4</sub> (2-mfsiz) <sub>4</sub> μ <sub>2</sub> -Br <sub>6</sub> μ <sub>4</sub> -O]	(7)		

### A.1 Interacciones intermoleculares establecidas en la red cristalina de cada compuesto.

	TETRANUCLEAR				LIGANTES				TOTAL
	#XI	#IX	#MI	#D	#H	#IH	#MI	π···π	
1	3	3	2	2	5	5	2	-	4
2	4	5	2	2	2	3	2	-	4
3	4	5	3	1	4	4	3	-	4
4	2	4	4	-	14 (4 de Cl)	14	6	-	8
5	3	6	5	-	12 (2 del Cl)	12	7	-	8
6	4	6	4	-	20 (6 O, 14 H)	23 (9 de O)	10	Cabeza-cola H-π	12
7	5	5	3	1	20 (6 O, 15 H)	21 (8 de O)	9	Cabeza-cola	10
8	2	2	1	1	2	2	2	Cabeza-cabeza	2
9	2	2	2	-	3	3	2	Cabeza-cabeza	2
11	5	5	5	-	6	6	5	Cabeza-cabeza	5
13	4	4	4	-	19 (6 O, 13 H)	(9 de O, 13 de H)	8	Cabeza-cabeza	8

#XI= Número de **halógenos** (Br o Cl) que interactúan con moléculas vecinas

#IX= Número de **interacciones** que presentan los halógenos (incluye interacciones sencillas, bifurcadas y trifurcadas)

#MI= Número de moléculas **tetranucleares** con las que interactúa el **centro tetranuclear**

#D= Número de moléculas de disolvente con las que interactúa el centro tetranuclear



#H= Número de protones de los ligantes de la molécula que interactúan con vecinos (entre paréntesis se especifica si hay interacción de O o Cl del ligante)

#IH= Número de interacciones con H (O o Cl)

#MI= Número de moléculas tetranucleares con las que interactúan los ligantes

$\pi \cdots \pi$ = Apilamiento tipo  $\pi$

TOTAL= Número de moléculas que interactúan con el **tetranuclear**

### A.2 Distancias (Å) entre cada cobre y el nitrógeno proveniente del ligante

	Cu <sub>1</sub> -N <sub>im</sub>	Cu <sub>2</sub> -N <sub>im</sub>	Cu <sub>3</sub> -N <sub>im</sub>	Cu <sub>4</sub> -N <sub>im</sub>
<b>1</b>	1.942 (3)	1.939 (3)	1.945 (3)	1.949 (3)
<b>2</b>	1.946 (4)	1.950 (7)	1.968 (4)	1.961 (4)
<b>3</b>	1.933 (3)	1.948 (3)	1.944 (3)	1.942 (3)
<b>4</b>	1.952 (3)	1.930 (3)	1.952 (3)	1.930 (3)
<b>5</b>	1.948 (5)	1.931 (4)	1.948 (5)	1.931 (4)
<b>6</b>	1.955 (2)	1.965 (6)	1.947 (5)	1.949 (7)
<b>7</b>	1.976 (7)	1.971 (8)	1.973 (2)	1.987 (7)
<b>8</b>	1.956 (5)	1.961 (4)	1.933 (5)	1.952 (5)
<b>9</b>	1.968 (7)	1.983 (8)	1.994 (8)	1.972 (7)
<b>11</b>	1.962 (8)	1.969 (8)	1.955 (8)	1.956 (8)
<b>13</b>	1.955 (8)	1.971 (1)	1.948 (9)	1.971 (1)

### A.3 Distancia (Å) entre los átomos de cobre y los halógenos puente (X= Br, Cl)

	Cu <sub>1</sub> -X <sub>1</sub>	Cu <sub>1</sub> -X <sub>4</sub>	Cu <sub>1</sub> -X <sub>5</sub>	Cu <sub>2</sub> -X <sub>1</sub>	Cu <sub>2</sub> -X <sub>2</sub>	Cu <sub>2</sub> -X <sub>6</sub>	Cu <sub>3</sub> -X <sub>2</sub>	Cu <sub>3</sub> -X <sub>3</sub>	Cu <sub>3</sub> -X <sub>5</sub>	Cu <sub>4</sub> -X <sub>3</sub>	Cu <sub>4</sub> -X <sub>4</sub>	Cu <sub>4</sub> -X <sub>6</sub>
<b>1</b>	2.471	2.434	2.396	2.42	2.364	2.494	2.46	2.373	2.39	2.378	2.496	2.428
<b>2</b>	2.485	2.571	2.547	2.559	2.559	2.587	2.484	2.563	2.609	2.512	2.604	2.534
<b>3</b>	2.419	2.382	2.487	2.365	2.413	2.49	2.492	2.4	2.372	2.408	2.3696	2.425
<b>4</b>	2.425	2.446	2.349	2.435	2.421	2.451	2.425	2.446	2.349	2.435	2.421	2.451
<b>5</b>	2.555	2.563	2.468	2.561	2.531	2.552	2.555	2.563	2.468	2.561	2.531	2.552
<b>6</b>	2.514	2.36	2.408	2.358	2.43	2.366	2.466	2.401	2.395	2.469	2.415	2.378
<b>7</b>	2.505	2.467	2.552	2.514	2.612	2.473	2.513	2.57	2.524	2.486	2.478	2.597
<b>8</b>	2.441	2.407	2.405	2.426	2.33	2.449	2.44	2.407	2.404	2.399	2.372	2.495
<b>9</b>	2.57	2.501	2.64	2.545	2.524	2.595	2.525	2.626	2.529	2.59	2.518	2.553
<b>11</b>	2.642	2.557	2.463	2.541	2.542	2.533	2.572	2.482	2.511	2.518	2.554	2.65
<b>13</b>	2.483	2.496	2.521	2.517	2.519	2.593	2.563	2.512	2.478	2.491	2.59	2.498

