

UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS Y FARMACEUTICAS



“ESTUDIO MAGNÉTICO DE SISTEMAS POLIMETÁLICOS DE METALES DE LA PRIMERA SERIE DE TRANSICIÓN”

**Presentada a la Universidad de Chile para optar al grado de
Doctor en Química.**

Por

WALTER ALBERTO CAÑÓN MANCISIDOR

Directores de Tesis:

Dra. Evgenia Spodine Spiridonova

Dr. Diego Venegas Yazigi

Santiago- CHILE

2013

**UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS**

**INFORME DE APROBACIÓN
RESIDENCIA**

Se informa a la Dirección de Postgrado de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas que la Residencia presentada por el candidato:

WALTER ALBERTO CAÑÓN MANCISIDOR

Ha sido aprobada por la Comisión Informante de Residencia como requisito para optar al Grado de Doctor en Química, en el examen de defensa de Tesis rendido el día.....de de 2012.

Directores de Tesis:

Dra. Evgenia Spodine Spiridonova

Dr. Diego Venegas Yazigi

Comisión de Evaluación de Tesis:

Dr. Jorge Manzur Saffie

Dr. Víctor Manríquez Castro

Dr. Alejandro Toro Labbé

Dr. Juan Manuel Manríquez Mujica

Solo sé que nada se...

Agradecimientos

Es difícil agradecer a todas las personas que me apoyaron en la realización de esta memoria de título, por lo que empezare con mis profesores, familia y amigos.

En primera instancia quiero agradecer a mis profesores tutores Dra. Evgenia Spodine y Dr. Diego Venegas Yazigi, quienes han sido verdaderamente mis padres en el mundo de las ciencias...MUCHAS GRACIAS.

A los profesores del grupo, Verónica Paredes, Jorge Manzur, Andrés Vega, y todos aquellos que me dieron una mano cuando la pedí.

A los académicos integrantes de mi comisión de tesis: Prof. Jorge Manzur, Prof. Victor Manríquez, Prof. Juan Manuel Manríquez y Prof. Alejandro Toro por los aportes hechos a mi trabajo de tesis.

A los Dr. Eugenio Coronado y Dr. Carlos Gómez del Instituto de Ciencia Molecular (ICMol), de la Universidad de Valencia (España), por las invitaciones a realizar pasantías de investigación en su grupo de investigación y por su excelente disposición a ayudarme en temas tanto sintéticos como de interpretación de datos magnéticos. Debo agradecer a la gente del ICMol por recibirme muy cordialmente a ayudarme cuando lo necesite, en especial a Juan Pablo, Guille, Mauri, Efren, Salva, Alex(x2), María, Sam, Mónica, Eva, etc...

También debo agradecer a Marjorie Maldonado, mi compañera, por su total e incondicional apoyo y amor en los momentos que más lo he necesitado.

A mi madre, Luisa, a mi padre, Walter y a mi hermana, Macarena, que sin su confianza, cariño y enseñanzas no sería la persona que soy hoy.

Mis compañeros de laboratorio, Nete, Pato Hermosilla, Pato Cancino, Marlen, Karina, Pablo, Pauli por su amistad y apoyo en todos esos momentos difíciles que hemos y seguiremos pasando en el laboratorio. A compañeros de Doctorado (Fernanda, Benja, etc) y también debo agradecer mucho a mis amigos Andrea y Daniel por haberme recibido en su casa.

Y a todos aquellos que se me pueden haber quedado fuera de estos agradecimientos. Gracias a todos.

Esta investigación fue realizada gracias al otorgamiento de becas y financiamiento de proyectos de investigación nacionales:

- Beca Doctoral CONICYT N° 21080445.
- Beca de Apoyo de Tesis Doctoral CONICYT AT24100006.
- Beca de Terminación de Tesis de CONICYT.
- Proyecto Basal FB0807 (CEDENNA).
- Beca Mecosup UCH0601 de Pasantías Doctorales. Año 2010.
- Programa Becas Chile, Pasantías Doctorales. Año 2011.

PUBLICACIONES

Theoretical description of the magnetic properties of μ_3 -hydroxo bridged trinuclear copper(II) complexes.

W. Cañón-Mancisidor, E. Spodine, V. Paredes-García, D. Venegas-Yazigi. **Journal of Molecular Modeling**. En prensa, 2012. (DOI:10.1007/s00894-012-1696-5)

Structural and Magnetic Characterization of Two Unique Hexanuclear Cu^{II} Complexes: $[\text{Cu}_6(\mu_6\text{O})(\mu_2\text{H}_2\text{O})(\mu_3\text{OCH}_3)_2(\mu_2\text{OCH}_3)_2(3,5\text{-pzMe}_2)_6]$ and $[\text{Cu}_6(\mu_2\text{OH})_6(3,5\text{-pzMe}_2)_6(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{CHCl}_3$.

W. Cañón-Mancisidor, C. Gómez-García, G. Mínguez-Espallargas, E. Coronado, A. Vega, E. Spodine, D. Venegas-Yazigi. Enviado, 2012.

First Single Ionic-Chain Magnet, based on trinuclear oxo centred Fe^{III} systems and tetrahalogenoferrates.

W. Cañón-Mancisidor, P. Hermosilla-Ibáñez, A. Vega, V. Paredes-García, E. Le Fur, C. Gómez-García, G. Mínguez-Espallargas, E. Coronado, E. Spodine, D. Venegas-Yazigi, En Redacción.

Theoretical magnetic study of a ionic chain, formed by a iron basic carboxilate and an iron(III) tetrahalogenate.

W. Cañón-Mancisidor, D. Venegas-Yazigi, E. Spodine. En Redacción.

PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS

Presentaciones Orales

“Predicting Exchange Coupling Constants of Trinuclear Iron (III) and Copper (II) Systems using DFT Calculations”.

W. Cañón-Mancisidor, D. Venegas-Yazigi, E. Spodine.

Presentación Oral.

IV European School on Molecular Nanoscience. Octubre 2011, Peñíscola, España.

Presentaciones Posters

1.- **XXVIII Jornadas Chilenas de Química.** Noviembre 2009, Chillan, Chile.

“Síntesis y Caracterización Estructural de un Nuevo Trímero oxo Centrado de Hierro(III)”.

W. Cañón-Mancisidor, P. Hermosilla, D. Venegas-Yazigi, E. Spodine, A. Vega, F. Caruso, J. Costamagna, V. Paredes.

2.- **II Escuela de Magnetismo para Estudiantes Universitarios,** Universidad de Santiago de Chile (USACH). Agosto 2010, Santiago, Chile.

“Caracterización Magnética de $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3][\text{FeCl}_4]$ ”.

W. Cañón-Mancisidor, P. Hermosilla, D. Venegas-Yazigi, E. Spodine, V. Paredes-García, A. Vega, E. Le Fur.

3.- **XII International Conference on Molecule based Magnets.** Octubre 2010, Beijing, China.

“Magnetic Properties of $\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3[\text{FeCl}_4]$ ”.

W. Cañón-Mancisidor, D. Venegas-Yazigi, P. Hermosilla-Ibáñez, A. Vega, V. Paredes-García, E. Le Fur, E. Spodine.

4.- **XIII Encuentro de Química Inorgánica.** Enero 2011, Temuco, Chile.

“Estudio Teórico de las Propiedades Magnéticas en Trímeros de Cu(II)”.

W. Cañón-Mancisidor, D. Venegas-Yazigi, V. Paredes-García, E. Spodine, D. Aravena.

5.- Tercer Workshop Chile-México sobre Magnetismo, Nanociencias y sus Aplicaciones. Marzo 2011, Los Andes, Chile.

“Estudio Magnético de Sistemas Trinucleares”.

W. Cañón-Mancisidor, D. Venegas-Yazigi, E. Spodine, D. Aravena, C. Gómez-García, E. Coronado.

6.- XXIII Chugaev International Conference on coordination Chemistry. Junio 2011, Suzdal, Rusia.

“Magnetic Properties of Oxo- and Hydroxo- Centred Trinuclear Iron and Copper Complexes”.

W. Cañón-Mancisidor, D. Venegas-Yazigi, P. Hermosilla-Ibañez, A. Vega, V. Paredes-García, E. Spodine.

7.- Simposio Latinoamericano de Química de Coordinación y Organometálica. Julio 2011, La Serena, Chile.

“Estudio Magnético, Estructural y Teórico de Sistemas Trinucleares de Fe^{III}.”

W. Cañón-Mancisidor, D. Venegas-Yazigi, E. Spodine, C. Gómez-García, E. Coronado.

8.- Summer Talks in Santiago III: Recent Developments in Quantum Chemistry. Enero 2012, Santiago, Chile.

“Magnetic Properties of trinuclear oxo centered Fe^{III} system using Density Functional Theory”.

W. Cañón-Mancisidor, D. Venegas-Yazigi, E. Spodine.

8.- 40° International Conference on Coordination Chemistry. Septiembre 2012, Valencia, España.

“Hexanuclear Cu^{II} Complex: Structure and Magnetic Properties”.

W. Cañón-Mancisidor, D. Venegas-Yazigi, E. Spodine, C. Gómez-García, G. Mínguez-Espallargas, E. Coronado

9.- VIII Workshop in Computational Chemistry and Molecular Spectroscopy. Octubre 2012, Punta Tralca, Chile.

“Theoretical Calculation of the Magnetic Exchange Constant in Polynuclear Systems using Diamagnetic Substitutions”.

W. Cañón-Mancisidor, V. Paredes, E. Spodine, D. Venegas-Yazigi.

10.- **XIV Encuentro de Química Inorgánica**. Noviembre 2012, Olmué, Chile.

“Magnetic Characterization of Highly Symmetric oxo Centered Fe^{III} Systems”.

W. Cañón-Mancisidor, C. Gómez-García, G. Mínguez-Espallargas, E. Coronado, V. Paredes, D. Venegas-Yazigi, E. Spodine.

Índice

Agradecimientos	i
Publicaciones	iii
Participación en Congresos	iv
Índice	vii
Lista de Figuras	xi
Lista de Tablas	xvi
Resumen	xvii
Abstract	xviii
1. Introducción	1
1.1. Antecedentes	1
1.2. Sistemas Polimetálicos de Metales de la Primera serie de Transición	4
1.3. Sistemas Trinucleares Oxo Centrados de Fe ^{III}	6
1.4. Propiedades Magnéticas en Sistemas Trinucleares	10
1.4.1. Hamiltoniano de Espín	12
1.4.2. Ecuación de van Vleck	13
1.4.3. Ecuación de Brillouin	16
1.4.4. Fenómenos Magnéticos No Isotrópicos	18
1.4.4.1. Frustración de Espín	18
1.4.4.2. Intercambio Antisimétrico	19
1.4.4.3. Anisotropía Magnética	20
1.5. Sistemas Trinucleares Oxo Centrados de Fe ^{III} con Aniones Paramagnéticos	21
1.6. Sistemas Trinucleares Hidroxo Centrados de Cu ^{II}	24
1.7. Sistemas Hexanucleares de Cu ^{II}	28
1.8. Cálculos Teóricos	30
2. Hipótesis	34
3. Objetivo General	35
3.1. Objetivos Específicos	35
4. Técnicas de Caracterización	36
4.1. Espectroscopia Infrarroja FT-IR	36
4.2. Análisis Elemental	36
4.3. Microscopía Electrónica de Barrido y Energía Dispersiva de Rayos X (SEM-EDXS)	36
4.4. Análisis Termogravimétrico TGA	36
4.5. Espectrometría de Masas	37
4.6. Difracción de Rayos-X de Monocristal	37
4.7. Difracción de Rayos-X en Polvo Microcristalino.	37
4.8. Medidas Magnéticas	38

4.9. Detalles Computacionales	39
5. Desarrollo Experimental	40
5.1. Síntesis Solvotermal	40
5.1.1. Síntesis de los Compuestos de Fe ^{III}	40
5.2. Síntesis Tradicional	43
5.2.1. Síntesis de Compuesto Trinuclear de Cu ^{II}	43
5.2.2. Síntesis de Compuestos Hexanucleares de Cu ^{II}	43
6. Resultados y Discusión	45
6.1. Sistemas Trinucleares Oxo Centrados de Fe ^{III}	45
6.1.1. Síntesis	45
6.1.2. Espectroscopia Infrarroja	47
6.1.3. Caracterización Estructural	49
6.1.3.1. [Fe ₃ O(CH ₃ CO ₂) ₆ (CH ₃ CONH ₂) ₃][FeCl ₄] (1)	49
6.1.3.2. [Fe ₃ O(CH ₃ CO ₂) ₆ (CH ₃ CONH ₂) ₃][FeBr ₄] (2)	51
6.1.3.3. [Fe ₃ O(CH ₃ CO ₂) ₆ (CH ₃ CONH ₂) ₃][BF ₄ ·0.5 CH ₃ CONH ₂ ·0.5 H ₂ O] (3)	53
6.1.3.4.	
[Fe ₃ O(CH ₃ CO ₂) ₆ (CH ₃ CONH ₂) ₃][GaCl ₄]·[Fe ₂ GaO(CH ₃ CO ₂) ₆ (CH ₃ CONH ₂) ₃][FeCl ₄] (4)	55
6.1.3.5.	
[Fe ₃ O(CH ₃ CO ₂) ₆ (CH ₃ CONH ₂) ₂ (H ₂ O)][CH ₃ CO ₂]· [Fe ₃ O(CH ₃ CO ₂) ₆ (CH ₃ CONH ₂) ₁ (H ₂ O) ₂][CH ₃ CO ₂]·CH ₃ CONH ₂ (5)	58
6.1.3.6.	
[Fe ₃ O(CH ₃ CO ₂) ₆ (CH ₃ CONH ₂) ₃][FeCl ₄]·[Cr ₃ O(CH ₃ CO ₂) ₆ (CH ₃ CONH ₂) ₃][CrCl ₄]· [Fe ₂ CrO(CH ₃ CO ₂) ₆ (CH ₃ CONH ₂) ₃][CrCl ₄]·[Fe ₁ Cr ₂ O(CH ₃ CO ₂) ₆ (CH ₃ CONH ₂) ₃][FeCl ₄] (6)	60
6.1.3.7. [Fe ₃ O((CH ₃) ₃ H ₃ CO ₂) ₆ ((CH ₃) ₃ H ₃ CONH ₂) ₃][FeCl ₄] (7)	62
6.1.3.8. Relación entre Volumen Molecular y Ordenamiento	64
6.1.3.9. Comparación Estructural con otros Sistemas Polimetálicos	65
6.1.4. Propiedades Magnéticas	67
6.1.4.1. Magnetización <i>dc</i> a Temperatura Variable.	67
6.1.4.2. Ajuste de datos magnéticos experimentales	71
6.1.4.3. Caracterización Magnética de Sistemas con Geometría de Triángulo Equilátero para la Unidad Trinuclear de (1), (2) y (4).	72
6.1.4.4. Caracterización Magnética del Sistema con Geometría de Triángulo Escaleno para la Unidad Trinuclear (3)	76
6.1.4.5. Comparación de los Valores de las Constantes de Intercambio Magnéticas Experimentales obtenidas para los Compuestos (1), (2) y (3).	78
6.1.4.6. Medidas Magnéticas <i>dc</i> de Enfriamiento y Calentamiento	80
6.1.4.7. Magnetización <i>dc</i> a campo variable	82

6.1.4.8. Medidas de magnetización <i>ac</i>	87
6.1.5. Cálculos Teóricos de las Constantes de Acoplamiento Magnético utilizando la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT).	98
6.1.5.1. Cálculos teóricos de sistemas trinucleares de Fe ^{III}	98
6.1.5.2. Cálculo de las propiedades magnéticas para sistemas trinucleares de Fe ^{III} informados previamente en la literatura.	103
6.1.5.3. Análisis orbital de las propiedades magnéticas en sistemas trinucleares de Fe ^{III}	105
6.1.5.4. Densidad de espín para sistemas trinucleares de Fe ^{III}	108
6.1.5.5. Cálculos de las propiedades magnéticas realizando sustituciones diamagnéticas en los sistemas trinucleares (1), (2) y (3)	110
6.1.5.6. Cálculo de las propiedades magnéticas para el compuesto (4)	111
6.2. Sistemas trinucleares Hidroxo Centrados de Cu ^{II}	113
6.2.1. Espectroscopia Infrarroja	113
6.2.2. Caracterización Estructural	114
6.2.2.1. [Cu ₃ (μ ₃ OH)(pz) ₃ (pzH) ₃ (BF ₄)](BF ₄) (8)	114
6.2.3. Cálculos de las Constantes de Acoplamiento en Sistemas Trinucleares de Cu ^{II} utilizando la Teoría de Funcionales de la Densidad	116
6.2.3.1 Descripción estructural y resultados de los cálculos de las constantes de acoplamiento magnético para los trímeros de Cu ^{II}	118
6.2.3.1.1. [Cu ₃ (μ ₃ OH)(pz) ₃ (pzH) ₃ (BF ₄)](BF ₄) (8)	118
6.2.3.1.2. [Cu ₃ (μ ₃ -OH)(aat) ₃ (H ₂ O) ₃](NO ₃) ₂ ·H ₂ O (<i>HUKDUM</i>)	118
6.2.3.1.3. [Cu ₃ (μ ₃ -OH)(aaat) ₃ (H ₂ SO ₄)(HSO ₄)(H ₂ O)] (<i>HUKDOG</i>)	119
6.2.3.1.4. [Cu ₃ (μ ₃ -OH)(PhPyCNO) ₃ (tchlphac) ₂] (<i>HOHQUR</i>)	120
6.2.3.1.5. [Cu ₃ (μ ₃ -OH)(PhPyCNO) ₃ (NO ₃) ₂ (CH ₃ OH)] (<i>ILEGEM</i>)	121
6.2.3.1.6. [Cu ₃ (μ ₃ -OH)(pz) ₃ (Hpz) ₃ (ClO ₄) ₂] (<i>QOPJIP</i>)	121
6.2.3.1.7. [Cu ₃ (μ ₃ -OH)(pz) ₃ (Hpz)(Me ₃ CCOO) ₂ (Me ₃ CCOOH) ₂] (<i>DEFSEN</i>)	122
6.2.3.1.8. [Cu ₃ (μ ₃ -OH)(8-amino-4-methyl-5-azaoc-3-en-2-one) ₃][Cu ₃] (<i>RITXUO</i>)	123
6.2.3.2. Análisis de los resultados de los cálculos teóricos	124
6.2.3.3. Análisis orbital de las propiedades magnéticas para sistemas trinucleares de Cu ^{II}	126
6.2.3.4. Densidad de espín para sistemas trinucleares de Cu ^{II}	128
6.3. Sistemas Hexanucleares de Cu ^{II}	131