#### A.4 Ángulo formado entre los átomos de cobre y los halógenos

	<b>Cu<sub>1</sub>-X-Cu<sub>2</sub></b>	<b>Cu<sub>2</sub>-X-Cu<sub>4</sub></b>	<b>Cu<sub>2</sub>-X-Cu<sub>3</sub></b>	<b>Cu<sub>3</sub>-X-Cu<sub>1</sub></b>	<b>Cu<sub>1</sub>-X-Cu<sub>4</sub></b>	<b>Cu<sub>4</sub>-X-Cu<sub>3</sub></b>
<b>1</b>	80.41 (3)	80.07 (3)	79.94 (3)	81.23 (3)	79.76 (3)	79.93 (3)
<b>2</b>	74.71 (2)	76.94 (2)	76.21 (2)	77.32 (2)	78.78 (2)	76.46 (2)
<b>3</b>	80.23 (3)	80.11 (3)	79.76 (3)	79.42 (3)	81.51 (3)	80.63 (4)
<b>4</b>	79.05 (3)	78.18 (4)	80.53 (3)	79.93 (4)	80.53 (3)	79.05 (3)
<b>5</b>	75.34 (2)	74.73 (3)	77.12 (3)	77.44 (4)	77.12 (3)	75.34 (2)
<b>6</b>	80.03 (6)	81.31 (6)	81.81 (8)	80.35 (6)	79.88 (5)	80.92 (5)
<b>7</b>	78.11 (4)	77.41 (4)	77.57 (5)	78.07 (2)	78.35 (4)	78.04 (5)
<b>8</b>	79.75 (6)	79.83 (6)	81.60 (6)	80.68 (6)	81.58 (6)	79.36 (6)
<b>9</b>	76.50 (16)	78.12 (9)	75.94 (8)	76.61 (7)	77.07 (8)	77.60 (16)
<b>11</b>	76.44 (5)	74.84 (4)	78.27 (5)	78.48 (5)	75.54 (4)	75.50 (4)
<b>13</b>	78.16 (6)	76.69 (5)	76.97 (5)	76.30 (6)	77.48 (6)	78.08 (6)

## B. Datos cristalográficos

### [Cu<sub>4</sub>(2-miz)<sub>4</sub>μ<sub>2</sub>-Cl<sub>6</sub>μ<sub>4</sub>-O]·CH<sub>3</sub>OH (1)

Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub> /n
Parámetros de celda	a= 10.1437(10) Å    α= 90°
	b= 17.6928(19) Å    β= 95.647(9) °
	c= 19.322(2) Å    γ= 90°
Volumen/ Å <sup>3</sup>	3452.6(6)
Temperatura (K)	130
Z	4
ρ <sub>calc</sub> /cm <sup>3</sup>	1.742
μ/mm <sup>-1</sup>	2.933
F(000)	1824.0
Tamaño del cristal/ mm <sup>3</sup>	0.59 x 0.42 x 0.3
Radiación	MoKα (λ= 0.71073)
Rango para la colección de datos 2θ	7.218 a 59.078°
Indices	-14 = h = 13, -23 = k = 23, -26 = l = 25
Reflexiones colectadas	23719
Reflexiones independientes	8344 [R <sub>int</sub> = 0.0447]
Datos/restricciones/parámetros	8344/0/380
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.098
Índices finales R (I ≥ 2s (I))	R <sub>1</sub> = 0.0425, wR <sub>2</sub> = 0.1014
Índices finales R (Todos los datos)	R <sub>1</sub> = 0.0604, wR <sub>2</sub> = 0.1123

### [Cu<sub>4</sub>(2-miz)<sub>4</sub>μ<sub>2</sub>-Br<sub>6</sub>μ<sub>4</sub>-O]·CH<sub>3</sub>CN (2)

Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub> /c
Parámetros de celda	a= 16.5766(7) Å    α= 90 °
	b= 11.1055(5) Å    β= 96.433(4) °
	c= 21.2926 Å    γ= 90°
Volumen/ Å <sup>3</sup>	3895.1(3) Å <sup>3</sup>
Temperatura/K	293
Z	4
ρ <sub>calc</sub> /cm <sup>3</sup>	2.048
μ/mm <sup>-1</sup>	8.343
F(000)	2304
Tamaño del cristal/ mm <sup>3</sup>	0.2826 x 0.2478 x 0.0622
Radiación	MoKα (λ= 0.71073)
Rango para la colección de datos 2θ	3.422 a 29.574°
Indices	-22 ≤ h ≤ 22, -13 ≤ k ≤ 14, -27 ≤ l ≤ 26
Reflexiones colectadas	28054
Reflexiones independientes	9396 [R <sub>(int)</sub> = 0.0586]
Datos/restricciones/parámetros	9396 / 0 / 404
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.990
Índices finales R (I ≥ 2s (I))	R <sub>1</sub> = 0.0451, wR <sub>2</sub> = 0.0720
Índices finales R (Todos los datos)	R <sub>1</sub> = 0.1073, wR <sub>2</sub> = 0.0895

[Cu<sub>4</sub>(4-miz)<sub>4</sub>μ<sub>2</sub>-Cl<sub>6</sub>μ<sub>4</sub>-O]·CH<sub>3</sub>CN (**3**)

Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub> /c
Parámetros de celda	a= 10.7690(6) Å    α= 90 °
	b= 26.3289(15) Å    β= 95.119(5) °
	c= 12.2419(6) Å    γ= 90°
Volumen/ Å <sup>3</sup>	3457.2(3)
Temperatura/K	293
Z	4
ρ <sub>calc</sub> /cm <sup>3</sup>	1.716
μ/mm <sup>-1</sup>	2.923
F(000)	1784
Tamaño del cristal/ mm <sup>3</sup>	0.5608 x 0.1446 x 0.1088
Radiación	MoKα (λ= 0.71073)
Rango para la colección de datos 2θ	3.430 a 29.526°
Índices	-14 ≤ h ≤ 13, -20 ≤ k ≤ 35, -16 ≤ l ≤ 12
Reflexiones colectadas	17820
Reflexiones independientes	8195 [R(int) = 0.0322]
Datos/restricciones/parámetros	8195 / 18 / 376
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.032
Índices finales R (I ≥ 2s (I))	R1 = 0.0402, wR2 = 0.0744
Índices finales R (Todos los datos)	R1 = 0.0809, wR2 = 0.0910

[Cu<sub>4</sub>(bz)<sub>4</sub>μ<sub>2</sub>-Cl<sub>6</sub>μ<sub>4</sub>-O]·CH<sub>3</sub>OH (**8**)

Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Parámetros de celda	a= 12.490(4) Å    α= 62.66(3) °
	b= 13.786(4) Å    β= 65.50(3) °
	c= 14.292(5) Å    γ= 88.41(2) °
Volumen/ Å <sup>3</sup>	2375(8)
Temperatura (K)	130
Z	2
ρ <sub>calc</sub> /cm <sup>3</sup>	1.790
μ/mm <sup>-1</sup>	6.848
F(000)	1228
Tamaño del cristal/ mm <sup>3</sup>	0.448 x 0.349 x 0.260
Radiación	MoKα (λ= 0.71073)
Rango para la colección de datos 2θ	1.451 to 27.483°
Índices	-15 ≤ h ≤ 15, -19 ≤ k ≤ 19, -19 ≤ l ≤ 19
Reflexiones colectadas	49999
Reflexiones independientes	10881 [R(int) = 0.1486]
Datos/restricciones/parámetros	10881 / 24 / 462
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.961
Índices finales R (I ≥ 2s (I))	R1 = 0.0619, wR2 = 0.1448
Índices finales R (Todos los datos)	R1 = 0.1380, wR2 = 0.1793

[Cu<sub>4</sub>(bz)<sub>4</sub>μ<sub>2</sub>-Br<sub>6</sub>μ<sub>4</sub>-O]·CH<sub>3</sub>OH (9)