6.3.1. Espectroscopia Infrarroja	131
6.3.2. Caracterización Estructural	131
6.3.2.1. $[\text{Cu}_6(\mu_6\text{O})(\mu_2\text{H}_2\text{O})(\mu_3\text{OCH}_3)_2(\mu_2\text{OCH}_3)_2(3,5\text{-pzMe}_2)_6]$ (9)	131
6.3.2.2. $[\text{Cu}_6(\mu_2\text{OH})_6(3,5\text{-pzMe}_2)_6(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{CHCl}_3$ (10)	133
6.3.3. Propiedades Magnéticas	135
6.3.3.1. Estudio de la Magnetización <i>dc</i> a temperatura variable y campo variable para $[\text{Cu}_6(\mu_6\text{O})(\mu_2\text{H}_2\text{O})(\mu_3\text{OCH}_3)_2(\mu_2\text{OCH}_3)_2(3,5\text{-pzMe}_2)_6]$ (9)	135
6.3.3.2. Estudio de la Magnetización <i>dc</i> a temperatura variable y campo variable para $[\text{Cu}_6(\mu_2\text{OH})_6(3,5\text{-pzMe}_2)_6(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{CHCl}_3$ (10)	137
6.3.4. Cálculos Teóricos de las propiedades magnéticas de los sistemas hexanucleares de Cu^{II}	139
6.3.4.1. Estudio Teórico de las Propiedades Magnéticas de $[\text{Cu}_6(\mu_6\text{O})(\mu_2\text{H}_2\text{O})(\mu_3\text{OCH}_3)_2(\mu_2\text{OCH}_3)_2(3,5\text{-pzMe}_2)_6]$ (9)	140
6.3.4.2. Estudio Teórico de las Propiedades Magnéticas de $[\text{Cu}_6(\mu_2\text{OH})_6(3,5\text{-pzMe}_2)_6(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{CHCl}_3$ (10)	144
7. Conclusiones	147
8. Referencias	149
9. Anexos	156
9.1 Anexo 1 (Tablas y Figuras)	156
9.2 Anexo 2 (Compuestos Adicionales Sintetizados y Caracterizados)	177
9.3 Anexo 3 (Comparación de la funcional B3LYP versus la funcional CAM-B3LYP y Cálculo del Error de Superposición de Base)	183
9.4 Anexo 4 (Descripción Magnética de $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3][\text{FeCl}_4] \cdot [\text{Cr}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3][\text{CrCl}_4] \cdot [\text{Fe}_2\text{CrO}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3][\text{CrCl}_4] \cdot [\text{Fe}_1\text{Cr}_2\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3][\text{FeCl}_4]$ (6))	185

Lista de Figuras

Figura 1: Estructura de la cadena magnética, $[\text{Co}(2,2'\text{-bitiazolina})(\text{N}_3)_2]_n$ [6]. A la derecha medidas de magnetización a campo variable, mostrando la existencia de histéresis.	2
Figura 2: Estructura y propiedades magnéticas de $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$, (Mn_{12}).	3
Figura 3: Esquema de la utilización de la molécula magnética, $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{OS}(\text{CH}_2)_{15}\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$, para la fabricación de un transistor molecular (spintronics).	4
Figura 4: Esquema de las estrategias de síntesis para la obtención de nuevos materiales.	5
Figura 5: Estructura general de un sistema trinuclear oxo centrado.	7
Figura 6: Distintas formas de coordinación a centros metálicos del ligando acetato para formar sistemas polimetálicos.	7
Figura 7: Estructura monodimensional del sistema trinuclear oxo centrado, $[\text{Me}_3\text{NH}][\text{Fe}_3\text{O}(\text{HCO}_2)_8]_n \cdot \text{DMF}$.	9
Figura 8: Empaquetamiento cristalino de $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_{7.5}]_2$ y medidas magnéticas <i>dc</i> .	10
Figura 9: Esquema que representa la unión entre los centros metálicos paramagnéticos, por medio de un ligando puente, lo que hace posible el fenómeno de superintercambio magnético [28].	11
Figura 10: Gráfica de $\chi_M \cdot T$ (T) de fenómenos magnéticos: paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo.	12
Figura 11: Medidas de susceptibilidad magnética, $\chi_M T$, en función de la temperatura y estructura de $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_2(\text{N}_3)]$.	16
Figura 12: Curvas de magnetización para distintos estados de espín, obtenidas con la ecuación de Brillouin.	17
Figura 13: Esquema que explica el fenómeno de frustración de espín [37].	19
Figura 14: Estructura del complejo mononuclear, $[\text{FeCl}_2(\text{PNP})]$. A la derecha se presentan las propiedades magnéticas de este sistema. (Medidas de susceptibilidad <i>ac</i> a distintas frecuencias).	21
Figura 15: Estructura cristalina de $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{FeCl}_4]$, informada por Shova et al. [43].	22
Figura 16: Estructura cristalina de $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{bdc})_6(\text{DMF})_3][\text{FeCl}_4] \cdot (\text{DMF})_3$, informada por Sudik et al. [44].	23
Figura 17: Estructura cristalina del compuesto $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3][\text{FeBr}_4]$ informada por Amani et al. [47].	24
Figura 18: Estructura de $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{OH})(8\text{-amino-4-metil-5-azaoc-3-en-2-ona})_3][\text{CuI}_3]$.	25
Figura 19: Estructura de $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{OH})(\text{pz})_3(\text{Hpz})_3(\text{ClO}_4)_2]$.	26

Figura 20: Distintas formas de coordinación del ligando pirazolato.	26
Figura 21: Estructura cristalina de $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\text{pz})_3(\text{Hpz})(\text{Me}_3\text{CCOO})_2](\text{Me}_3\text{CCOOH})_2$ (izquierda) y medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura (derecha).	27
Figura 22: Estructura cristalina de $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{OH})(\text{pz})_3(\text{Hpz})_3(\text{ClO}_4)_2]$ (izquierda) y medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura (derecha).	28
Figura 23: Estructura del compuesto hexanuclear de Cu^{II} , $[\text{Cu}_6\text{Cl}(\text{OH})_6(\text{pztr})_6]$, donde pztr = 4-(3,5-dimetilpirazol-1,2,4-triazol).	29
Figura 24: Estructura simplificada del compuesto hexanuclear, $[\text{Cu}_6(\text{PhSiO}_2)_{12}]$, informada por Rentschler et al..	30
Figura 25: Variación de J en función del ángulo Cu-O(R)-Cu (θ) para un sistema dinuclear de Cu^{II} con ligandos puente hidroxilo.	32
Figura 26: Esquema estructural de un sistema “ <i>Butterfly</i> ” del complejo $[\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{bipy})_2]$, donde bipy = 2,2'-bipiridina.	33
Figura 27: Componentes de un reactor Parr: vaso de teflón, camisa, y tapa de acero inoxidable.	37
Figura 28: Patrones de difracción de rayos-X de polvo para el compuesto (9). Línea negra, patrón de difracción calculado del compuesto (9), línea roja, patrón de difracción experimental para polvo microcristalino.	44
Figura 29: Región entre $800 - 450 \text{ cm}^{-1}$, donde se puede observar la vibración asimétrica del grupo M_3O para el compuesto (1), (negro) y el (6), (violeta).	48
Figura 30: Estructura cristalina de $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3][\text{FeCl}_4]$ (1) y empaquetamiento cristalino del sistema, observándose la cadena iónica a lo largo del eje cristalográfico c (izquierda).	50
Figura 31: Interacciones de puente de hidrógeno entre las unidades trinucleares para $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3][\text{FeCl}_4]$ (1).	51
Figura 32: Estructura cristalina de $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3][\text{FeBr}_4]$ (2), y empaquetamiento cristalino del sistema, observándose la cadena iónica a lo largo del eje cristalográfico c (izquierda).	52
Figura 33: Interacciones de puente de hidrógeno entre las unidades trinucleares para $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3][\text{FeBr}_4]$ (2).	53
Figura 34: Estructura cristalina de $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3][\text{BF}_4]$ (3) y disposiciones de los ligandos acetamida.	54
Figura 35: Empaquetamiento cristalino e interacciones de puente de hidrógeno para $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3][\text{BF}_4]$ (3).	55
Figura 36: Estructura y empaquetamiento cristalino de $\{[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3][\text{Fe}_2\text{GaO}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3]\}_x \{[\text{FeCl}_4][\text{GaCl}_4]\}_y$ (4).	57
Figura 37: Interacciones de puente de hidrogeno entre unidades trinucleares para el compuesto (4).	58

Figura 38: Estructura cristalina de $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_1]^+$ y numeración de los centros metálicos y el átomo de oxígeno central.	59
Figura 39: Empaquetamiento cristalino de $\{[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_1][\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_1(\text{H}_2\text{O})_2]\}\{[\text{CH}_3\text{CO}_2]_2\} \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2$ (5).	60
Figura 40: Estructura y empaquetamiento cristalino de $\{[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3][\text{Cr}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3][\text{Fe}_2\text{CrO}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3][\text{Fe}_1\text{Cr}_2\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3]\}_x \{[\text{FeCl}_4][\text{CrCl}_4]\}_y$ (6).	61
Figura 41: Interacciones de puente de hidrógeno entre las unidades trinucleares para $\{[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3][\text{Cr}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3][\text{Fe}_2\text{CrO}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3][\text{Fe}_1\text{Cr}_2\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3]\}_x \{[\text{FeCl}_4][\text{CrCl}_4]\}_y$ (6).	62
Figura 42: Unidades trinucleares catiónicas del compuesto (7), donde se puede observar la numeración de los centros metálicos y el átomo de oxígeno central.	63
Figura 43: Unidad asimétrica de $[\text{Fe}_3\text{O}((\text{CH}_3)_3\text{H}_3\text{CO}_2)_6((\text{CH}_3)_3\text{H}_3\text{CONH}_2)_3][\text{FeCl}_4]$ (7), pudiendo observar las espacias catiónicas, aniónicas y las moléculas de solvatación.	64
Figura 44: Esquema estructural que muestra la orientación en sentido contra-reloj del ligando acetamida para el compuesto (1).	66
Figura 45: Valores experimentales de $\chi T(T)$, obtenidos a un campo magnético de 1kOe. (1) Negro, (2) Rojo, (3) Azul y (4) Verde.	69
Figura 46: Variación de la energía $E(S_0, S_T)$ versus la relación entre las constantes de intercambio magnético, J_{13}/J_{12} , para un sistema con $S_i = 5/2$.	70
Figura 47: Dependencia de $\chi_M T(T)$ de (1) a 1kOe. En rojo, ajuste considerando modelo equilátero (ecuación 20).	74
Figura 48: Dependencia de $\chi_M T(T)$ de (2) a 1 kOe. En rojo, ajuste considerando modelo equilátero (ecuación 20).	74
Figura 49: Dependencia de $\chi_M T(T)$ para $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3]\text{BF}_4$ (3). Línea azul (modelo isósceles); línea roja (modelo escaleno); línea verde (modelo escaleno + G).	77
Figura 50: Dependencia de $\chi_M T(T)$ para $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3][\text{FeCl}_4]$ (1) a 1 kOe y 0.1 kOe. Círculos negros: de 25 a 2 K; círculos rojos: de 2 a 25 K.	81
Figura 51: Dependencia de $\chi_M T(T)$ en régimen <i>enfriamiento</i> y <i>calentamiento</i> para $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3][\text{GaCl}_4] \cdot [\text{Fe}_2\text{GaO}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3][\text{FeCl}_4]$ (4) a 1kOe.	83

Figura 52: Gráfica de $M(H)$ a 2 K para (1), círculos; (2), triángulos; y (3), cuadrados. Línea roja: ecuación de Brillouin, considerando una unidad trinuclear más un monómero paramagnético. Línea verde: ecuación de Brillouin para una unidad trinuclear más un monómero diamagnético, ecuación X.	84
53: Gráfica de $M(H)$ a 2 K para (4), círculos: datos experimentales.	84
Figura 54: Medidas de magnetización dc a 2 y 5 K, para (1) a campo variable entre -50 kOe a 50 kOe.	85
Figura 55: Medidas de magnetización dc a campo variable a 2 y 5 K para (1). Ampliación de la Figura 55; se observa la existencia de una coercitividad de 0,01 kOe.	86
Figura 56: Medidas de magnetización dc a 2 K para (4), a campo variable entre -0,04 kOe a 0,04 kOe.	87
Figura 57: Medidas de susceptibilidad ac en fase respecto a la temperatura a distintos campos para (1).	88
Figura 58: Medidas de susceptibilidad ac fuera de fase respecto a la temperatura a distintos campos para (1).	89
Figura 59: Medidas de susceptibilidad ac en fase respecto al campo dc a distintas temperaturas (1).	90
Figura 60: Medidas de susceptibilidad ac fuera de fase respecto al campo dc a distintas temperaturas para (1).	91
Figura 61: Dependencia de la susceptibilidad ac en fase y fuera de fase con la frecuencia en función de la temperatura, a un campo dc de 3 kOe para (1).	92
Figura 62: Dependencia de la susceptibilidad ac en fase y fuera de fase con la frecuencia en función de la temperatura, a un campo dc de 5 kOe para (1).	93
Figura 63: Arreglo cristalino de los complejos mononucleares, $Mn(5,10,15\text{-tris(pentafluorofenil)corrolin})(MeOH)] \cdot H_2O$. A la derecha se pueden observar las medidas de susceptibilidad ac , a distintas frecuencias.	94
Figura 64: Ajuste de los datos magnéticos ac , utilizando la ley Arrhenius para estimar Δ_r/k_B y τ_0 .	96
Figura 65: Grafica de Cole-Cole para (1) a distintas temperaturas.	97
Figura 66: Estructuras catiónicas Fe_3O utilizadas para el cálculo de la constantes de intercambio magnético, considerando el <i>Arreglo 1</i> .	98
Figura 67: Diferentes modelos espaciales para (1) y (2) considerando a $[FeCl_4^-]$ y $[FeBr_4^-]$ como aniones, para el cálculo de las constantes de intercambio magnético.	99
Figura 68: Dependencia de los valores calculados promedios de J y el cuadrado del solapamiento, S_{ab}^2 .	107
Figura 69: Dependencia de la distancia promedio intermetálica, Fe-Fe, y el cuadrado del solapamiento, S_{ab}^2 .	108

Figura 70: Superficie de densidad de espín para la unidad trinuclear (2), $S=5/2$ (a) y $S=15/2$ (b).	109
Figura 71: Superficie de densidad de espín para la unidad trinuclear de (1), considerando al anión paramagnético y la unidad trinuclear (<i>Arreglo 2</i>).	110
Figura 72: Especies moleculares consideradas para el cálculo de las constantes de acoplamiento magnética para (4). Fe^{III} , Naranja; Ga^{III} , Rosado.	112
Figura 73: Estructura y empaquetamiento cristalino de $[Cu_3(\mu_3OH)(pz)_3(pzH)_3(BF_4)]_2(BF_4)_2$ (8).	115
Figura 74: Estructuras cristalinas de los sistemas trinucleares de Cu^{II} estudiados teóricamente utilizando la aproximación de " <i>Broken-Symmetry</i> ".	117
Figura 75: Correlación de las constantes de acoplamiento promedio calculadas y experimentales.	125
Figura 76: Dependencia de los valores calculados de J y el cuadrado del solapamiento para los sistemas trinucleares de Cu^{II} .	127
Figura 77: Dependencia de los valores calculados de S_{ab}^2 y la distancia del grupo hidroxilo respecto al plano formado por los centros de Cu^{II} .	128
Figura 78: Superficie de densidad de espín para (8), para las configuraciones antiferromagnéticas y la ferromagnética.	129
Figura 79: Superficie de densidad de espín para (8), para las configuraciones antiferromagnéticas y la ferromagnética.	130
Figura 80: Representación de la primera esfera de coordinación para el compuesto (9).	132
Figura 81: Estructura cristalina de $[Cu_6(\mu_6O)(\mu_2O)(\mu_3OCH_3)_2(\mu_2OCH_3)_2(3,5-pzMe_2)_6]$ (9).	133
Figura 82: Estructura y empaquetamiento cristalino del compuesto $[Cu_6(\mu_2OH)_6(3,5-pzMe_2)_6(H_2O)] \cdot CHCl_3$ (10).	134
Figura 83: Ajuste de los datos magnéticos experimentales, $\chi(T)$, para el compuesto (9). Línea roja, ajuste considerando un modelo de triángulo isósceles, J_{T1} , J_{T2} , J_{T3} , y una J entre triángulos a través de del ligando acuo (J_{i1}), y dos J entre triángulos a través del ligando pirazolato (J_{i2}).	137
Figura 84: Dependencia de $\chi_M T(T)$ para $[Cu_6(\mu_2OH)_6(3,5-pzMe_2)_6(H_2O)] \cdot CHCl_3$, Línea roja (modelo hexámero + TIP + Impureza Paramagnética).	139
Figura 85: Comparación de la estructura cristalina original de (9), y la estructura modelo utilizada para el cálculo de la constante de acoplamiento. Colores: Cu^{II} , Verde; Rosado, Zn^{II} .	140
Figura 86: Densidad de espín de las configuraciones ferromagnéticas para calcular J_4 , para la estructura (9).	144
Figura 87: Interacciones magnética a primeros y segundos vecinos que se calcularon para este sistema.	145
Figura 88: Densidad de espín para la configuración antiferromagnética para calcular J_1 .	146

Lista de Tablas

Tabla 1: Comparación de los volúmenes de los cationes y los aniones de los compuestos de Fe ^{III} , y grupos espaciales.	65
Tabla 2: Resumen de los datos magnéticos obtenidos para los sistemas trinucleares (1), (2) y (3). Datos magnéticos informados en la literatura para sistemas [Fe ₃ O(Z) ₆ L ₃]X, donde Z =RCO ₂ y C ₃ N ₂ H ₂ NO ₂ . *ρ corresponde a impureza paramagnética.	80
Tabla 3: Cálculo de las constantes de acoplamiento magnéticas para los sistemas (1), (2) y (3) considerando el <i>Arreglo 1</i> .	100
Tabla 4: Cálculo de las constantes de acoplamiento magnéticas para (1) considerando los cuatro arreglos mencionados.	101
Tabla 5: Cálculo de las constantes de acoplamiento magnéticas para (2) considerando los cuatro arreglos mencionados.	101
Tabla 6: Constantes de intercambio magnético intermolecular para (1) y (2) calculadas utilizando el <i>Arreglo 2 y 3</i> .	102
Tabla 7: Constantes de intercambio magnético intramolecular para (1) considerando un centro diamagnético de distinta carga en la unidad trinuclear.	111
Tabla 8: Constantes de intercambio magnético intramolecular para (1), (2) y (3) considerando un centro diamagnético en la unidad trinuclear.	111
Tabla 9: Distancias intermetálicas entre los centros de cobre y ligandos puente que los unen.	118
Tabla 10: Distancias intermetálicas entre los centros de cobre y ligandos puente que unen a los átomos de Cu ^{II} .	119
Tabla 11: Distancias intermetálicas entre los centros de cobre y ligandos puente que unen a los átomos de Cu ^{II} .	120
Tabla 12: Distancias intermetálicas entre los centros de cobre y ligandos puente que unen a los centros de Cu ^{II} .	120
Tabla 13: Distancias intermetálicas entre los centros de cobre y ligandos puente que unen a los centros metálicos.	121
Tabla 14: Distancias intermetálicas entre los centros de cobre y ligandos puente que unen a los centros de Cu ^{II} .	122
Tabla 15: Distancias intermetálicas entre los centros de cobre y ligandos puente que unen a los centros de Cu ^{II} .	123
Tabla 16: Distancias intermetálicas entre los centros de cobre y ligandos puente que unen a los centros de Cu ^{II} .	123
Tabla 17: Valores promedio de las constantes de intercambio magnéticas y valor del desplazamiento del átomo de oxígeno del grupo hidoxo en relación al plano de los tres centros de cobre(II).	126
Tabla 18: Resumen de las interacciones magnéticas definidas para (9).	142

Resumen

En este trabajo de tesis se abordó la síntesis, caracterización estructural y el estudio magnético de nuevos y novedosos sistemas polinucleares de cero dimensionalidad. Estos complejos polinucleares fueron obtenidos por síntesis tradicional y síntesis solvotermal. El estudio magnético de estos compuestos se realizó por medio de técnicas experimentales y teóricas.