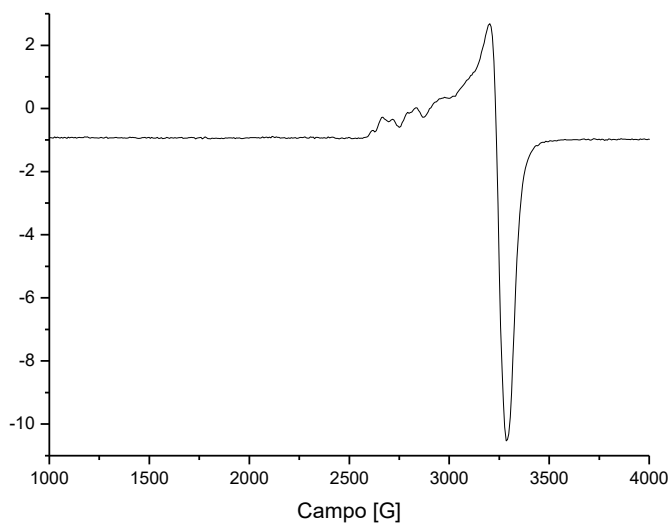
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Parámetros de celda	a= 11.88(2) Å      α= 78.46(3) °
	b= 15.04(3) Å      β= 69.11(3) °
	c= 15.24(3) Å      γ= 69.56(3) °
Volumen/ Å <sup>3</sup>	2375(8)
Temperatura (K)	298
Z	2
ρ <sub>calc</sub> /cm <sup>3</sup>	1.790
μ/mm <sup>-1</sup>	6.848
F(000)	1228
Tamaño del cristal/ mm <sup>3</sup>	0.448 x 0.349 x 0.260
Radiación	MoKα (λ= 0.71073)
Rango para la colección de datos 2θ	1.451 to 27.483°
Índices	-15 ≤ h ≤ 15, -19 ≤ k ≤ 19, -19 ≤ l ≤ 19
Reflexiones colectadas	49999
Reflexiones independientes	10881 [R(int) = 0.1486]
Datos/restricciones/parámetros	10881 / 24 / 462
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.961
Índices finales R (I ≥ 2s (I))	R1 = 0.0619, wR2 = 0.1448
Índices finales R (Todos los datos)	R1 = 0.1380, wR2 = 0.1793

[Cu<sub>4</sub>(5,6-dmbz)<sub>4</sub>μ<sub>2</sub>-Br<sub>6</sub>μ<sub>4</sub>-O]·CH<sub>3</sub>OH (11)

Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Parámetros de celda	a= 13.9968(10) Å      α= 72.285(8) °
	b= 14.4081(16) Å      β= 63.827(8) °
	c= 14.6237(12) Å      γ= 61.836(4) °
Volumen/ Å <sup>3</sup>	2316.1(4)
Temperatura (K)	298
Z	1
ρ <sub>calc</sub> /cm <sup>3</sup>	1.934
μ/mm <sup>-1</sup>	7.027
F(000)	1307.0
Tamaño del cristal/ mm <sup>3</sup>	0.48 × 0.36 × 0.1
Radiación	MoKα (λ= 0.71073)
Rango para la colección de datos 2θ	6.862 a 59.142
Índices	-18 = h = 17, -19 = k = 19, -19 = l = 19
Reflexiones colectadas	30578
Reflexiones independientes	11206 [Rint = 0.0952]
Datos/restricciones/parámetros	11206/0/523
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.023
Índices finales R (I ≥ 2s (I))	R1 = 0.0730, wR2 = 0.1512
Índices finales R (Todos los datos)	R1 = 0.1540, wR2 = 0.1940

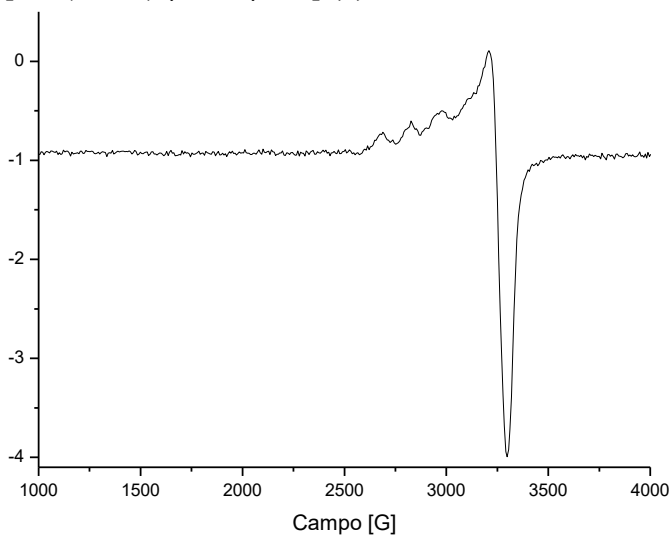
## C. Condiciones de obtención de espectros de Resonancia Paramagnética Electrónica

[Cu<sub>4</sub>(2-miz)<sub>4</sub>μ<sub>2</sub>-Cl<sub>6</sub>μ<sub>4</sub>-O] (1)



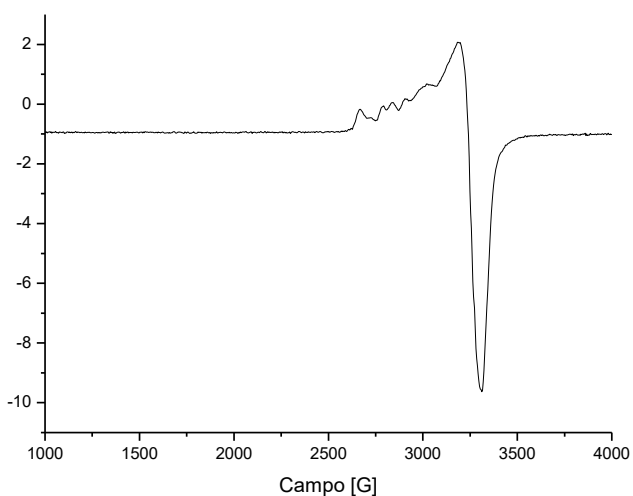
Temperatura [K]	155
Escaneo promedio	2
Tiempo de muestreo [s]	0.04096
Amplitud de campo Mod. [T]	0.0002
Campo Frecuencia Mod. [Hz]	100000
Frecuencia de microondas [Hz]	9.428707e+09
Energía de microondas [W]	0.002029
Cosntante de tiempo de recepción [s]	0.0102
Fase de recepción [deg]	0.0
Receptor armónico	1
[%FS]	0.0