Siete nuevos compuestos trinucleares oxo centrados de Fe^{III} fueron obtenidos por síntesis solvotermal los cuales fueron caracterizados estructuralmente, siendo estos compuestos; [Fe₃O(CH₃CO₂)₆(CH₃CONH₂)₃][FeCl₄] **(1)**, [Fe₃O(CH₃CO₂)₆(CH₃CONH₂)₃][FeBr₄] **(2)**, [Fe₃O(CH₃CO₂)₆(CH₃CONH₂)₃][BF₄] · 0.5 CH₃CONH₂ · 0.5 H₂O **(3)**, [Fe₃O(CH₃CO₂)₆(CH₃CONH₂)₃][GaCl₄] · [Fe₂GaO(CH₃CO₂)₆(CH₃CONH₂)₃][FeCl₄] **(4)**, [Fe₃O(CH₃CO₂)₆(CH₃CONH₂)₂(H₂O)₁][CH₃CO₂] · [Fe₃O(CH₃CO₂)₆(CH₃CONH₂)₁(H₂O)₂][CH₃CO₂] · CH₃CONH₂ **(5)**, [Fe₃O(CH₃CO₂)₆(CH₃CONH₂)₃][FeCl₄] · [Cr₃O(CH₃CO₂)₆(CH₃CONH₂)₃][CrCl₄] [Fe₂CrO(CH₃CO₂)₆(CH₃CONH₂)₃][CrCl₄] · [FeCr₂O(CH₃CO₂)₆(CH₃CONH₂)₃][FeCl₄] **(6)**, [Fe₃O(C(CH₃)₃CO₂)₆(C(CH₃)₃CONH₂)₃][FeCl₄] **(7)**.

Los compuestos **(1)**, **(2)**, **(3)**, **(4)** presentan un comportamiento antiferromagnético global. Las medidas de magnetización *dc* y *ac*, demuestran que existe un orden magnético para **(1)** y **(2)**. Las medidas magnéticas *ac* en función de la frecuencia, confirman que **(1)** presenta un comportamiento magnético del tipo “*Single Chain Magnet*”. Los compuestos **(1)** – **(3)** fueron estudiados teóricamente, y confirman que las interacciones intramoleculares son antiferromagnéticas.

Además, en esta tesis se presenta la estructura de un nuevo compuesto trinuclear hidroxido centrado de Cu^{II} de fórmula, [Cu₃(μ₃OH)(pz)₃(pzH)₃(BF₄)](BF₄) **(8)**. El estudio teórico de las propiedades magnéticas de una serie de compuestos trinucleares de Cu^{II} cuyas estructuras y propiedades magnéticas experimentales han sido informados en la literatura ([Cu₃(μ₃OH)(aat)₃(H₂O)₃](NO₃)₂; [Cu₃(μ₃OH)(aaat)₃(H₂SO₄)(HSO₄)(H₂O)]; [Cu₃(μ₃OH)(PhPyCNO)₃(tchlphac)₂]; [Cu₃(μ₃OH)(PhPyCNO)₃(NO₃)₂(CH₃OH)]; [Cu₃(μ₃OH)(pz)₃(Hpz)₃(ClO₄)₂]; [Cu₃(μ₃OH)(pz)₃(Hpz)(Me₃CCOO)₂]; [Cu₃(μ₃OH)(8-amino-4-metil-5-azaoc-3-en-2-ona)₃][CuI₃]) demuestra que el ligando μ₃OH, junto con los ligandos orgánicos puente, contribuyen al fenómeno magnético total del sistema.

También se informa la síntesis, caracterización estructural y magnética de dos compuestos hexanucleares de Cu^{II}, [Cu₆(μ₆OH)(μ₂OH)(μ₃OCH₃)₂(μ₂OCH₃)₂(3,5-pzMe₂)₆] **(9)**, [Cu₆(μ₂OH)₆(3,5-pzMe₂)₆(CH₃CN)] · CHCl₃ **(10)**. El compuesto **(9)**, es el primer complejo de Cu^{II} que presenta un ligando puente μ₆OH⁻, y el compuesto **(10)** es el primer compuesto tipo “rueda” que tiene una molécula neutra (CH₃CN) en el centro. Ambos sistemas presentan un comportamiento antiferromagnético. El estudio teórico de las propiedades magnéticas permitió analizar interacciones magnéticas que por métodos experimentales no podrían ser estimadas.

Abstract

This doctoral thesis describes with the synthesis, structural and magnetic characterization of new and novel polynuclear systems of zero dimensionality. These complexes were obtained by traditional and solvothermal synthesis. The magnetic studies of these compounds were done by experimental and theoretical methods.

Seven new trinuclear oxo centred Fe^{III} systems were obtained by solvothermal synthesis. All these compounds were structurally characterized; [Fe₃O(CH₃CO₂)₆(CH₃CONH₂)₃][FeCl₄] **(1)**, [Fe₃O(CH₃CO₂)₆(CH₃CONH₂)₃][FeBr₄] **(2)**, [Fe₃O(CH₃CO₂)₆(CH₃CONH₂)₃][BF₄] · 0.5 CH₃CONH₂ · 0.5 H₂O **(3)**, [Fe₃O(CH₃CO₂)₆(CH₃CONH₂)₃][GaCl₄] · [Fe₂GaO(CH₃CO₂)₆(CH₃CONH₂)₃][FeCl₄] **(4)**, [Fe₃O(CH₃CO₂)₆(CH₃CONH₂)₂(H₂O)₁][CH₃CO₂] · [Fe₃O(CH₃CO₂)₆(CH₃CONH₂)₁(H₂O)₂][CH₃CO₂] · CH₃CONH₂ **(5)**, [Fe₃O(CH₃CO₂)₆(CH₃CONH₂)₃][FeCl₄] · [Cr₃O(CH₃CO₂)₆(CH₃CONH₂)₃][CrCl₄] [Fe₂CrO(CH₃CO₂)₆(CH₃CONH₂)₃][CrCl₄] · [FeCr₂O(CH₃CO₂)₆(CH₃CONH₂)₃][FeCl₄] **(6)**, [Fe₃O(C(CH₃)₃CO₂)₆(C(CH₃)₃CONH₂)₃][FeCl₄] **(7)**.

Compounds **(1)**, **(2)**, **(3)** and **(4)**, present a global antiferromagnetic behaviour. The *dc* and *ac* magnetic measurements show that for **(1)** and **(2)** some kind of magnetic ordering exists. A dependency of the *ac* magnetic data with the frequency is present indicating that the system behaves as a Single Chain Magnet. Theoretical calculations of the magnetic properties of **(1)** – **(3)** confirm that the intramolecular interactions are antiferromagnetic.

A new trinuclear hydroxo-centred Cu^{II} complex was synthesized and structurally characterized, [Cu₃(μ₃OH)(pz)₃(pzH)₃(BF₄)](BF₄) **(8)**. The theoretical study of the magnetic properties of a series of previously reported trinuclear hydroxo-centered Cu^{II} systems ([Cu₃(μ₃OH)(aat)₃(H₂O)₃](NO₃)₂; [Cu₃(μ₃OH)(aaat)₃(H₂SO₄)(HSO₄)(H₂O)]; [Cu₃(μ₃OH)(PhPyCNO)₃(tchlphac)₂]; [Cu₃(μ₃OH)(PhPyCNO)₃(NO₃)₂(CH₃OH)]; [Cu₃(μ₃OH)(pz)₃(Hpz)₃(ClO₄)₂]; [Cu₃(μ₃OH)(pz)₃(Hpz)(Me₃CCOO)₂], [Cu₃(μ₃OH)(8-amino-4-metil-5-azaoct-3-en-2-ona)₃][CuI₃]), reveals that the μ₃OH ligand, together with the bridging ligands, contributes to the magnetic phenomena of the system.

Two new hexanuclear Cu^{II} complexes have been synthesized, and structurally and magnetically characterized, [Cu₆(μ₆O)(μ₂H₂O)(μ₃OCH₃)₂(μ₂OCH₃)₂(3,5-pzMe₂)₆] (9) and [Cu₆(μ₂OH)₆(3,5-pzMe₂)₆(H₂O)] · CHCl₃ (10). Compound (9) is the first Cu^{II} complex which presents a μ₆-O²⁻ ligand, and (10) is the first hexanuclear wheel-like Cu^{II} complex that presents a neutral molecule in the centre (H₂O). The magnetic properties of these systems show that both systems present an antiferromagnetic behavior. The theoretical calculations of these systems allowed the evaluation of the magnetic exchange pathways that cannot be studied experimentally.

1. Introducción

1.1. Antecedentes

El estudio de fenómenos magnéticos de compuestos inorgánicos con aplicación como nuevos materiales, ha presentado un gran desarrollo en los últimos años. Es posible diferenciar dos grandes áreas dentro de los materiales inorgánicos, los sistemas moleculares y los sistemas extendidos, ambos polimetálicos ^[1-2].

Los compuestos extendidos pueden ser racionalizados como sistemas de alta dimensionalidad (1D, 2D y 3D) basados en unidades moleculares básicas, unidos a través de enlaces covalentes por moléculas inorgánicas u orgánicas. Como las propiedades de un material dependen fundamentalmente de su estructura, el control de la misma nos permitirá manipular y modular sus propiedades. Siguiendo esta estrategia, se han logrado diseñar de forma deliberada materiales moleculares que presentan interesantes propiedades, como por ejemplo, magnéticas, electrónicas, por mencionar algunas ^[3-4].

Dentro de estos compuestos, a modo de ejemplo, se puede aludir a los “*Single Chain Magnets, SCM*”, que son sistemas magnéticos unidimensionales formados por centros metálicos unidos por ligandos puentes de tipo orgánico o inorgánico. Estos sistemas actualmente están siendo estudiados debido a sus interesantes propiedades magnéticas, ya que presentan una lenta relajación magnética, causada por la anisotropía magnética uniaxial que posee la cadena, y a la no existencia de interacciones intermoleculares entre cadenas ^[2,5]. Ver Figura 1.

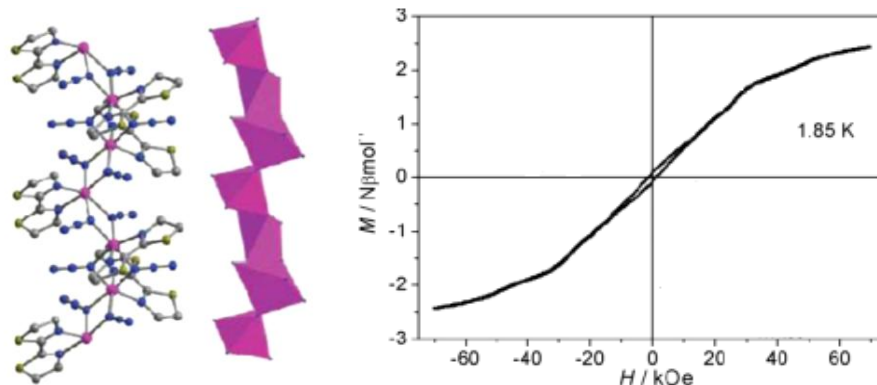


Figura 1: Estructura de la cadena magnética, $[\text{Co}(2,2'\text{-bitiazolina})(\text{N}_3)_2]_n$ [6]. A la derecha medidas de magnetización a campo variable, mostrando la existencia de histéresis.

Los sistemas moleculares (0D), al igual que los sistemas extendidos, utilizan y aprovechan las características de átomos y moléculas para la fabricación de materiales con interesantes propiedades. Dentro de las características más interesantes de estos compuestos, las propiedades magnéticas son las que atraen mayor interés por su posible aplicación tecnológica, tanto en el almacenamiento de información a escala molecular, como la miniaturización y los llamados “computadores cuánticos”. Estos sistemas son denominados “*Single Molecule Magnets, SMM*”. Los materiales que presentan características de *SMM*, poseen una serie de propiedades y éstas son elevado valor de espín, y de anisotropía magnética; observándose histéresis magnética en las medidas de magnetización [7-8].

Desde que se informó el primer magneto molecular basado en un clúster de 12 átomos de manganeso, $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Figura 2), se han informados varios sistemas con propiedades de magneto molecular, los cuales incluyen complejos con núcleos magnéticos constituidos por Fe_8 , Fe_{19} , Ni_{12} , Mn_4 , por mencionar algunos [8-10].

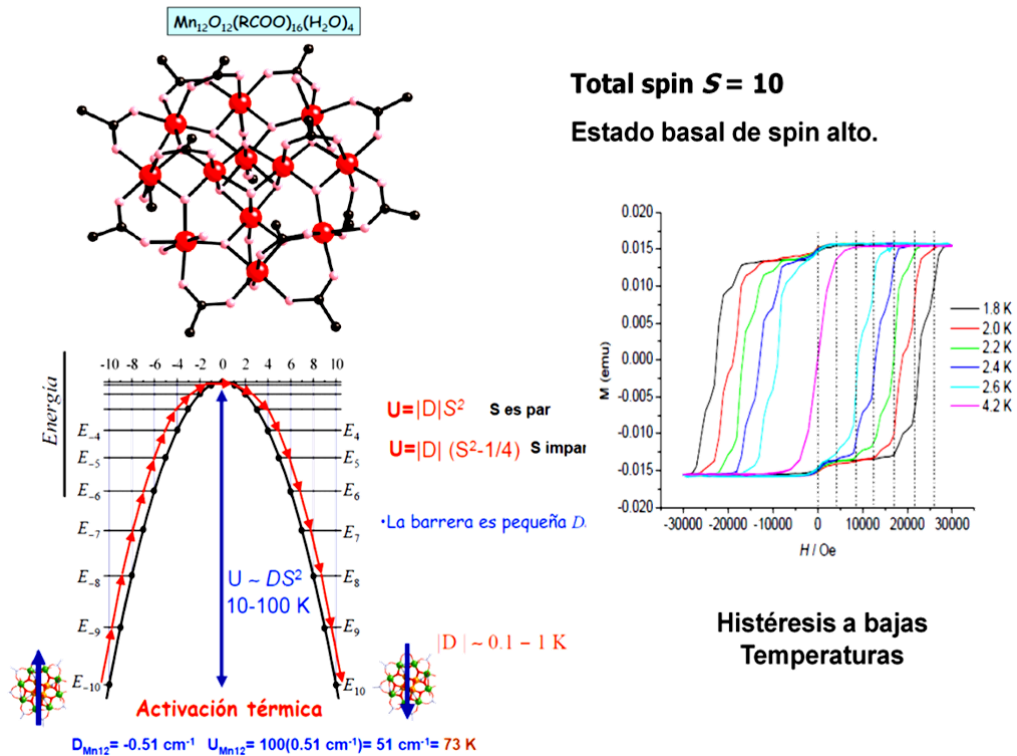


Figura 2: Estructura y propiedades magnéticas de $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$, (Mn_{12}).

Estos materiales podrían en un futuro eventualmente reemplazar el uso de semiconductores en el área de computadores con materiales moleculares con propiedades magnéticas “*spintronics*”^[11]. Esta área de investigación ha permitido la creación de transistores moleculares^[12] (Figura 3). Las ventajas de los sistemas moleculares respecto a los magnetos convencionales son el aislamiento eléctrico, baja densidad, transparencia, y fabricación a bajas temperaturas, entre otras.

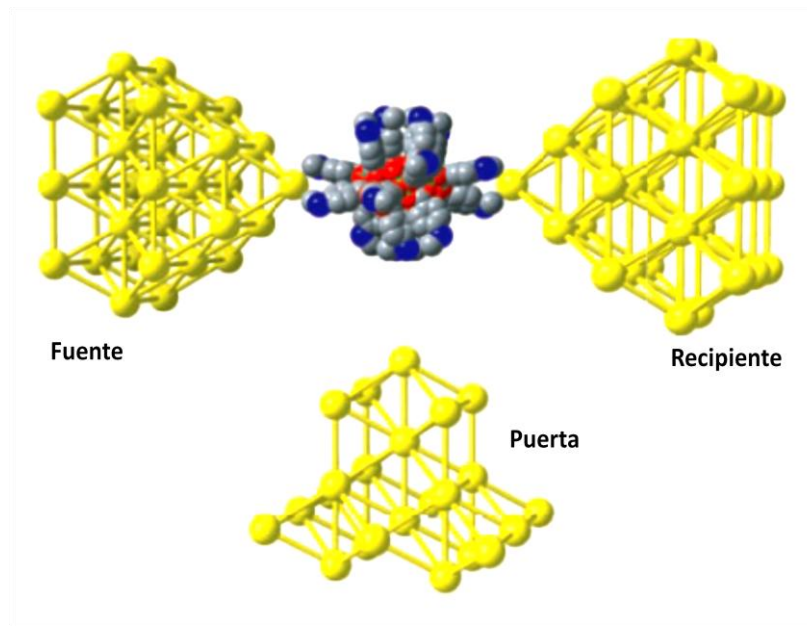


Figura 3: Esquema de la utilización de la molécula magnética, $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{OS}(\text{CH}_2)_{15}\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$, para la fabricación de un transistor molecular (*spintronics*).

1.2. Sistemas Polimetálicos de Metales de la Primera serie de Transición

El diseño y síntesis de moléculas de alta nuclearidad con propiedades magnéticas se ha transformado en uno de los temas más estudiados del magnetismo molecular. Dentro de este ámbito existen dos maneras de crear sistemas magnéticos, el “*bottom-up*” y el “*top-down*”. La estrategia del “*bottom-up*” es la técnica que utilizan los químicos y se basa en la utilización de moléculas y átomos para la creación de nuevos materiales. Figura 4.

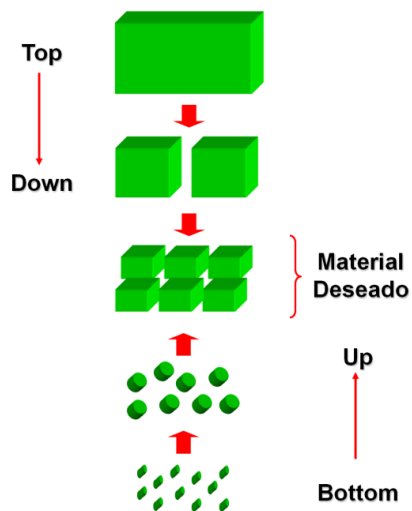


Figura 4: Esquema de las estrategias de síntesis para la obtención de nuevos materiales.

Al utilizar la estrategia del “*bottom-up*” para crear nuevos materiales se aprovechan las características de los iones metálicos paramagnéticos, los cuales pueden estar unidos entre sí por ligandos puentes los cuales dan origen a fenómenos cooperativos entre dichos centros. Asimismo, para la síntesis de sistemas de alta nuclearidad o polimetálicos se han publicado numerosos trabajos que utilizan diferentes métodos sintéticos con el fin de obtener compuestos con el mayor número de centros metálicos posibles ^[13-14].

Para la obtención de clusters polimetálicos existen varias técnicas sintéticas como la síntesis tradicional, que utiliza condiciones de temperatura y presión ambientales para la creación de sistemas de alta nuclearidad ^[15-16]. Por otro lado, existen síntesis que utilizan condiciones de alta presión como la síntesis hidrotermal/solvotermal. La síntesis solvotermal se realiza en un reactor cerrado, el cual al ser sometido a temperaturas por sobre el punto de ebullición del solvente, permite generar en el sistema presiones por sobre la atmosférica, logrando obtener compuestos que por síntesis tradicional no se logran preparar ^[17-18].

También, es posible utilizar las características de los centros metálicos para la obtención de compuestos polinucleares. Los distintos arreglos estructurales que

pueden adquirir los compuestos de coordinación dependen de la capacidad que tienen los centros metálicos de presentar distintas geometrías, y a su vez de poder enlazar a distintos tipos de ligandos, que en su mayoría corresponden a moléculas orgánicas. Además, es posible ocupar las características de los ligandos orgánicos para la obtención de sistemas polinucleares, ya que dependiendo de las características del ligando que se utiliza se puede variar la dimensionalidad del compuesto polimetálico, o inclusive modificar los estados de espín del ión paramagnético, cambiando el estado base de espín al variar la temperatura, fenómeno conocido como “*spin crossover*”. Se puede mencionar como ejemplo el caso del compuesto $[\text{Fe}(4,4\text{-bipiridina})\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[19] que es un compuesto 3D, y que además manifiesta el fenómeno de “*spin crossover*” entre los 20 y los 40 °C.