[Cu<sub>4</sub>(2-miz)<sub>4</sub>μ<sub>2</sub>-Br<sub>6</sub>μ<sub>4</sub>-O] (2)



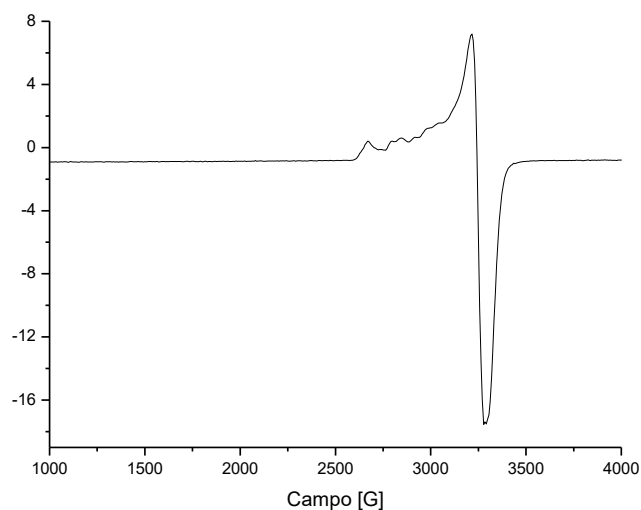
Temperatura [K]	153
Escaneo promedio	1
Tiempo de muestreo [s]	0.08192
Amplitud de campo Mod. [T]	0.0001
Campo Frecuencia Mod. [Hz]	100000
Frecuencia de microondas [Hz]	9.437141e+09
Energía de microondas [W]	0.002029
Cosntante de tiempo de recepción [s]	0.0202
Fase de recepción [deg]	0.0
Receptor armónico	1
[%FS]	0.0

**[Cu<sub>4</sub>(4-miz)<sub>4</sub>μ<sub>2</sub>-Cl<sub>6</sub>μ<sub>4</sub>-O] (3)**



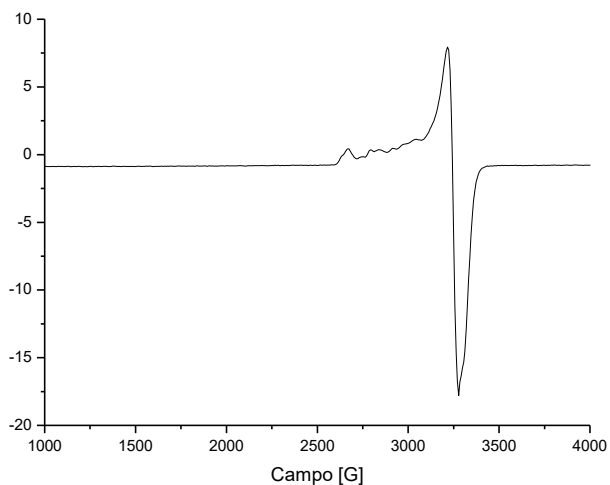
Temperatura [K]	154
Escaneo promedio	2
Tiempo de muestreo [s]	0.04096
Amplitud de campo Mod. [T]	0.0001
Campo Frecuencia Mod. [Hz]	100000
Frecuencia de microondas [Hz]	9.430416e+09
Energía de microondas [W]	0.002027
Cosntante de tiempo de recepción [s]	0.0102
Fase de recepción [deg]	0.0
Receptor armónico	1
[%FS]	0.0