De los numerosos sistemas polimetálicos que existen en la literatura, nos centraremos en los sistemas trinucleares oxo centrados de Fe^{III} , en los sistemas trinucleares hidroxilo centrados de Cu^{II} y en sistemas hexanucleares de Cu^{II} , ya que están relacionados con el tema de esta tesis.

1.3. Sistemas Trinucleares Oxo Centrados de Fe^{III}

Los compuestos trinucleares oxo centrados de fórmula general, $[\text{M}_3\text{O}(\text{RCO}_2)_6\text{L}_3]$ ($\text{M} = \text{V}^{\text{III}}, \text{Cr}^{\text{III}}, \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Mn}^{\text{III}}, \text{Fe}^{\text{II}}$ y/o Fe^{III} ; $\text{L} = \text{H}_2\text{O}, \text{CH}_3\text{COO}^-, \text{CH}_3\text{OH}$, por mencionar algunos, y $\text{X} = \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-, \text{ClO}_4^-$) han sido estudiado durante mucho tiempo, debido a sus interesantes propiedades que van desde las electroquímicas hasta las magnéticas ^[20]. También se han utilizado estas moléculas como precursores para la obtención de sistemas moleculares de mayor nuclearidad ^[21]. Figura 5.

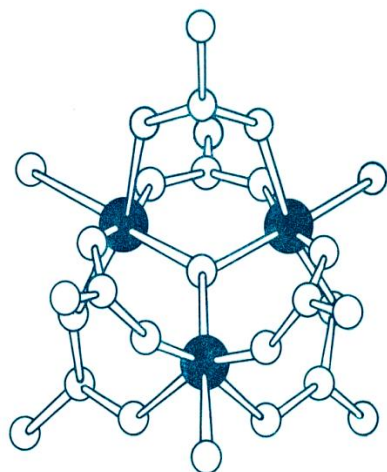


Figura 5: Estructura general de un sistema trinuclear oxo centrado.

Los ligandos que mantienen unidos los centros metálicos en estos compuestos son los ligandos oxo y el anión acetato. El anión acetato puede actuar como ligando monodentado, como quelato o como ligando puente. Otra característica que tiene este ligando es que dependiendo del modo de coordinación (*syn* o *anti*) se consigue variar la topología de los compuestos que presentan este tipo de ligandos. Figura 6. En el caso de los sistemas trinucleares oxo centrados el acetato es un ligando puente que coordina de manera *syn-syn* a los centros metálicos.

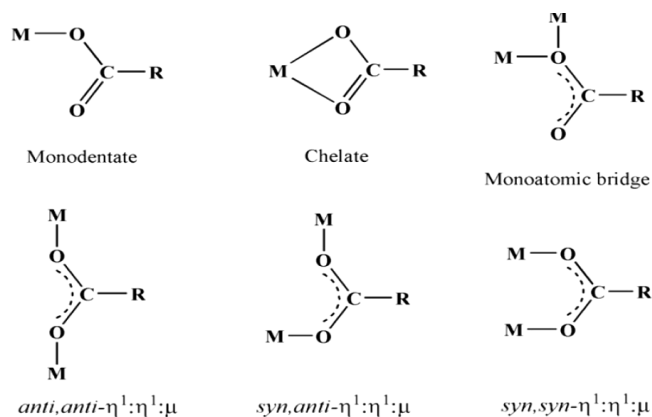


Figura 6: Distintas formas de coordinación a centros metálicos del ligando acetato para formar sistemas polimetálicos.

Dentro de la familia de compuestos, $[M_3O(CH_3CO_2)_6L_3]X$, es posible referirse a la existencia de distintos sistemas con diferentes metales de transición tales como V^{III} , Cr^{III} , Mn^{III} y Fe^{III} . Se puede mencionar el sistema de V^{III} , $[V_3O(CH_3CH_2CO_2)_6(4\text{-metilpiridina})_3](ClO_4)$, informado por Castro et al.^[22] en el cual la unidad trinuclear forma un triángulo isósceles y presenta un comportamiento antiferromagnético global. Se puede aludir también al sistema de Cr^{III} , $[Cr_3O(C_6H_5CO_2)_6(CH_3OH)_3](NO_3) \cdot 2CH_3OH$, el cual fue sintetizado y estudiado por Vlachos et al.^[23], donde las distancias entre los tres centros de Cr son distintas, pudiendo en este caso describirse como un triángulo escaleno. El análisis de las propiedades magnéticas se realizó asumiendo un modelo equilátero, obteniendo un valor de la constante de acoplamiento negativo, indicando que en el sistema existen interacciones antiferromagnéticas. También se puede citar un compuesto trinuclear oxo centrado de Mn^{III} , $[Mn_3O(CH_3CO_2)_6(\text{piridina})_3](ClO_4)$ estudiado por Vincent et al.^[24], el cual presenta un comportamiento de tipo antiferromagnético.

En esta familia de compuestos $[M_3O(CH_3CO_2)_6L_3]X$, los más estudiados son los sistemas trinucleares oxo centrados de Fe. En general, estos sistemas son moleculares (0D) pero Albores et al.^[25], estudiaron estructuralmente un sistema unidimensional de unidades trinucleares, $[Fe_3O(Me_3CCO_2)_6(H_2O)(1,5\text{-dicianoamina})]_n$, donde la molécula de dicianoamina es el ligando puente que une las unidades trinucleares. Yutkin et al.^[26], informó un sistema unidimensional formado por ligando formiato, siendo estas mismas moléculas las que unen los arreglos trinucleares, $[Me_3NH][Fe_3O(HCO_2)_8]_n \cdot DMF$, Figura 7.

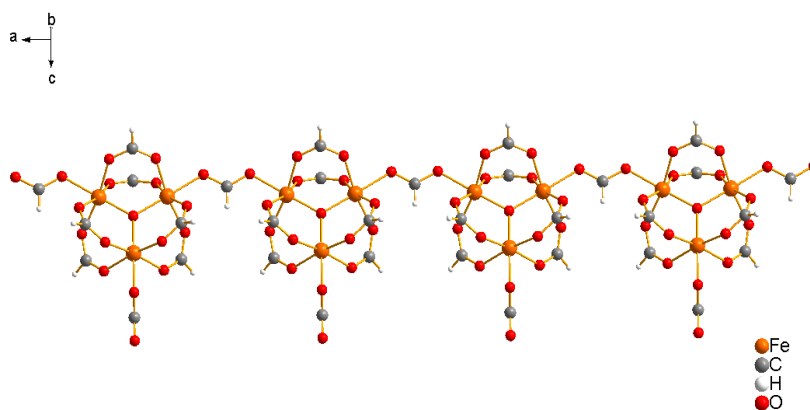


Figura 7: Estructura unidimensional del sistema trinuclear oxo centrado, $[\text{Me}_3\text{NH}][\text{Fe}_3\text{O}(\text{HCO}_2)_8]_n \cdot \text{DMF}$.

Por otro parte, Zheng et al. ^[27] logró sintetizar un compuesto extendido basado en unidades trinucleares oxo centradas de Fe^{III} de fórmula $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_{7.5}]_\infty$. Este sistema es un material tipo zeolita, y en los poros hexagonales que se forman existe una unidad molecular que corresponde a la especie catiónica $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$. Las propiedades magnéticas de este sistema son bastante diferentes a las de los sistemas moleculares de dimensionalidad cero, ya que por ejemplo los valores de las medidas de “Zero Field Cooling” and “Field Cooling” son distintas, propiedad que en los sistemas moleculares no se observa en las medidas magnéticas. Las medidas de magnetización en función del campo magnético muestran la existencia del fenómeno de histéresis, fenómeno no observado en los compuestos trinucleares oxo centrado de Fe^{III} de dimensionalidad cero. Figura 8.

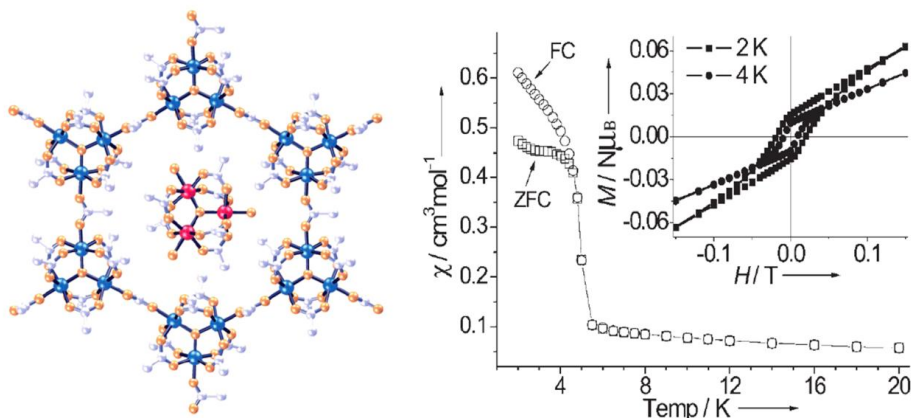


Figura 8: Empaquetamiento cristalino de $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_{7.5}]_2$ y medidas magnéticas *dc*.

En relación a los sistemas moleculares (0D), la base de datos de Cambridge, informa 127 estructuras diferentes que presentan la unidad Fe_3O . Dentro de estas estructuras, 98 corresponden a complejos trinucleares oxo centrados de Fe^{III} con acetatos como ligandos puentes (El resto de las estructuras corresponden a unidades Fe_3O , que poseen ligandos orgánicos distintos al acetato). Estos sistemas presentan como contraaniones en la mayoría de los casos ClO_4^- , NO_3^- y Cl^- . Es posible mencionar además que la mayoría de las estructuras forman triángulos isósceles o escalenos, y en una menor proporción arreglos equiláteros. Es muy importante poder definir claramente que arreglo estructural presentan estos sistemas triangulares, ya que la elección de un modelo magnético incorrecto lleva a una interpretación incorrecta de los datos magnéticos experimentales

1.4. Propiedades Magnéticas en Sistemas Trinucleares

Los sistemas trinucleares oxo centrados presentan fenómenos magnéticos cooperativos de superintercambio, del tipo antiferromagnético. El fenómeno de superintercambio se manifiesta por la existencia de interacciones entre los momentos de espín (μ_e) de los electrones desapareados, que existen en los centros paramagnéticos, los cuales se encuentran unidos entre sí a través de un ligando puente que es diamagnético. Figura 9.



Figura 9: Esquema que representa la unión entre los centros metálicos paramagnéticos, por medio de un ligando puente, lo que hace posible el fenómeno de superintercambio magnético. ^[28].

El estudio de las propiedades magnéticas de un determinado sistema se realiza utilizando la magnitud de la susceptibilidad magnética molar, siendo esta una propiedad que da cuenta de la respuesta o grado de magnetización de un material frente a la aplicación de un campo magnético externo, ecuación 1:

$$\chi_M = M / H_0 \quad (1)$$

El valor de la susceptibilidad magnética (χ_M) puede ser positivo si la magnetización de la muestra refuerza el campo magnético externo que se aplica al sistema, o negativo si se opone al campo magnético. La χ_M es un reflejo de lo que le ocurre a los centros paramagnéticos al ser sometidos a la presencia de un campo magnético externo, el cual alinea los momentos magnéticos de los electrones no apareados de cada ión paramagnético.

Cuando los centros paramagnéticos forman parte de una molécula y existen ligandos puentes que hacen posible que sus momentos magnéticos se acoplen, se producen fenómenos cooperativos del tipo intramoleculares, los cuales pueden dar origen a propiedades magnéticas del tipo ferromagnético y antiferromagnético. El ferromagnetismo se presenta cuando los electrones desapareados de los centros metálicos paramagnéticos alinean sus espines paralelamente en el mismo sentido del campo magnético externo aplicado. El antiferromagnetismo corresponde a un

alineamiento antiparalelo de los espines de los diferentes centros, haciendo que la magnetización de la sustancia sea nula, cuando existe un número par de átomos paramagnéticos [29].

La variación de la susceptibilidad magnética (χ_M) con respecto a la temperatura (T) puede ser analizada a partir de la gráfica obtenida de la variación de la susceptibilidad magnética multiplicada por la temperatura ($\chi_M \cdot T$), con respecto a la variación de la temperatura. Figura 10.

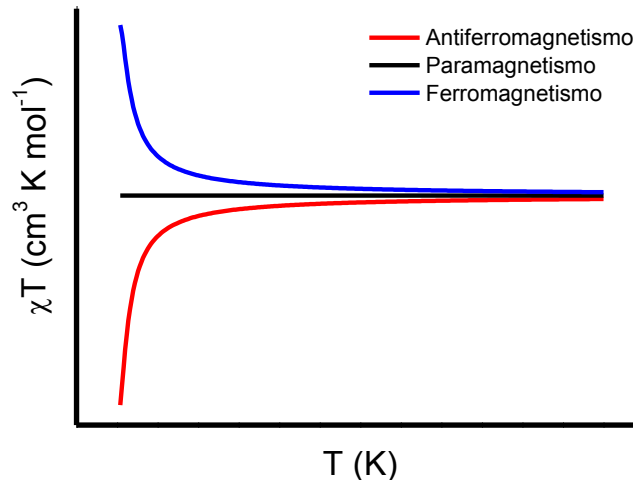


Figura 10: Gráfica de $\chi_M \cdot T$ (T) de fenómenos magnéticos: paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo.

1.4.1. Hamiltoniano de Espín

El análisis del comportamiento magnético de sistemas polinucleares se realiza utilizando modelos analíticos, lo que permite el entendimiento de los fenómenos de intercambio magnético en sistemas donde existen fenómenos cooperativos. Estos modelos se construyen a partir de una aproximación vectorial [30]. En la descripción de los fenómenos magnéticos se puede utilizar el Hamiltoniano fenomenológico de Heisenberg-Dirac-van Vleck, el cual considera interacciones isotrópicas e intercambio

simétrico ^[30]. El Hamiltoniano de espín de Heisenberg-Dirac-van Vleck está dado por la ecuación 2:

$$\hat{H}_{HDVV} = -\sum_{i>j} J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j \quad (2)$$

Esta expresión permite definir que a valores de $J < 0$ las interacciones son antiferromagnéticas, y $J > 0$ las interacciones son del tipo ferromagnéticas. La complejidad del Hamiltoniano de espín depende del número de caminos de intercambio que existan en el sistema a estudiar, dependiendo del número de centros paramagnéticos del sistema. Para un sistema triangular se pueden definir tres Hamiltonianos de espín, uno asociado a un arreglo equilátero, con una sola constante de intercambio, el otro Hamiltoniano que se vincula a un arreglo isósceles, donde se pueden definir dos constantes de acoplamiento, y un Hamiltoniano que se relaciona a un arreglo escaleno con tres constantes de acoplamiento, ecuaciones 3, 4 y 5, respectivamente.

$$\hat{H} = -J(\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 + \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_3 + \hat{S}_2 \cdot \hat{S}_3) \quad (3)$$

$$\hat{H} = -J_1(\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 + \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_3 + \hat{S}_2 \cdot \hat{S}_3) - (J_2 - J_1)(\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2) \quad (4)$$

$$\hat{H} = -J_1(\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2) - J_2(\hat{S}_2 \cdot \hat{S}_3) - J_3(\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_3) \quad (5)$$

1.4.2. Ecuación de van Vleck

Para el estudio de las propiedades magnéticas de un sistema en función de la temperatura se utiliza la ecuación de van Vleck ^[31], la cual permite describir como varía la magnetización (susceptibilidad, $\chi_M = M/H_0$) en función de la temperatura, lo cual está relacionado con la población de los estados energéticos magnéticos de un sistema al variar la temperatura; esta ecuación tiene la siguiente forma, ecuación 6:

$$\chi_M = N \frac{\sum_n \left[\frac{(E_n^{(1)})^2}{kT} - 2E_n^{(2)} \right] e^{\left(\frac{-E_n^{(0)}}{kT}\right)}}{\sum_n e^{\left(\frac{-E_n^{(0)}}{kT}\right)}} \quad (6)$$

Donde χ_M es la susceptibilidad molar del sistema; N representa el número de Avogadro; k es la constante de Boltzmann ($1,381 \cdot 10^{-16}$ (erg·K⁻¹)); T es la temperatura en grados Kelvin (K), y $E_n^{(0)}$, $E_n^{(1)}$ y $E_n^{(2)}$ son los coeficientes del desarrollo en serie de la energía de cada nivel E_n del sistema (ecuación 7);

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} H + E_n^{(2)} H^2 + \dots \quad (7)$$

Los términos $E_n^{(0)}$ representan los diferentes niveles de energía del sistema en ausencia de un campo magnético. $E_n^{(1)}$ y $E_n^{(2)}$ son las energías de Zeeman de primer y segundo orden, y se manifiestan cuando se aplica un campo magnético [30].

En relación a los sistemas triangulares, Kambe fue el primero en describir el comportamiento magnético en base a un modelo vectorial para obtener las energías de los diferentes estados de espín del sistema. Utilizando la ecuación de van Vleck desarrolló una expresión analítica para la susceptibilidad magnética, lo cual permitió determinar el valor de la constante de intercambio magnética para un sistema triangular equilátero, ecuación 8 [32].

$$\chi_M = \frac{Ng_1^2 \beta^2}{4kT} \cdot \left(\frac{340 + 455e^{-15J/kT} + 429e^{-28J/kT} + 330e^{-39J/kT} + 210e^{-48J/kT} + 105e^{-55J/kT} + 20e^{-60J/kT} + e^{-63J/kT}}{4 + 7e^{-15J/kT} + 9e^{-28J/kT} + 10e^{-39J/kT} + 10e^{-48J/kT} + 9e^{-55J/kT} + 4e^{-60J/kT} + e^{-63J/kT}} \right) \quad (8)$$

Donde N es el número de Avogadro, g es el factor de Landé, k es la constante de Boltzmann y β es el magnetón de Bohr.

En relación a los otros dos arreglos triangulares, isósceles y escaleno, solo es posible desarrollar una expresión analítica para un sistema triangular con arreglo isósceles^[33], no existiendo una expresión analítica para un sistema escaleno.

Un ejemplo que se puede citar en relación a los sistemas oxo centrados de Fe^{III} es el complejo $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_2(\text{N}_3)]$ ^[34], en el cual existe un ligando azida (N_3^-) el cual coordina en posición axial y que funciona además como contraanión. La unidad trinuclear de este complejo forma un triángulo escaleno, con distancias entre los centros metálicos de 3.270(2) Å (Fe1-Fe2); 3.334(2) Å (Fe2-Fe3) y 3.310(2) Å (Fe1-Fe3). Las medidas magnéticas se realizaron entre 2 a 300 K, observándose un valor de $\chi_{\text{M}}T$ a 300 K de 4.23 emu K mol⁻¹, siendo este valor más bajo que el correspondiente a tres centros no acoplados de espín $S = 5/2$ ($\chi_{\text{M}}T = 13.125$ emu K mol⁻¹, para un valor de $g = 2$). Estos resultados indican que el sistema presenta un comportamiento magnético global antiferromagnético.

El ajuste de los datos magnéticos para este sistema se realizó considerando un modelo isósceles y tomando en cuenta, que existe una pequeña cantidad de impureza paramagnética en la muestra. Las medidas de magnetización en función del campo magnético demuestran la existencia de una pequeña cantidad de impureza paramagnética, ya que el valor de $M(N\beta)$ a 50 kOe es aproximadamente 1.2e-, el cual debería ser cercano a 1e-, ya que el estado base de espín es 1/2. Se logró un buen ajuste de los datos experimentales en el rango de 30 a los 300 K, con valores de $J_1 = -26.4$ cm⁻¹ y $J_2 = -40.0$ cm⁻¹, y con una cantidad de impureza paramagnética de $\rho = 1.2\%$. Figura 11.