**[Cu<sub>4</sub>(clotri)<sub>4</sub>μ<sub>2</sub>-Cl<sub>6</sub>μ<sub>4</sub>-O] (4)**



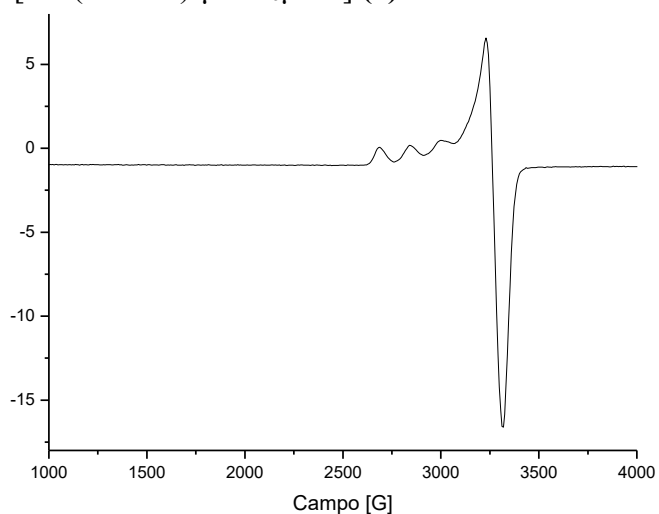
Temperatura [K]	153
Escaneo promedio	4
Tiempo de muestreo [s]	0.08192
Amplitud de campo Mod. [T]	0.0003
Campo Frecuencia Mod. [Hz]	100000
Frecuencia de microondas [Hz]	9.432596e+09
Energía de microondas [W]	0.002029
Cosntante de tiempo de recepción [s]	0.04096
Fase de recepción [deg]	0.0
Receptor armónico	1
[%FS]	0.0

**[Cu<sub>4</sub>(clotri)<sub>4</sub>μ<sub>2</sub>-Br<sub>6</sub>μ<sub>4</sub>-O] (5)**



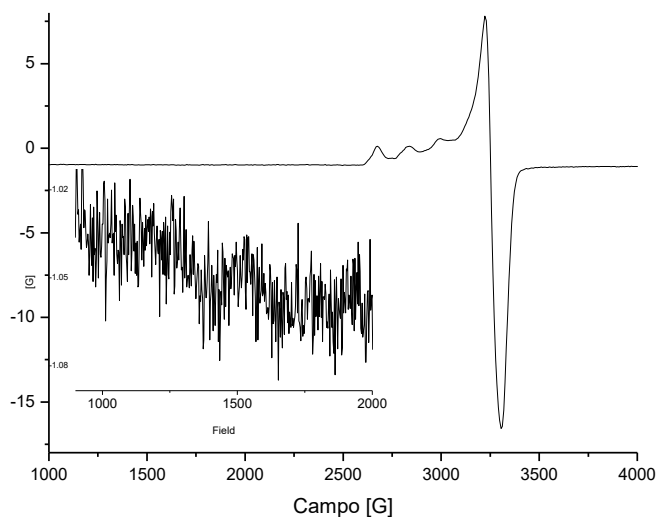
Temperatura [K]	154
Escaneo promedio	4
Tiempo de muestreo [s]	0.04096
Amplitud de campo Mod. [T]	0.0003
Campo Frecuencia Mod. [Hz]	100000
Frecuencia de microondas [Hz]	9.433156e+09
Energía de microondas [W]	0.002029
Cosntante de tiempo de recepción [s]	0.1202
Fase de recepción [deg]	0.0
Receptor armónico	1
[%FS]	0.0

[Cu<sub>4</sub>(2-mfsiz)<sub>4</sub>μ<sub>2</sub>-Cl<sub>6</sub>μ<sub>4</sub>-O] (6)



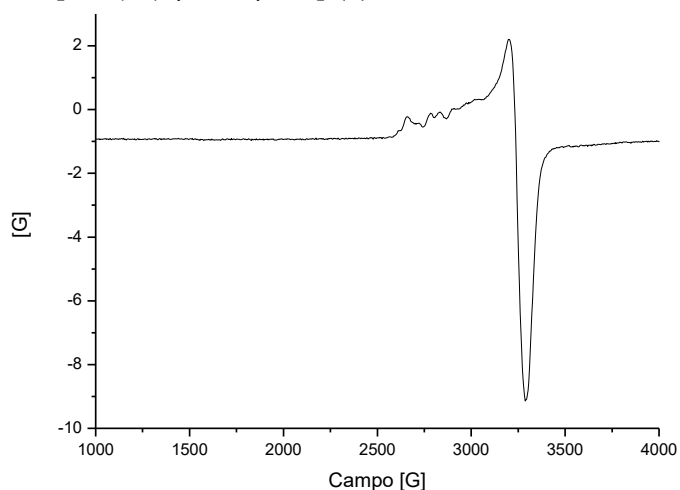
Temperatura [K]	154
Escaneo promedio	2
Tiempo de muestreo [s]	0.08192
Amplitud de campo Mod. [T]	0.0003
Campo Frecuencia Mod. [Hz]	100000
Frecuencia de microondas [Hz]	9.441459e+09
Energía de microondas [W]	0.002026
Cosntante de tiempo de recepción [s]	0.02048
Fase de recepción [deg]	0.0
Receptor harmónico	1
[%FS]	0.0

[Cu<sub>4</sub>(2-mfsiz)<sub>4</sub>μ<sub>2</sub>-Br<sub>6</sub>μ<sub>4</sub>-O] (7)



Temperatura [K]	153
Escaneo promedio	2
Tiempo de muestreo [s]	0.08192
Amplitud de campo Mod. [T]	0.0003
Campo Frecuencia Mod. [Hz]	100000
Frecuencia de microondas [Hz]	9.43945e+09
Energía de microondas [W]	0.002027
Cosntante de tiempo de recepción [s]	0.02048
Fase de recepción [deg]	0.0
Receptor harmónico	1
[%FS]	0.0