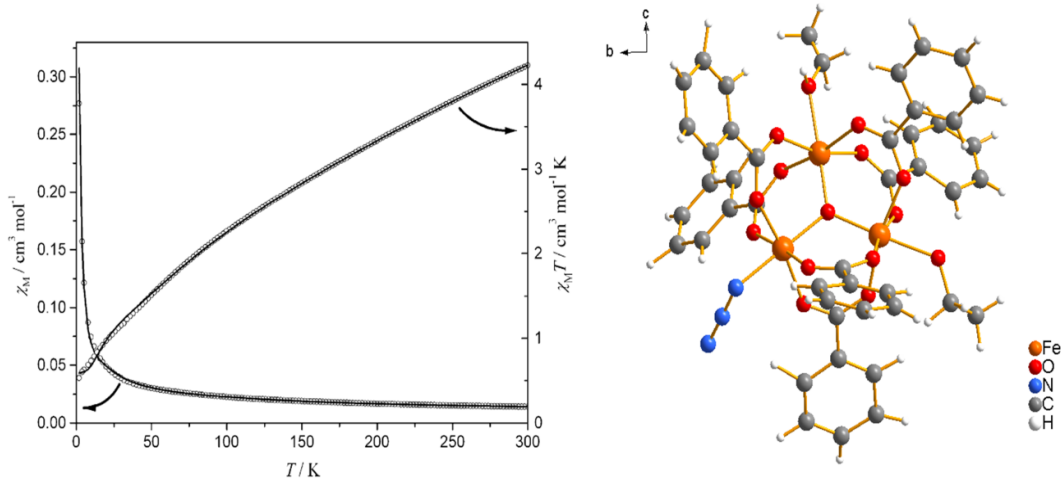


Figura 11: Medidas de susceptibilidad magnética, $\chi_M T$, en función de la temperatura y estructura de $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_2(\text{N}_3)]$.

1.4.3. Ecuación de Brillouin

También es posible obtener información sobre las propiedades magnéticas de los sistemas en estudio a partir de las medidas de magnetización en función del campo magnético; para ello se utiliza una expresión que se conoce como la función de Brillouin ^[30].

Si tomamos la expresión general de la magnetización, ecuación 9;

$$M = N_A \frac{\sum_n \left(\frac{-\delta E_n}{\delta H} \right) e^{\left(\frac{-E_n}{kT} \right)}}{\sum_n e^{\left(\frac{-E_n}{kT} \right)}} \quad (9)$$

para iones sin degeneración orbital en su estado fundamental se obtiene (ecuación 10);

$$M_Z = Ng\mu_B S B_S(x) \quad (10)$$

Donde $B_S(x)$ es la función de Brillouin (ecuación 11);

$$B_S(x) = \left(S + \frac{1}{2}\right) \coth\left[\left(S + \frac{1}{2}\right)x\right] - \frac{1}{2} \coth\left[\frac{1}{2}x\right] \quad (11)$$

Siendo $x = \frac{g\mu_B H_z}{kT}$ la relación entre la energía magnética, $g\mu_B H_z$, que tiende a alinear al espín S en la dirección del campo H_z , y la energía térmica kT , que tiende a girar los espines en direcciones aleatorias. A campo nulo los diferentes estados M_s (correspondientes a las diferentes orientaciones posibles del espín con respecto H_z) se encuentran poblados por igual, por lo que la magnetización es nula. Ésta se incrementa al aumentar el campo H_z ya que el estado con $M_s = -S$ se estabiliza más respecto a los otros estados, por lo que el compuesto adquiere una magnetización neta, ya que el momento magnético de espín tiende a orientarse en la dirección del campo aplicado H_z . A campos bajos, $x \ll 1$, la magnetización aumenta linealmente con H_z ; a campos altos, $x \gg 1$, la magnetización alcanza un valor de saturación gS , ya que únicamente el estado con $M_s = -S$ se encuentra térmicamente poblado, Figura 12.

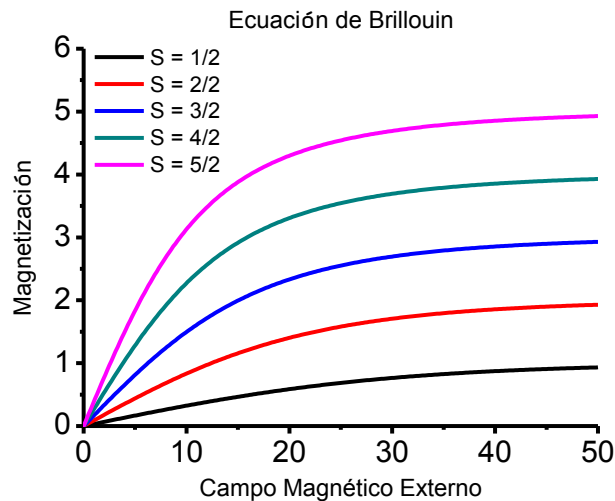


Figura 12: Curvas de magnetización para distintos estados de espín, obtenidas con la ecuación de Brillouin.

La comparación de los datos experimentales $M(H)$, con los de la gráfica obtenida a partir del modelo de Brillouin permite inferir si en un sistema las interacciones magnéticas que existen son del tipo isotrópicas, o existen otros fenómenos magnéticos de naturaleza no isotrópica, que hacen que los valores de $M(H)$ experimentales sean distintos a los expresión de Brillouin, Figura 12. Dentro de estos fenómenos no isotrópicos podemos mencionar, a modo de ejemplo; la frustración de espín, el intercambio antisimétrico y las interacciones dipolares.

1.4.4. Fenómenos Magnéticos No Isotrópicos

Los fenómenos magnéticos isotrópicos y no isotrópicos siempre están presentes en un material magnético. Sin embargo, el primero tiene una contribución mucho mayor que el segundo en el comportamiento magnético general, por lo que usualmente se trabajan los datos magnéticos tomando en cuenta solamente la contribución isotrópica. A continuación definiremos algunos de estos fenómenos no isotrópicos.

1.4.4.1 Frustración de Espín ^[35]

Cuando en un compuesto polinuclear existe un número impar de centros metálicos con un cierto arreglo topológico por ejemplo; triangular y/o pentagonal, y en estos sistemas existen interacciones antiferromagnéticas, el estado basal de espín es un estado intermedio entre el menor estado de espín y el más alto posible para el sistema. Este fenómeno se conoce como frustración de espín. Así por ejemplo, desde un punto de vista geométrico si se tiene un arreglo triangular con un centro paramagnético en cada esquina del triángulo, y entre ellos existen interacciones antiferromagnéticas, el momento magnético de espín del electrón de cada uno de los dos centros paramagnético está alineado antiparalelamente, pero el espín del electrón del tercer centro no se puede alinear de manera antiparalela a los otros dos centros simultáneamente, por lo que se dice que el tercer centro está frustrado, Figura 13. Sistemas triangulares como los trímeros oxo centrados, $[M_3O]^{n+}$, donde $M = V^{III}$, Cr^{III} , Mn^{II} , Mn^{III} , Fe^{II} y/o Fe^{III} y complejos trinucleares de Cu^{II} del tipo $[Cu_3(OH)]^{n+}$ son

sistemas que han sido estudiados para comprender de mejor manera el fenómeno de la frustración de spin ^[36].

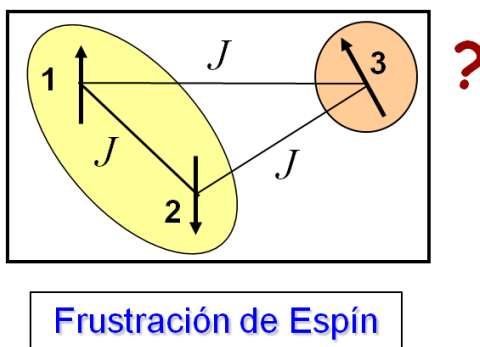


Figura 13: Esquema que explica el fenómeno de frustración de espín ^[37].

1.4.4.2. Intercambio Antisimétrico ^[38]

El Intercambio antisimétrico (G) puede entenderse físicamente como una contribución que tiende a alinear los espines interactuantes de manera perpendicular. Esto se traduce, en que los niveles degenerados de energía del estado base de espín en un sistema antiferromagnético se desdoblen, y esta separación de energía es proporcional a G ^[38].

Este parámetro ha sido utilizado para el ajuste de datos magnéticos experimentales en sistemas trinucleares de Fe^{III} y Cu^{II} . La inclusión de dicho parámetro mejora el ajuste de los datos magnéticos experimentales, indicando que este fenómeno en ciertos casos es importante. En el trabajo informado por Piñero et al. ^[39], se estudió el compuesto trinuclear oxo centrado de fórmula, $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{4-NO}_2\text{-pz})_6(\text{Cl})_3]^{2-}$ donde 4- $\text{NO}_2\text{-pz}$ = 4-nitropirazolato. En este trabajo los autores consideraron que era necesario incluir el fenómeno antisimétrico en el ajuste de los datos experimentales, y finalmente logran un buen ajuste de los datos magnéticos experimentales en todo el rango de temperatura. En cambio Psycharis et al. ^[40], muestran que para el compuesto $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{Bz}(\text{OH})\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{NO}_3]\cdot 69\text{H}_2\text{O}$, la incorporación del intercambio antisimétrico en el estudio de las propiedades magnéticas no contribuye a una correcta interpretación de los datos magnéticos.

1.4.4.3. Anisotropía Magnética ^[41]

El concepto de anisotropía magnética se refiere a la no homogeneidad de las propiedades magnéticas cuando éstas son medidas en diferentes direcciones del espacio. En el caso de sistemas moleculares o de baja dimensionalidad la anisotropía magnética hace que aparezca a lo largo de una dirección privilegiada, el llamado eje de fácil magnetización, donde la proyección del momento magnético es más favorable energéticamente. La presencia de este eje en sistemas moleculares hace posible la existencia de histéresis magnética, que es la base de la utilidad de los magnetos moleculares o de baja dimensionalidad como dispositivos de almacenamiento de información.

Una de las causas para la existencia de anisotropía es la mezcla entre el momento magnético de espín con el momento magnético orbital del electrón del centro paramagnético. También las distorsiones geométricas causadas por los ligandos orgánicos de la especie compleja modifican el campo cristalino de los iones paramagnéticos, lo que se manifiesta a través de la anisotropía magnética.

A modo de ejemplo se puede mencionar el compuesto mononuclear informado por Mossin et al. ^[42], $[\text{FeCl}_2(\text{PNP})]$, donde $\text{PNP} = \text{N}[\text{2-P}(\text{CHMe}_2)_2\text{-4-metilfenil}]_2^-$. Este complejo es el primer compuesto de coordinación de Fe^{III} , que presenta las propiedades características de un “*Single Molecule Magnet*”. El ligando orgánico hace que este compuesto presente una geometría pentacoordinada muy distorsionada. Esta distorsión estructural provoca la existencia de anisotropía magnética, y causa que el sistema presente una dependencia de la susceptibilidad χ con la frecuencia, siendo por lo tanto un *SMM*. Figura 14.

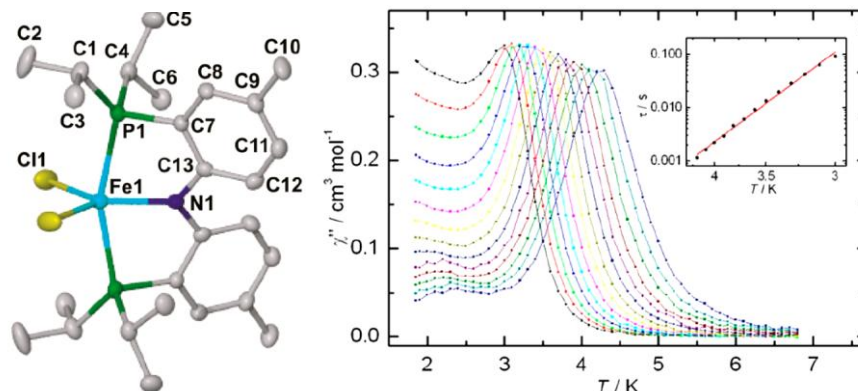


Figura 14: Estructura del complejo mononuclear, $[\text{FeCl}_2(\text{PNP})]$. A la derecha se presentan las propiedades magnéticas de este sistema. (Medidas de susceptibilidad ac a distintas frecuencias).

1.5. Sistemas Trinucleares Oxo Centrados de Fe^{III} con Aniones Paramagnéticos

En la literatura existen seis casos de sistemas trinucleares oxo centrados de Fe^{III} que presentan tetrahalogenoferratos (III) como contraaniones, siendo estos; $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{FeCl}_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ ^[43], $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{bdc})_6(\text{DMF})_3][\text{FeCl}_4] \cdot (\text{DMF})_3$ (bdc = 1,4-benzenodicarboxilato) ^[44], $[\text{Fe}_3\text{O}((\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2)_6(\text{THF})_3][\text{FeCl}_4] \cdot \text{THF}$ (THF = tetrahidrofurano) ^[45], $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{FeCl}_4]$ ^[46], $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3][\text{FeBr}_4]_2[\text{C}_5\text{H}_6\text{N}]$ y $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3][\text{FeBr}_4]$ ^[47]. Por último, se puede mencionar el complejo $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CBr}_3\text{COO})_6(\text{THF})_3][\text{FeBr}_4]$, el cual fue sintetizado por Marchetti et al. ^[48], pero para el cual no existen datos cristalográficos.

En estos sistemas no existe un estudio detallado en relación a las propiedades magnéticas de las unidades trinucleares más la unidad paramagnética, y más aun, en ninguno de los trabajos mencionados existe alguna discusión sobre el efecto de la unidad paramagnética sobre el comportamiento magnético de la unidad trinuclear.

Solo dos de los compuestos mencionados anteriormente presentan estudios muy básicos de las propiedades magnéticas. Uno de los compuestos es $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{FeCl}_4]$, sintetizado y estudiado por Shova et al. ^[43]. Las distancias entre los centros metálicos de Fe^{III} son de 3.290(5), 3.303(6) y 3.299(5) Å,

formando un triángulo escaleno, Figura 15. Las medidas magnéticas fueron realizadas utilizando una balanza de Gouy. Se realizó el ajuste de los datos magnéticos experimentales considerando un modelo de triángulo equilátero entre los 100 a los 300 K, obteniendo un valor para la constante de intercambio magnético de $J = -26.7 \text{ cm}^{-1}$. En relación al ajuste de los datos magnéticos experimentales, cabe destacar que en este caso y en muchos otros se utilizan modelos aproximados para describir las propiedades magnéticas, lo cual lleva a interpretaciones incorrectas de las propiedades magnéticas.

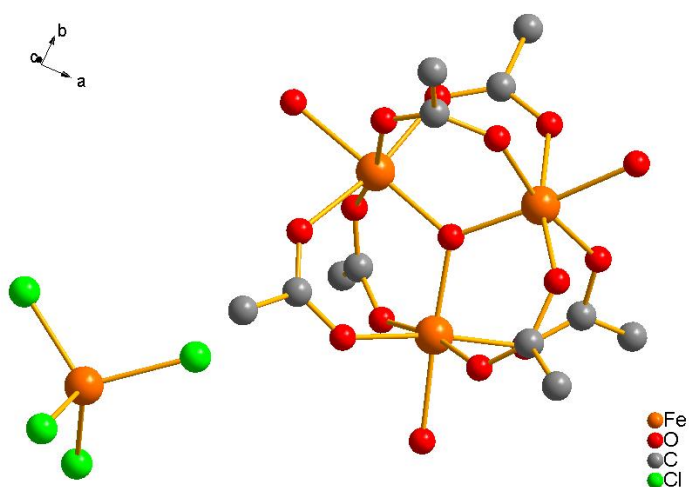


Figura 15: Estructura cristalina de $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{FeCl}_4]$, informada por Shova et al. ^[43].

El segundo compuesto, $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{bdc})_6(\text{DMF})_3][\text{FeCl}_4] \cdot (\text{DMF})_3$ (bdc = 1,4-benzenodicarboxilato), corresponde a un sistema tipo “*Metal Organic Framework*”, (MOF) que fue estudiado estructural y magnéticamente por Sudik et al. ^[44], Figura 16. La unidad trinuclear forma un triángulo equilátero, siendo las tres distancias intermetálicas iguales, 3.325(5) Å. Los autores sólo informan que el sistema presenta interacciones antiferromagnéticas, pero no se estudian en detalle las interacciones magnéticas por medio de modelos analíticos. Los autores de este trabajo no realizaron el ajuste de los datos magnéticos de manera de cuantificar el intercambio magnético en este compuesto.

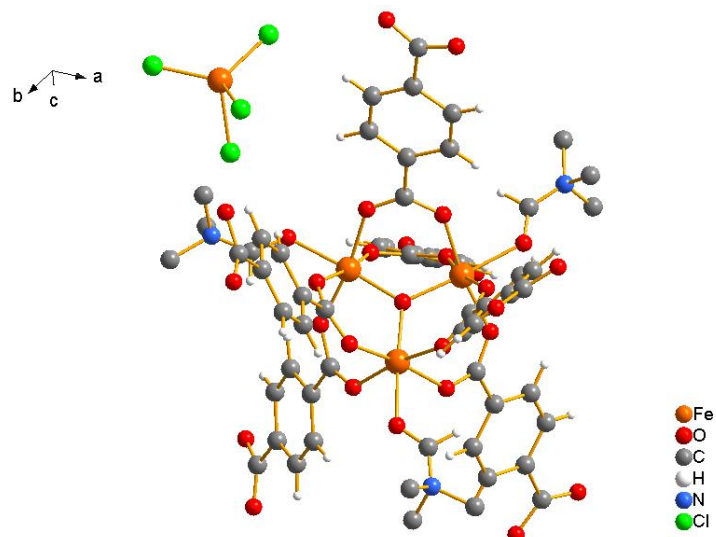


Figura 16: Estructura cristalina de $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{bdc})_6(\text{DMF})_3][\text{FeCl}_4] \cdot (\text{DMF})_3$, informada por Sudik et al. ^[44].

Amani et al. ^[47] informan un compuesto que presenta un anión paramagnético, $[\text{FeBr}_4]^-$. Este trabajo informa sólo la estructura cristalina y las propiedades espectroscópicas de dos sistemas trinucleares de Fe^{III} . Estos compuestos son $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3][\text{FeBr}_4]_2[\text{C}_5\text{H}_6\text{N}]$ y $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3][\text{FeBr}_4]$ y las unidades triangulares forman en un caso un triángulo escaleno y en el segundo un triángulo isósceles, con distancias intermetálicas entre los 3.280(2) Å a los 3.315(2) Å. Figura 17.

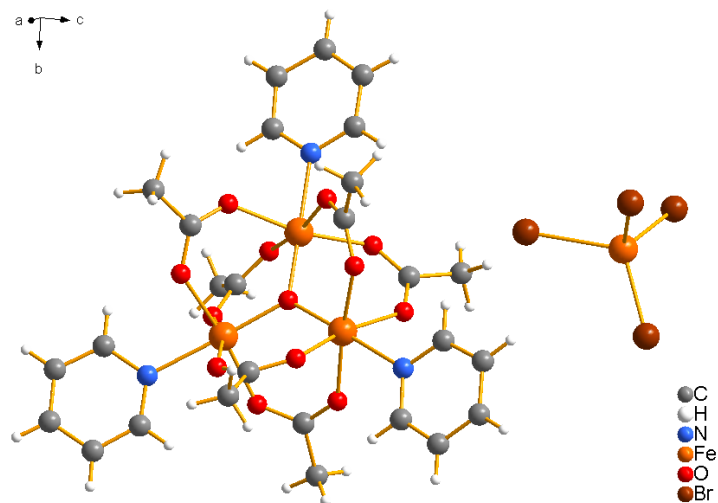


Figura 17: Estructura cristalina del compuesto $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3][\text{FeBr}_4]$ informada por Amani et al. ^[47].

1.6. Sistemas Trinucleares Hidroxo Centrados de Cu^{II}

Los sistemas trinucleares de Cu^{II} son sistemas que han sido estudiados en relación a sus propiedades catalíticas y sus propiedades magnéticas ^[49-50]. Nicola et al. han sintetizado compuestos tipo *MOF*, conformados por unidades trinucleares hidroxilo centradas de Cu^{II} , $[\text{Cu}_3\text{OH}(\text{pz})_3]^{3+}$, unidas entre sí por ligandos de tipo carboxilato.

Este tipo de sistemas han sido utilizados, al igual que los complejos de Fe^{III} mencionados anteriormente, como modelos para estudiar fenómenos magnéticos como la frustración de espín y el intercambio antisimétrico ^[51].

La síntesis de estos compuestos se realiza con ligandos no aromáticos, como bases de Schiff alifáticas, y/o con ligandos aromáticos, como derivados de pirazol y derivados de triazol ^[52-53].

Al revisar las estructuras del tipo $[\text{Cu}_3\mu_3\text{OH}]^{5+}$, informadas en la literatura, es posible observar que la posición del oxígeno del grupo $\mu_3\text{OH}^-$ depende del tipo de ligando usado. Al utilizar ligandos no aromáticos el oxígeno del grupo $\mu_3\text{OH}^-$ está más desplazado fuera del plano que forman los tres centros de Cu^{II} , en cambio al utilizar

ligandos aromáticos, el oxígeno del grupo hidroxilo es más coplanar con el plano que forman los centros de Cu^{II} [54]. Ejemplos de esta distorsión se pueden apreciar en las estructuras de $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{OH})(8\text{-amino-4-methyl-5-azaoc-3-en-2-one})_3][\text{CuI}_3]$ y $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{OH})(\text{pz})_3(\text{Hpz})_3(\text{ClO}_4)_2]$, siendo las distancias del átomo de oxígeno del grupo hidroxilo respecto al plano de los centros de Cu^{II} de 0.466 y 0.794 Å, respectivamente [55-56]. Figuras 18 y 19. Yoon et al. y Gosh et al. afirman que existe una relación magneto-estructural entre el desplazamiento del átomo de oxígeno del grupo $\mu_3\text{OH}^-$ del plano que forman los centros de cobre, y el comportamiento magnético del sistema. Esta correlación establece que mientras más fuera del plano se encuentre el oxígeno mas se favorece un acoplamiento ferromagnético en este tipo de sistemas [54-55].

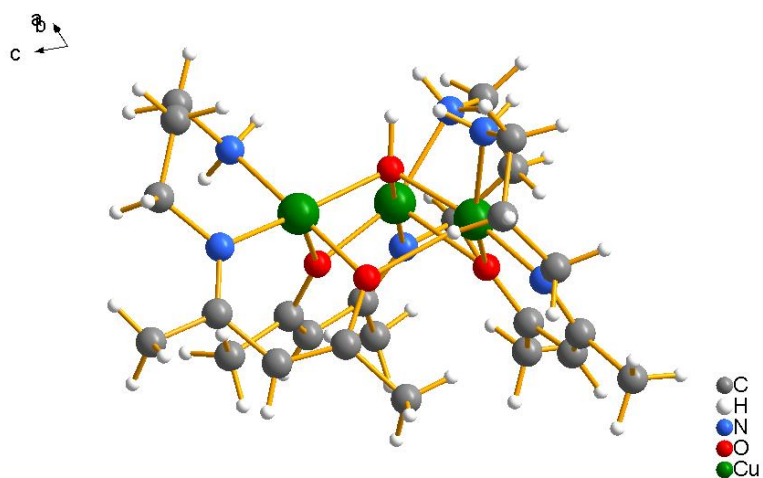


Figura 18: Estructura de $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{OH})(8\text{-amino-4-metil-5-azaoc-3-en-2-ona})_3][\text{CuI}_3]$.

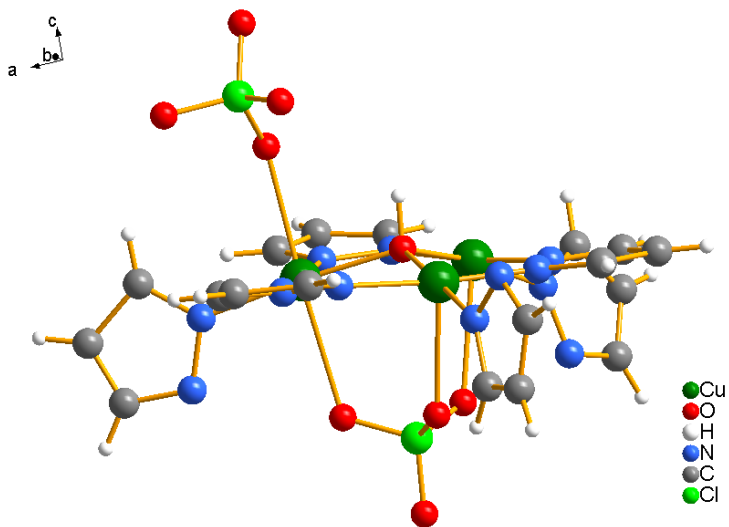


Figura 19: Estructura de $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{OH})(\text{pz})_3(\text{Hpz})_3(\text{ClO}_4)_2]$.

Ligandos aromáticos del tipo pirazolato (pz-) y sus derivados han sido utilizados por muchos autores para la obtención de compuestos trinucleares hidroxido centrados de Cu^{II} . Los ligandos de tipo pirazolato pueden actuar como ligando monodentados, bidentados y como ligando puente entre dos centros metálicos, Figura 20.

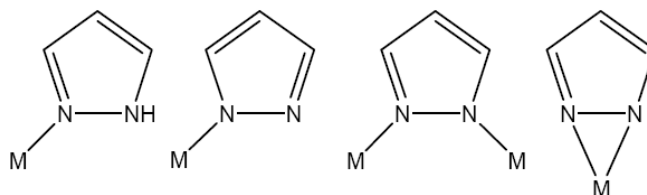


Figura 20: Distintas formas de coordinación del ligando pirazolato.

Dentro de la familia de compuestos trinucleares hidroxido centrados de Cu^{II} que presentan el ligando pirazolato se puede destacar el complejo, $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\text{pz})_3(\text{Hpz})(\text{Me}_3\text{CCOO})_2](\text{Me}_3\text{CCOOH})_2$, que fue estudiado estructural y magnéticamente por Zheng et al. ^[53]. Este sistema forma un triángulo escaleno con distancias intermetálicas de Cu1-Cu2 3.384(1) Å; Cu2-Cu3 3.2503(9) Å; Cu1-Cu3 3.2950(3) Å. El análisis de las propiedades magnéticas de este sistema se realizó considerando un modelo de triángulo isósceles, y la existencia de interacciones intermoleculares magnéticas entre los complejos de Cu^{II} (Campo Molecular). El mejor

ajuste de los datos magnéticos experimentales logrado por los autores fue en el rango de los 50 a los 300 K, con los siguientes valores para las constantes de intercambio magnético, $J_1 = -117.7 \text{ cm}^{-1}$; $J_2 = 90.3 \text{ cm}^{-1}$ y $zJ' = -3.0 \text{ cm}^{-1}$. Figura 21.

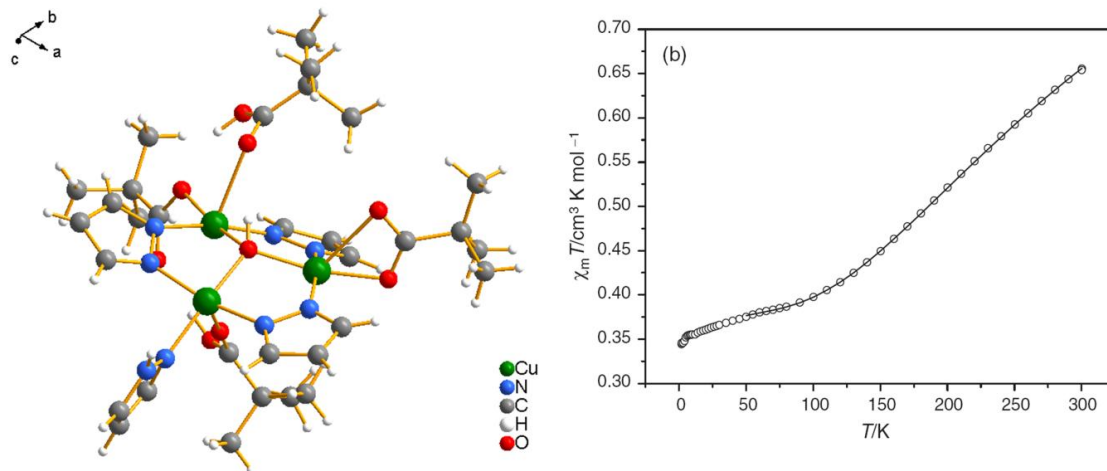


Figura 21: Estructura cristalina de $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\text{pz})_3(\text{Hpz})(\text{Me}_3\text{CCOO})_2](\text{Me}_3\text{CCOOH})_2$ (izquierda) y medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura (derecha).

Otro sistema que se puede mencionar es el complejo $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{OH})(\text{pz})_3(\text{Hpz})_3(\text{ClO}_4)_2]$ que fue sintetizado por Zhou et al. ^[56]. Este compuesto presenta tres distancias intermetálicas distintas, Cu1-Cu2 3.355(1) Å; Cu2-Cu3 3.368(1) Å; Cu1-Cu3 3.386(1) Å, formando un triángulo escaleno. El sistema presenta un comportamiento antiferromagnético, y la descripción de las propiedades magnéticas experimentales se realizó utilizando un modelo de triángulo equilátero (J) y que toma en cuenta la aproximación de campo molecular (zJ'). Según los autores se consiguió un buen ajuste de los datos experimentales en todo el rango de temperatura, con valores de J y zJ' de -241.9 cm^{-1} y -23.0 cm^{-1} , respectivamente, Figura 22. Al igual que en el caso anterior y en el caso de los sistemas trinucleares de Fe^{III} , el ajuste de los datos magnéticos considerando modelos aproximados puede llevar a interpretaciones incorrectas de las propiedades magnéticas de un sistema.

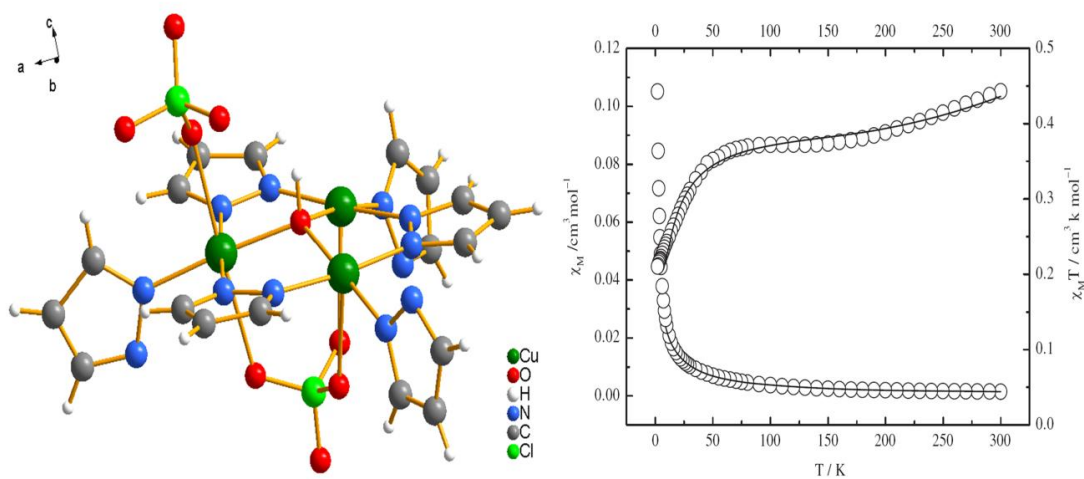


Figura 22: Estructura cristalina de $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{OH})(\text{pz})_3(\text{Hpz})_3(\text{ClO}_4)_2]$ (izquierda) y medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura (derecha).

1.7 Sistemas Hexanucleares de Cu^{II}

La gran diversidad geométrica que pueden adoptar los centros de Cu^{II} , junto con la utilización de ligandos que puedan funcionar como puentes entre los iones paramagnéticos, permite que se puedan formar complejos polinucleares como por ejemplo, compuestos del tipo cubano, de tipo rueda, por mencionar algunos ^[57]. La utilización de ligandos pirazolatos y sus derivados, como el 3,5-dimetilpirazolato, han permitido la obtención de diversos tipos de compuestos de alta nuclearidad ^[58]. En este sentido, los ligandos pirazolatos con grupos sustituyentes en las posiciones 3 y 5 no favorecen la formación de especies trinucleares, sino más bien permite la formación de complejos polimetálicos, con un mayor número de centros de Cu^{II} . Por ejemplo, Mohamed et al. ^[59] informaron el complejo hexanuclear tipo rueda, $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2][\text{trans-Cu}_6(\text{OH})_6(3,5\text{-Bis}(\text{trifluoromethyl})\text{pyrazole})_6\text{Cl}]$, con el ligando 3,5-Bis(trifluoromethyl)pyrazole.

Otro ejemplo de sistemas de alta nuclearidad de Cu^{II} es el compuesto $[\text{K}(18\text{crown}6)(\text{dioxano})_2][\text{Cu}_6\text{Cl}(\text{OH})_6(\text{pztr})_6] \cdot 2\text{CHCl}_3 \cdot 2\text{dioxano}$, donde $\text{pztr} = 4\text{-(3,5-dimetilpirazol-1,2,4-triazol)}$, sintetizado y estudiado por Govor et al. ^[60]. Este compuesto está formado por una unidad hexanuclear, con una estructura del tipo rueda,

presentando un ión cloruro en el centro de la molécula, Figura 23. La principal característica estructural del sistema es que sobre y bajo el complejo existe una molécula de cloroformo, siendo esta especie estabilizada por interacciones electrostáticas entre los átomos de cloro de la molécula de cloroformo y los hidrógenos de los ligandos hidroxilo, además de la interacción entre el hidrógeno del cloroformo y el ión cloruro.

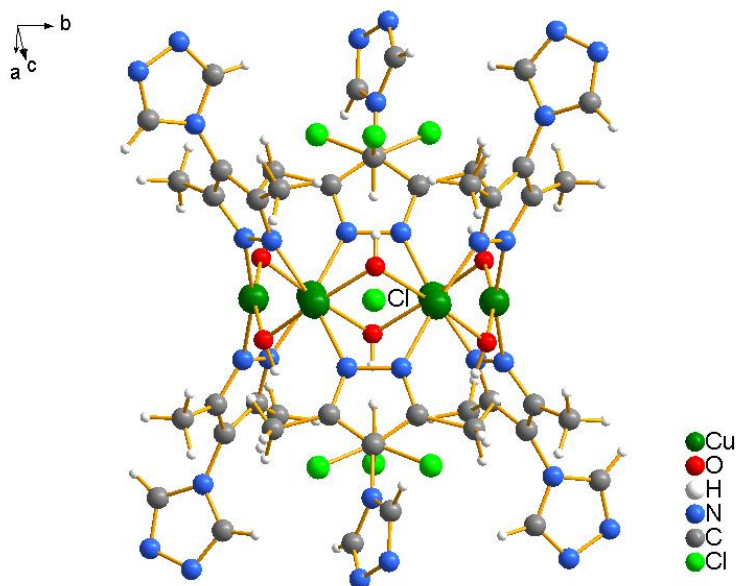


Figura 23: Estructura del compuesto hexanuclear de Cu^{II} , $[\text{Cu}_6\text{Cl}(\text{OH})_6(\text{pztr})_6]$, donde $\text{pztr} = 4\text{-}(3,5\text{-dimetilpirazol-1,2,4-triazol})$.

Rentschler et al. ^[61] estudiaron las propiedades magnéticas experimentales del compuesto compuesto $[\text{Cu}_6(\text{PhSiO}_2)_{12}] \cdot 6\text{EtOH}$, Figura 24. Los autores utilizaron un modelo de hexámero considerando que todas las interacciones a primeros vecinos son iguales ($J_{\text{Cu1-Cu2}} = J_{\text{Cu2-Cu3}} = J_{\text{Cu3-Cu4}} = J_{\text{Cu4-Cu5}} = J_{\text{Cu5-Cu6}} = J_{\text{Cu1-Cu6}} = J$) para poder estimar el valor de la constante de intercambio magnética, informando un valor de $J = +42 \text{ cm}^{-1}$. Por otro lado, Ruiz et al. ^[62] estudiaron teóricamente las propiedades magnéticas del sistema hexanuclear de cobre mencionado anteriormente, logrando reproducir la naturaleza del fenómeno magnético, $J = +37.9 \text{ cm}^{-1}$. En este trabajo se demostró que además de las interacciones a primeros vecinos que son las más importantes en magnitud, existen interacciones a segundos vecinos que pueden ser importantes para

entender el comportamiento magnético del sistema en estudio, calculando que la interacción a segundos vecinos para este sistema es $J' = -0.3 \text{ cm}^{-1}$.

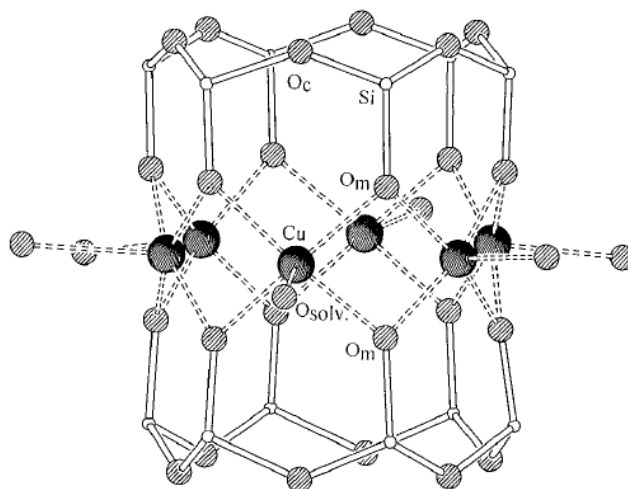


Figura 24: Estructura simplificada del compuesto hexanuclear, $[\text{Cu}_6(\text{PhSiO}_2)_{12}]$, informada por Rentschler et al..

1.8. Cálculos Teóricos

El entendimiento de las propiedades magnéticas en compuestos polinucleares puede presentar grandes dificultades dependiendo del número de interacciones, del número de centros metálicos diferentes acoplados entre sí, y del número, naturaleza y geometría de los ligandos puente presentes en la estructura. Los modelos analíticos que existen para estudiar las propiedades magnéticas de un sistema son bastante escasos, por lo que muchas veces se recurre a modelos que no describen todas las interacciones magnéticas que existen en el complejo. Debido a lo anterior muchas veces se hace necesario recurrir a la mecánica cuántica como herramienta en la descripción de estos sistemas.

Se han publicado numerosos trabajos, donde la utilización de cálculos mecano-cuánticos basados en la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) ha ayudado a entender los fenómenos magnéticos que existen en un sistema polimetálico. De la numerosas metodologías que se encuentran en la literatura (Noodleman, Yamaguchi),

la metodología desarrollada por Ruiz et al. ha mostrado ser la más precisa en la descripción de los fenómenos magnéticos isotrópicos ^[63-69].

Como se mencionó en la sección 1.4.1, para estudiar las propiedades magnéticas de un sistema en particular, se usa el Hamiltoniano de Heisenberg-Dirac-van Vleck (ecuación 12) para describir la constante de intercambio en los compuestos polinucleares:

$$\hat{H} = -\sum_{i>j} J_{ij} S_i S_j \quad (12)$$

donde S_i y S_j son los operadores de espín de los centros paramagnéticos del sistema. El parámetro J_{ij} es la constante de acoplamiento magnético entre los centros con electrones no pareados de la molécula. Para poder calcular los distintos estados de espín se utiliza la aproximación “*Broken-Symmetry*”. La expresión para calcular la constante de acoplamiento magnética es la que se muestra en la ecuación 13:

$$E_{HS} - E_{BS} = -(2S_1 S_2 + S_2) J \quad (13)$$

donde S_1 y S_2 son el espín de los dos centros paramagnéticos interactuantes con $S_1 > S_2$.