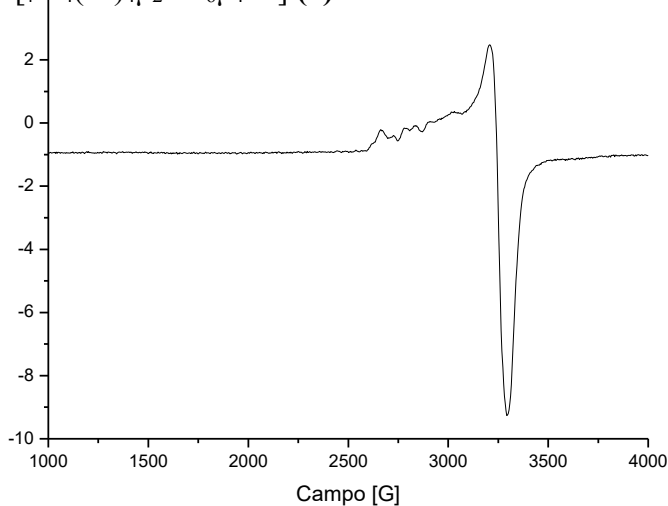
[Cu<sub>4</sub>(bz)<sub>4</sub>μ<sub>2</sub>-Cl<sub>6</sub>μ<sub>4</sub>-O] (8)



Temperatura [K]	153
Escaneo promedio	2
Tiempo de muestreo [s]	0.08192
Amplitud de campo Mod. [T]	0.0002
Campo Frecuencia Mod. [Hz]	100000
Frecuencia de microondas [Hz]	9.435647e+09
Energía de microondas [W]	0.00203
Cosntante de tiempo de recepción [s]	0.04096
Fase de recepción [deg]	0.0
Receptor harmónico	1
[%FS]	0.0

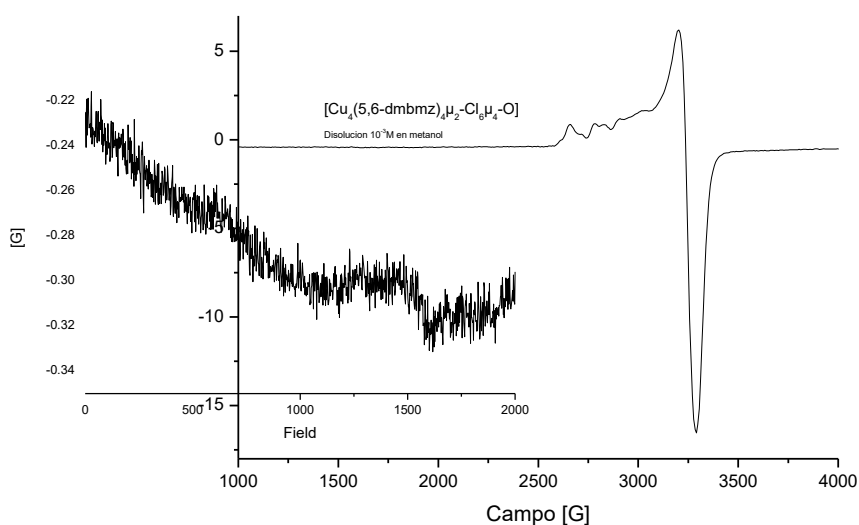


[Cu<sub>4</sub>(bz)<sub>4</sub>μ<sub>2</sub>-Br<sub>6</sub>μ<sub>4</sub>-O] (9)



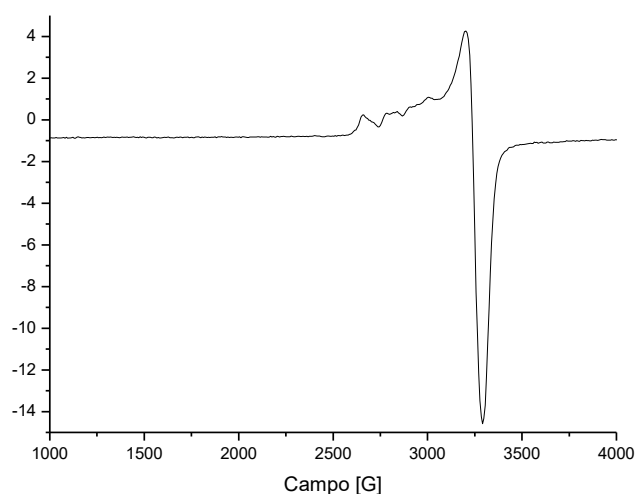
Temperatura [K]	154
Escaneo promedio	2
Tiempo de muestreo [s]	0.0409
Amplitud de campo Mod. [T]	0.0003
Campo Frecuencia Mod. [Hz]	100000
Frecuencia de microondas [Hz]	9.436015e+09
Energía de microondas [W]	0.002027
Cosntante de tiempo de recepción [s]	0.0102
Fase de recepción [deg]	0.0
Receptor armónico	1
[%FS]	0.0