Ruiz et al. estudiaron teóricamente las propiedades magnéticas de compuestos dinucleares de Cu^{II} , unidos entre sí por ligandos puente hidroxilo y alcoxilo ^[63]. En este estudio se observó que el tipo de intercambio magnético existente entre dos centros de cobre, y la variación de la magnitud de éste se ve modificado al variar el ángulo que forman los centros de cobre y el oxígeno del ligando puente, Cu-O(R)-Cu (donde $\text{R}=\text{H}$, CH_3). También se estudió el efecto del ángulo diedro formado por el plano descrito por Cu_2O_2 y se estableció que modificaciones a este ángulo diedro también afectan el valor de la constante de intercambio magnético. Uno de los resultados más importantes encontrados en este trabajo corresponde al hecho que cuando el ángulo Cu-O(R)-Cu

se hace menor a 98° , existe un cambio en el comportamiento magnético de la estructura pasando de antiferromagnético a ferromagnético, Figura 25.

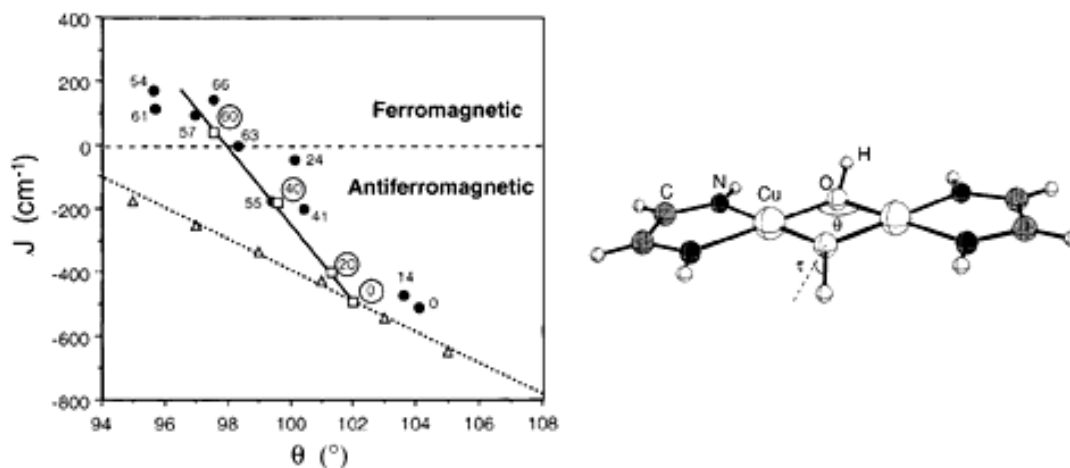


Figura 25: Variación de J en función del ángulo Cu-O(R)-Cu (θ) para un sistema dinuclear de Cu^{II} con ligandos puente hidroxilo.

Los resultados obtenidos en el estudio teórico de las propiedades magnéticas han permitido ampliar el estudio a otros sistemas polinucleares, como por ejemplo a sistemas de Fe^{III} , conocidos como sistemas "Butterfly", constituidos por 4 centros de Fe y 2 átomos de oxígeno (Fe_4O_2) [70], Figura 26. En este tipo de sistemas, al igual que para los mencionados anteriormente, las variaciones en ciertos parámetros geométricos afectan el valor de J . Todos estos antecedentes demuestran que los cálculos teóricos de las propiedades magnéticas de un sistema en particular pueden ayudar a entender los fenómenos magnéticos observados.

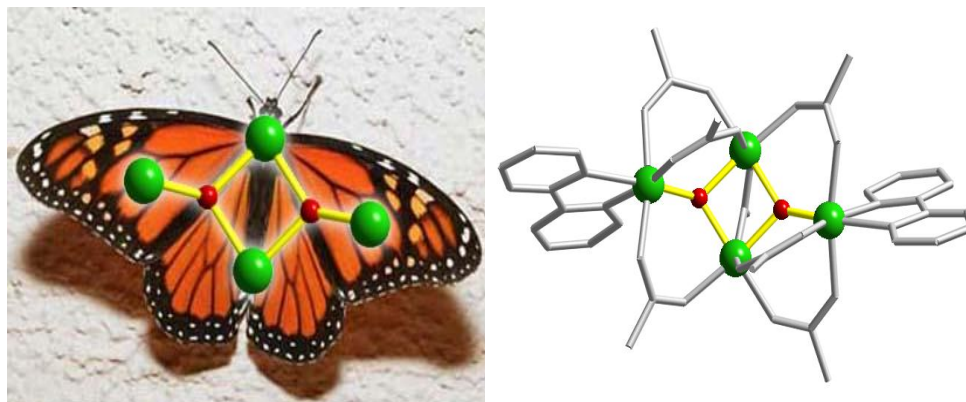


Figura 26: Esquema estructural de un sistema “*Butterfly*” del complejo $[\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{bipy})_2]$, donde bipy = 2,2'-bipiridina.

De acuerdo a los antecedentes entregados, se puede ver que la síntesis y caracterización magneto-estructural de distintos materiales ha proporcionado el entendimiento necesario para diseñar nuevos materiales con interesantes propiedades magnéticas.

En este trabajo de tesis se sintetizaron nuevos materiales magnéticos, que fueron caracterizados tanto estructural como magnéticamente, utilizando métodos experimentales y teóricos. Esto permitió avanzar en la comprensión de los fenómenos magnéticos observados en este tipo de sistemas.

2. Hipótesis

Las características de los distintos ligandos orgánicos junto con el empleo de diferentes iones paramagnéticos como Cr^{III} , Mn^{II} , Fe^{III} , Ni^{II} , Cu^{II} , entre otros, permitirán la obtención de sistemas polimetálicos. Los compuestos de alta nuclearidad sintetizados presentarían fenómenos magnéticos cooperativos por la existencia de ligandos puentes que transmiten fenómenos magnéticos.

3. Objetivo General

Sintetizar nuevos materiales polimetálicos con propiedades magnéticas y caracterizarlos por medio de técnicas experimentales y teóricas.

3.1 Objetivos Específicos

1.- Sintetizar compuestos polimetálicos empleando la síntesis solvotermal o síntesis tradicional, utilizando los ligandos; acetato, acetamida, pirazol y 3,5-dimetilpirazol.

2.- Utilizar la síntesis asistida por radiación de microondas como medio alternativo en la obtención de sistemas de alta nuclearidad.

3.- Caracterizar estructuralmente los compuestos obtenidos por difracción de rayos X, espectrofotometría infrarroja y análisis elemental.

4.- Realizar un estudio magnético de los compuestos obtenidos, a través de la obtención y análisis de datos de susceptibilidad magnética *dc* y *ac*.

5.- Obtener las constantes de acoplamiento magnético, *J*, por medio de cálculos teóricos utilizando la Teoría de Funcionales de la Densidad.

4. Técnicas de Caracterización

4.1. Espectroscopia Infrarroja FT-IR

Los espectros infrarrojos fueron medidos en los espectrofotómetros Bruker Vector 22, Perkin-Elmer BX-II, y NICOLET 5700. La medición fue realizada sobre pastillas de KBr, registrándose cada espectro en un rango desde 400 a 4000 cm^{-1} .

4.2. Análisis Elemental

Se determinó cuantitativamente el porcentaje de los elementos carbono, hidrógeno y nitrógeno para cada uno de los compuestos sintetizados en el trabajo de tesis, utilizando el equipo de análisis elemental CE Instruments ED 1108. Los porcentajes calculados y experimentales de los elementos de cada compuesto se informan para cada compuesto en la parte experimental.

4.3. Microscopía Electrónica de Barrido y Energía Dispersiva de Rayos X (SEM-EDXS)

Los compuestos **(4)** y **(6)** fueron analizados por microscopía electrónica de barrido, para lo cual se utilizó un equipo Phillips modelo ESEM X230, equipado con una sonda EDAX DX-4. Este equipo permitió realizar un análisis de la composición química promedio de cada muestra. Cada medida se realizó mediante un muestreo punto a punto de manera de verificar la presencia de los cationes metálicos constituyentes del material en estudio.

4.4. Análisis Termogravimétrico TGA

La estabilidad térmica de los compuestos **(5)** y **(10)** se determinó por medidas de termogravimetría con un equipo NETZSCH, provisto de un termoanalizador TG 209 F1 Iris. En cada medida se trabajó con 5 mg de muestra aproximadamente, utilizando flujo de nitrógeno (N_2) y un calentamiento desde los 20°C hasta los 1000°C para el

caso del compuesto **(5)** y hasta 300°C para el caso del compuesto **(10)**. Los termogramas se obtuvieron a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

4.5. Espectrometría de Masas

Se obtuvo el espectro de masas del compuesto **(4)**, en un equipo WATERS ZQ, utilizando la técnica de electrospray. Este equipo puede medir compuestos de relación masa-carga hasta 4000 m/z, y posee una sensibilidad de $\Delta m=0.01$ uma.

4.6. Difracción de Rayos-X de Monocristal

Las medidas de difracción de rayos-X se realizaron a 120 K para todos los compuestos. Los datos cristalográficos de los compuestos **(1)**, **(2)**, **(3)** y **(5)**, fueron obtenidos utilizando un difractómetro Oxford Diffraction Gemini S Ultra, que posee una fuente de rayos-X de Mo y Cu. Los datos cristalográficos de los compuestos **(4)**, **(6)**, **(7)**, **(8)**, **(9)** y **(10)**, fueron obtenidos en un difractómetro Supernova con una fuente de rayos-X de Mo ($\lambda = 0.71073\text{\AA}$), equipado con un monocromador de grafito.

Las estructuras fueron resueltas y refinadas por métodos directos, utilizando XS del programa SHELXTL ^[71]. Los hidrógenos fueron añadidos manualmente, pero posteriormente refinados isotrópicamente. Los esquemas estructurales de los diez productos fueron realizados con Mercury 2.3 ^[72] y DIAMOND 3.2 ^[73]. El resumen de los detalles de refinación y parámetros cristalográficos están en el Anexo 1 (Tabla S1).

4.7. Difracción de Rayos-X en Polvo Microcristalino.

Se realizaron medidas de difracción de rayos-X en polvo microcristalino a los compuestos **(1)** y **(9)** con un difractómetro de Rayos-X BRUKER AXS D5005 (DRXP), con un tubo de ánodo de Cu, monocromador de haz difractado, detector de centelleo, rendijas automáticas y porta-muestras giratorio (15 - 120 rpm).

4.8. Medidas Magnéticas.

Las medidas magnéticas se llevaron a cabo en un Magnetómetro Quantum Design MPMS-XL-5, equipado con detector SQUID (Superconducting Quantum Interference Device).

Medidas dc a temperatura variable

Para las medidas de magnetización *dc* a temperatura variable se fija el campo magnético y se hace variar la temperatura entre 2 a 300 K a un campo magnético externo de 1 kOe. Se realizaron dos tipos de medidas *dc* a temperatura variable, *de enfriamiento* y *calentamiento*, las cuales entregan información sobre el ordenamiento magnético del sistema.

Las correcciones diamagnéticas de los átomos constituyentes fueron calculadas, utilizando las constantes de Pascal ^[74]. La validación de los modelos analíticos ocupados para los ajustes de los datos magnéticos experimentales se realizó utilizando el factor de acuerdo (*R*), ecuación 14:

$$R = \frac{\sum [(\chi_M T)_{exp} - (\chi_M T)_{calc}]^2}{\sum [(\chi_M T)_{exp}]^2} \quad (14)$$

Medidas dc a campo variable

Las medidas de magnetización isotermales *dc* a campo variable se realizaron a 2 y 5 K, variando el campo magnético entre 50 y -50 kOe. Las medidas entre 0 y 50 kOe fueron comparadas con la curva teórica obtenida por medio de la expresión de Brillouin.

Medidas ac

Para las medidas de susceptibilidad *ac* en función de la temperatura se utilizó un campo oscilante de baja intensidad de hasta 3.95 Oe, con una frecuencia entre

1000 y 1 Hz. La susceptibilidad χ_{ac} se puede separar en dos componentes, la real o en fase, χ' , y la imaginaria o fuera de fase, χ'' ($\chi_{AC} = \chi' - \chi''$).

La susceptibilidad χ' se mantiene en fase con la frecuencia de oscilación del campo magnético externo, y ésta será igual a la susceptibilidad dc , siempre que los momentos magnéticos de la muestra puedan seguir la variación del campo alterno.

La susceptibilidad fuera de fase χ'' es la medida de la energía del campo alterno aplicado, la cual no es nula cuando hay momentos magnéticos no compensados a nivel molecular. Así, las medidas de susceptibilidad χ_{ac} permiten distinguir entre transiciones ferromagnéticas y antiferromagnéticas, puesto que éstas últimas no presentan señal imaginaria.

Para las medidas realizadas a los compuestos trinucleares de Fe^{III} , se realizaron medidas de susceptibilidad χ_{ac} , a temperatura variable, campo variable y a frecuencia variable.

4.9. Detalles Computacionales.

Se utilizaron cálculos del tipo no restringido, usando la Teoría de Funcionales de la Densidad para todos los compuestos informados en este trabajo de tesis, para poder estudiar sus propiedades magnéticas. Se utilizó la funcional híbrida B3LYP^[75], y como bases orbitales se usó la base triple- ζ desarrollada por Ahlrichs et al.^[76] para todos los átomos. Los cálculos de energía se realizaron utilizando el código *Gaussian09*^[77]. Las densidades de spin de Mulliken se obtuvieron de forma predeterminada con el programa *Gaussian09*. Las figuras de las densidades de espín fueron creadas utilizando el código libre MOLEKEL^[78]. Todos los cálculos de energía total se hicieron utilizando la estructura cristalina de los complejos, es decir no se realizaron cálculos de relajación de las especies.

5. Desarrollo Experimental

5.1 Síntesis Solvotermal

Las síntesis solvotermales de los compuestos **(1)** – **(7)** se realizaron en reactores autoclaves Parr, modelos 4744 (23 ml) y 4749 (46 ml), Figura 27. Se utilizó una estufa con control de tiempo y temperatura, *LabTech* modelo *LDO-060E*. Los reactivos y los solventes que se utilizaron en las síntesis fueron de calidad y se usaron sin purificación previa.



Figura 27: Componentes de un reactor Parr: vaso de teflón, camisa, y tapa de acero inoxidable.

5.1.1 Síntesis de los Compuestos de Fe^{III}

[Fe₃O(CH₃CO₂)₆(CH₃CONH₂)₃][FeCl₄] (1):

3 mmoles de FeCl₃·6H₂O (810 mg), 1 mmol de cloruro de trietanolamina (185 mg), 3 mmoles de acetato de sodio trihidratado (408 mg) fueron mezclados con 5 ml de CH₃CN en un reactor Parr, y fueron calentados a 150°C por 48 horas bajo condiciones de presión autogenerada. La suspensión que se obtuvo fue filtrada, y la solución separada se dejó evaporar a temperatura ambiente. Al cabo de unos días cristales de color rojo, aptos para difracción de rayos-X de monocristal, fueron obtenidos de la

solución. Rendimiento de la reacción en base a Fe^{III}, 54%. Análisis Elemental para **(1)**: Experimental: C, 24,1 %; N, 4,7 %; H, 3,7 %. Calculado: C, 23,7 %; N, 4,6 %; H, 3,7 %.

[Fe₃O(CH₃CO₂)₆(CH₃CONH₂)₃][FeBr₄] (2):

3 mmoles de FeBr₃ (870 mg), 1 mmol de cloruro de trietanolamina (185 mg), 3 mmoles de acetato de sodio trihidratado (408 mg) fueron mezclados con 5 ml de CH₃CN en un reactor Parr y fueron calentados a 150°C por 48 horas bajo condiciones de presión autogenerada. La suspensión que se obtuvo fue filtrada, y la solución separada se dejó evaporar a temperatura ambiente. Al cabo de unos días cristales de color rojo, aptos para difracción de rayos X de monocristal, fueron obtenidos de la solución. Rendimiento de la reacción en base a Fe^{III}, 63%. Análisis Elemental para **(2)**: Experimental: C, 20,8 %; N, 4,1 %; H, 3,2 %. Calculado: C, 19,8 %; N, 3,8 %; H, 3,0 %.

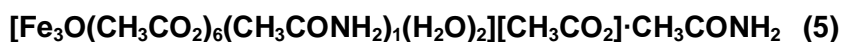
[Fe₃O(CH₃CO₂)₆(CH₃CONH₂)₃][BF₄· 0.5 CH₃CONH₂· 0.5 H₂O] (3):

3 mmoles de Fe(BF₄)₂·6H₂O (1013 mg), 1 mmol de cloruro de trietanolamina (185 mg), 3 mmoles de acetato de sodio trihidratado (408 mg) fueron mezclados con 5 ml de CH₃CN en un reactor Parr y fueron calentados a 150°C por 48 horas bajo condiciones de presión autogenerada. La suspensión que se obtuvo fue filtrada, y la solución separada se dejó evaporar a temperatura ambiente. Al cabo de unos días cristales de color rojo, aptos para difracción de rayos X de monocristal, fueron obtenidos de la solución. Rendimiento de la reacción en base a Fe^{III}, 46%. Análisis Elemental para **(3)**: Experimental: C, 24,8 %; N, 5,3 %; H, 3,9 %. Calculator: C, 25,7 %; N, 5,8 %; H, 4,3 %.

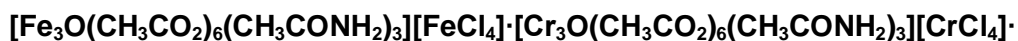
[Fe₃O(CH₃CO₂)₆(CH₃CONH₂)₃][GaCl₄] · [Fe₂GaO(CH₃CO₂)₆(CH₃CONH₂)₃][FeCl₄] (4)

3 mmoles de FeCl₃·6H₂O (810 mg), 2 mmoles de Ga(NO₃)₃·H₂O (511 mg), 1 mmol de cloruro de trietanolamina (185 mg), 3 mmoles de acetato de sodio trihidratado (408 mg) fueron mezclados con 5 ml de CH₃CN en un reactor Parr y fueron calentados a 150°C por 48 horas bajo condiciones de presión autogenerada. La suspensión que se obtuvo fue filtrada, y la solución separada se dejó evaporar a temperatura ambiente. Al cabo de unos días cristales de color rojo, aptos para difracción de rayos X de monocristal, fueron obtenidos de la solución. Rendimiento de la reacción en base a Fe^{III}, 48%.

Análisis Elemental para **(4)**: Experimental: C, 23,0 %; N, 5,2 %; H, 4,3 %. Calculado: C, 23,5 %; N, 4,5 %; H, 3,6 %.



3 mmoles de $\text{FeF}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (499 mg), 1 mmol de cloruro de trietanolamina (185 mg), 3 mmoles de acetato de sodio trihidratado (408 mg) fueron mezclados con 5 ml de CH_3CN en un reactor Parr y fueron calentados a 170°C por 168 horas bajo condiciones de presión autogenerada. La suspensión que se obtuvo fue filtrada, y la solución separada se dejó evaporar a temperatura ambiente. Al cabo de unos días cristales de color rojo, aptos para difracción de rayos X de monocristal, fueron obtenidos de la solución. Rendimiento de la reacción en base a Fe^{III} , 12%. Análisis Elemental para **(5)**: Experimental: C, 24,7 %; N, 5,0 %; H, 4,1 %. Calculado: C, 23,8 %; N, 4,6 %; H, 3,6 %.