[Cu<sub>4</sub>(5,6-dmbz)<sub>4</sub>μ<sub>2</sub>-Cl<sub>6</sub>μ<sub>4</sub>-O] (10)



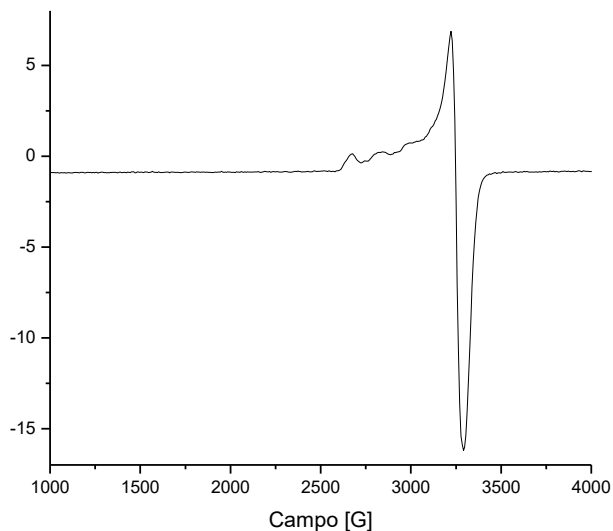
Temperatura [K]	150
Escaneo promedio	2
Tiempo de muestreo [s]	0.08192
Amplitud de campo Mod. [T]	0.0003
Campo Frecuencia Mod. [Hz]	100000
Frecuencia de microondas [Hz]	9.428629e+09
Energía de microondas [W]	0.005088
Cosntante de tiempo de recepción [s]	0.02048
Fase de recepción [deg]	0.0
Receptor armónico	1
[%FS]	0.0

[Cu<sub>4</sub>(5,6-dmbz)<sub>4</sub>μ<sub>2</sub>-Br<sub>6</sub>μ<sub>4</sub>-O] (11)



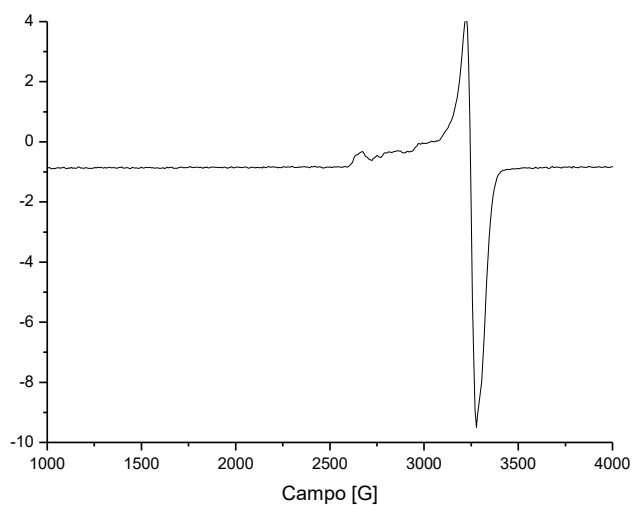
Temperatura [K]	153
Escaneo promedio	1
Tiempo de muestreo [s]	0.08192
Amplitud de campo Mod. [T]	0.0003
Campo Frecuencia Mod. [Hz]	100000
Frecuencia de microondas [Hz]	9.427974e+09
Energía de microondas [W]	0.002589
Cosntante de tiempo de recepción [s]	0.02048
Fase de recepción [deg]	0.0
Receptor armónico	1
[%FS]	0.0

**[Cu<sub>4</sub>(dmsbz)<sub>4</sub>μ<sub>2</sub>-Cl<sub>6</sub>μ<sub>4</sub>-O] (12)**



Temperatura [K]	152
Escaneo promedio	2
Tiempo de muestreo [s]	0.04096
Amplitud de campo Mod. [T]	0.0003
Campo Frecuencia Mod. [Hz]	100000
Frecuencia de microondas [Hz]	9.435617e+09
Energía de microondas [W]	0.002031
Cosntante de tiempo de recepción [s]	0.01024
Fase de recepción [deg]	0.0
Receptor harmónico	1
[%FS]	0.0

**[Cu<sub>4</sub>(dmsbz)<sub>4</sub>μ<sub>2</sub>-Br<sub>6</sub>μ<sub>4</sub>-O] (13)**



Temperatura [K]	153
Escaneo promedio	2
Tiempo de muestreo [s]	0.04096
Amplitud de campo Mod. [T]	0.0003
Campo Frecuencia Mod. [Hz]	100000
Frecuencia de microondas [Hz]	9.434287e+09
Energía de microondas [W]	0.002031
Cosntante de tiempo de recepción [s]	0.01024
Fase de recepción [deg]	0.0
Receptor harmónico	1
[%FS]	0.0