2 mmoles de $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (540 mg), 1 mmol de $\text{CrCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (266 mg), 1 mmol de cloruro de trietanolamina (185 mg), 3 mmoles de acetato de sodio trihidratado (408 mg) fueron mezclados con 5 ml de CH_3CN en un reactor Parr y fueron calentados a 150°C por 48 horas bajo condiciones de presión autogenerada. La suspensión que se obtuvo fue filtrada, y la solución separada se dejó evaporar a temperatura ambiente. Al cabo de unos días cristales de color rojo, aptos para difracción de rayos X de monocristal, fueron obtenidos de la solución. Rendimiento de la reacción en base a Fe^{III} , 32%. Análisis Elemental para **(6)**: Experimental: C, 24,7 %; N, 5,0 %; H, 4,1 %. Calculado: C, 23,8 %; N, 4,6 %; H, 3,6 %.



3 mmoles de $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (810 mg), 1 mmol de cloruro de trietanolamina (185 mg), 3 mmoles de pivalato de sodio (327 mg) fueron mezclados con 5 ml de $(\text{CH}_3)_3\text{CCN}$ en un reactor Parr y fueron calentados a 150°C por 48 horas bajo condiciones de presión autogenerada. La suspensión que se obtuvo fue filtrada, y la solución separada se dejó evaporar a temperatura ambiente. Al cabo de unos días cristales de color rojo, aptos

para difracción de rayos X de monocristal, fueron obtenidos de la solución. Rendimiento de la reacción en base a Fe^{III}, 38%. Análisis Elemental para **(7)**: Experimental: C, 43,2 %; N, 4,1 %; H, 10,8 %. Calculado: C, 41,9 %; N, 3,2 %; H, 10,9 %.

5.2 Síntesis Tradicional

Las síntesis tradicionales fueron realizadas bajo condiciones de temperatura ambiente y 1 atm de presión. Los reactivos y los solventes que se utilizaron en las síntesis fueron de calidad y se usaron sin purificación previa.

5.2.1. Síntesis de Compuesto Trinuclear de Cu^{II}

Cu₃(μ₃OH)(pz)₃(pzH)₃(BF₄)](BF₄) **(8)**

El compuesto Cu₃(μ₃OH)(pz)₃(pzH)₃(BF₄)](BF₄) **(8)**, se obtuvo a partir de una solución de metanol de Cu(BF₄)₂·H₂O (3 mmoles), a la cual se agregó una solución de 3 mmoles de pirazol y 3 mmoles de dietilamina en 15 ml de metanol. Esta solución cambia de color celeste a color verde-azul, y al cabo de 3 días por evaporación a temperatura ambiente, cristales de color azul-verdoso de **(8)** aptos para difracción se forman de la solución madre. Rendimiento de la reacción en base a Cu^{II}, 43%. Análisis Elemental para **(8)**: Experimental: C, 27,9 %; N, 19,5 %; H, 3,2 %. Calculado: C, 27,5 %; N, 21,4 %; H, 2,7 %.

5.2.2. Síntesis de Compuestos Hexanucleares de Cu^{II}

[Cu₆(μ₆O)(μ₂H₂O)(μ₃OCH₃)₂(μ₂OCH₃)₂(3,5-pzMe₂)₆] **(9)**

El compuesto [Cu₆(μ₆O)(μ₂H₂O)(μ₃OCH₃)₂(μ₂OCH₃)₂(3,5-pzMe₂)₆] **(9)** se obtuvo de la reacción de 3 mmoles de Cu(BF₄)₂·H₂O, 3 mmoles de 3,5-HpzMe₂ y 3 mmoles de dietilamina (DEA), en una mezcla de CH₃OH:CHCl₃ en una razón de 3 : 1. Utilizando éter etílico, el cual se hace difundir en la solución reaccionante se obtienen al cabo de unos días cristales aptos para difracción de rayos-X de monocristal. Este mismo producto se obtiene como un material microcristalino al realizar la síntesis solamente

en CH₃OH. Esto se corrobora con el difractograma de polvo, ver Figura 28. Rendimiento de la reacción en base a Cu^{II}, 65%. Análisis Elemental para **(9)**: Experimental: C, 32,5 %; N, 13,5 %; H, 4,6 %. Calculado: C, 31,1 %; N, 14,0 %; H, 3,8 %.

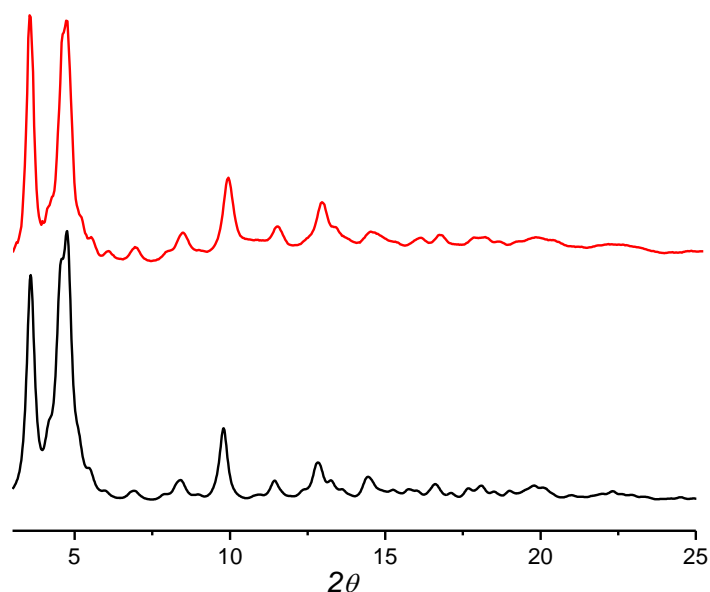


Figura 28: Patrones de difracción de rayos-X de polvo para el compuesto **(9)**. Línea negra, patrón de difracción calculado del compuesto **(9)**, línea roja, patrón de difracción experimental para polvo microcristalino.

[Cu₆(μ₂OH)₆(3,5-pzMe₂)₆(H₂O)] · CHCl₃ (10)

El precipitado microcristalino de **(9)** se disuelve en CHCl₃ formándose una solución verde, a la cual se agregan 5 ml de H₂O y se deja agitar por 5 horas. La solución verde cambia a color azul-violeta. Por decantación se separa la fase orgánica (solución azul-violeta) de la fase acuosa, y a la fase orgánica se le difunde acetonitrilo obteniéndose cristales color violeta oscuro de [Cu₆(μ₂OH)₆(3,5-pzMe₂)₆(H₂O)]·CHCl₃ **(10)**. Rendimiento de la reacción en base a Cu^{II}, 27%. Análisis Elemental para **(10)**: Experimental: C, 35,2 %; N, 14,6 %; H, 5,5 %. Calculado: C, 36,5 %; N, 15,1 %; H, 4,8 %.

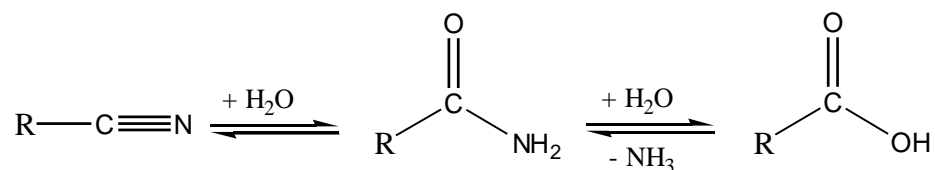
6. Resultados y Discusión

6.1. Sistemas Trinucleares Oxo Centrados de Fe^{III}

6.1.1 Síntesis

La síntesis de los compuestos trinucleares de hierro (III) **(1)**, **(2)** y **(3)** se realizó utilizando las siguientes sales de Fe^{III} (FeCl₃·6H₂O, FeBr₃ y Fe(BF₄)₂·6H₂O) más CH₃COONa·3H₂O y teaH₃·HCl (cloruro de trietilamonio) en CH₃CN, bajo condiciones de síntesis solvotermal, obteniéndose como productos finales; [Fe₃O(CH₃CO₂)₆(CH₃CONH₂)₃][FeCl₄] **(1)**, [Fe₃O(CH₃CO₂)₆(CH₃CONH₂)₃][FeBr₄] **(2)** y [Fe₃O(CH₃CO₂)₆(CH₃CONH₂)₃]BF₄·0.5CH₃CONH₂·0.5H₂O **(3)**, como aptos para difracción de rayos-X.

Se debe mencionar que el ligando acetamida, presente en los tres compuestos caracterizados no estaba como reactivo de partida. Esto se puede explicar suponiendo que proviene de la hidrólisis del acetonitrilo utilizado como solvente bajo condiciones solvotermales, como se muestra en el Esquema 1. De acuerdo a Klein et al. ^[79] la reacción hidrotérmal en presencia de moléculas de agua en un sistema donde el solvente es un nitrilo permite la adición de moléculas de agua a este grupo, a través de un ataque nucleofílico 1,2 sobre el carbono del grupo C≡N. Para el caso del acetonitrilo, la reacción nucleofílica con agua da por resultado acetamida, que reacciona de manera reversible para producir ácido acético y amoníaco.



Esquema 1: Mecanismo de hidrólisis de nitrilos bajo condiciones de síntesis solvotermal

La formación de un compuesto de coordinación dinuclear, $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4][\text{CH}_3\text{CONH}_3]_2$ con ligandos acetato y contracciones de acetamidas protonadas que provienen de la hidrólisis del solvente acetonitrilo fue también informada previamente por Xu et al. ^[80]. A diferencia de los compuestos obtenidos en esta tesis, donde la acetamida enlaza directamente a los centros metálicos, en el trabajo de Xu et al. las acetamidas se encuentran protonadas y actúan como contracciones. El compuesto se obtiene por síntesis solvotermal con acetonitrilo como solvente, y con $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 5,5-dimetil-imidazolidina-2,4-diona como reactivos de partida, sin que este último reactivo se enlace a los centros de Cu^{II} del producto.

Para poder entender mejor estos sistemas desde el punto de vista magnético se intentó realizar la síntesis de otros compuestos trinucleares. En la primera síntesis, utilizando $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, se logró obtener un sistema trinuclear de Fe^{III} , $\{[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_1(\text{H}_2\text{O})_2]\}\{[\text{CH}_3\text{CO}_2]_2\} \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2$ (**5**). De las variaciones de las condiciones de síntesis (temperatura, tiempo, volumen, concentración) permitió la obtención del compuesto trinuclear que presentara como anión $[\text{FeF}_4]^-$. Este compuesto trinuclear presenta como ligandos axiales moléculas de acetamida y moléculas de H_2O ; también existe una acetamida como molécula de solvatación.

En otra síntesis se intentó obtener un compuesto que presentara un anión diamagnético. Se logró sintetizar un compuesto heteronuclear de Fe/Ga, utilizando $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, y $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\{[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3][\text{Fe}_2\text{GaO}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3]\}_x\{[\text{GaCl}_4][\text{FeCl}_4]\}_y$ (**4**), el cual fue analizado por SEM-EDX, encontrándose que la relación Fe:Ga es de 3:1, Figura S1 (Anexo 1).

Además se pudo sintetizar otro compuesto heteronuclear de Fe/Cr, utilizando una relación molar de 2:1 de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Por SEM-EDX se encontró que la relación entre Fe y Cr es de 1:1, Figura S2 (Anexo 1). Esta relación indica que existen alternadamente centros de Cr^{III} que reemplazan a los centros de Fe^{III} en toda la red cristalina. Tomando en consideración la alta simetría del sistema es imposible

distinguir entre los centros de Fe^{III} y Cr^{III}. Finalmente, se propuso que este compuesto podría corresponder a la siguiente fórmula, $\{[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3][\text{Cr}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3][\text{Fe}_2\text{CrO}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3][\text{Fe}_1\text{Cr}_2\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3]\}_x\{[\text{FeCl}_4]_2[\text{CrCl}_4]_2\}_y$ **(6)**.

Además se estudió la reacción solvotermal, reemplazando el acetato de sodio y acetonitrilo por pivalato de sodio y trimetilacetanitrilo. Se obtuvo un compuesto trinuclear oxo centrado de Fe^{III} que presenta pivalatos y trimetilacetamidas como ligandos, siendo la fórmula de este compuesto, $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{CO}_2)_6(\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{CONH}_2)_3][\text{FeCl}_4]$ **(7)**. La fuente de estos ligandos fue pivalato de sodio y trimetilacetanitrilo, éste último hidrolizándose bajo las condiciones solvotermales utilizadas, para dar la amida correspondiente.

6.1.2. Espectroscopia Infrarroja

Los espectros infrarrojos de los siete compuestos de Fe^{III} que se informan en este trabajo de tesis mostraron dos bandas características de la vibración de estiramiento del enlace N-H del grupo amida; estas son 3425 cm⁻¹ y 3349 cm⁻¹ para el compuesto **(1)**, 3421 cm⁻¹ y 3351 cm⁻¹ para el compuesto **(2)**, 3430 cm⁻¹ y 3374 cm⁻¹ para el compuesto **(3)**, 3426 cm⁻¹ y 3350 cm⁻¹ para el compuesto **(4)**. Para el compuesto **(5)** es posible observar las bandas correspondientes al estiramiento N-H, 3426 cm⁻¹ y 3364 cm⁻¹, pero en este caso las bandas se encuentran solapadas por una banda muy ancha que puede ser atribuida a la existencia de moléculas de H₂O de solvatación en la red cristalina, y además a una molécula de agua coordinada a la unidad trinuclear. El compuesto heteronuclear de Fe^{III}/Cr^{III} **(6)**, presenta las bandas asociadas al grupo amida en 3426 cm⁻¹ y 3351 cm⁻¹. Finalmente para el compuesto **(7)**, las bandas de vibración de estiramiento del enlace N-H del grupo amida están en 3432 cm⁻¹ y 3378 cm⁻¹.

Los espectros de todos los compuestos de Fe^{III}, presentan dos bandas de absorción intensas alrededor de los 1640 y 1440 cm⁻¹, que corresponden a las

vibraciones asimétrica y simétrica del grupo carboxilato. Para todos los compuestos el valor de Δ es del orden de 200 cm^{-1} , el cual puede ser asociado a la coordinación bidentada del ligando acetato a los centros metálicos ^[81].

Los siete compuestos mencionados anteriormente presentan una señal en el rango de $610 - 619\text{ cm}^{-1}$, siendo esta banda asociada al modo de vibración ν_{as} del grupo oxo centrado, Fe_3O^{17} . Esta es una banda muy característica de este tipo de compuestos. Puede ser utilizada como referencia para la caracterización de compuestos trinucleares oxo centrados, ya que independientemente del tipo de ligando axial que exista en estos compuestos no se observa un corrimiento significativo de esta señal, tal como se ha observado para los compuestos estudiados en esta tesis. Figura 29.

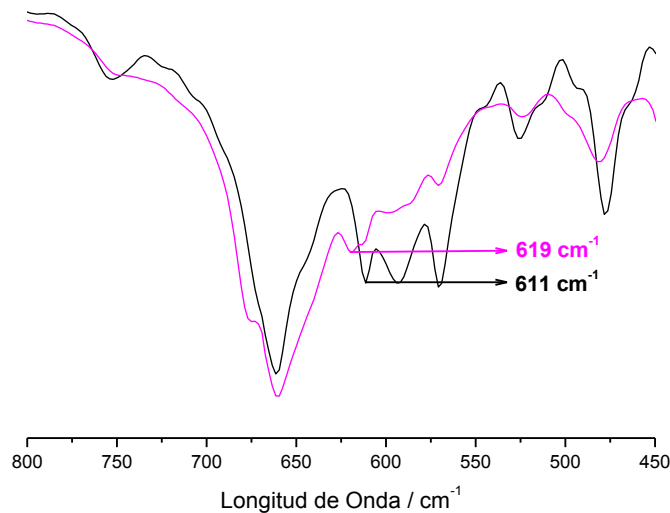


Figura 29: Región entre $800 - 450\text{ cm}^{-1}$, donde se puede observar la vibración asimétrica del grupo M_3O para el compuesto **(1)**, (negro) y el **(6)**, (violeta).

6.1.3. Caracterización Estructural

Los datos cristalográficos para las estructuras de los complejos Fe^{III} se muestran en la Tabla S1, en el Anexo 1.

6.1.3.1 [Fe₃O(CH₃CO₂)₆(CH₃CONH₂)₃][FeCl₄] (1)

El cluster catiónico, [Fe₃O(CH₃CO₂)₆(CH₃CONH₂)₃]⁺ tiene una estructura oxo centrada con tres átomos de Fe^{III} equivalentes, donde cada Fe^{III} presenta una geometría octaédrica distorsionada (Figura 30). La especie trinuclear, [Fe₃O(CH₃CO₂)₆(CH₃CONH₂)₃]⁺ posee simetría C₃. El plano formado por el grupo O-C-N de cada acetamida está dispuesto en un ángulo de 43.1° con el plano de la unidad Fe₃O. La disposición espacial que presentan los ligandos acetamida en el complejo trinuclear, donde todas las acetamidas apuntan en la misma dirección, hace que este compuesto sea quiral en el estado sólido. Los tres átomos de Fe^{III} forman un triángulo equilátero con una distancia metal-metal de 3,313(2) Å, donde todos los triángulos equiláteros de la red cristalina apuntan en la misma dirección.

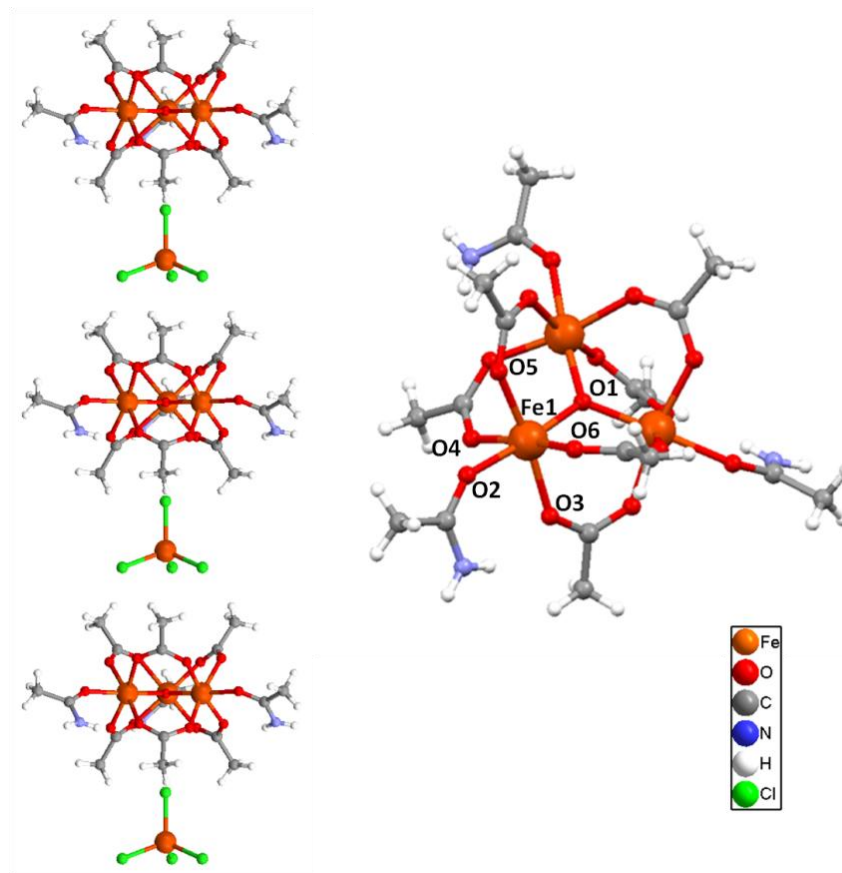


Figura 30: Estructura cristalina de $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3][\text{FeCl}_4]$ (**1**) y empaquetamiento cristalino del sistema, observándose la cadena iónica a lo largo del eje cristalográfico *c* (izquierda).

La unidad catiónica trinuclear se encuentra balanceada por el anión tetracloroferrato(III), $[\text{FeCl}_4]^-$. Estos aniones tetraédricos de $[\text{FeCl}_4]^-$ se encuentran ubicados simétricamente entre los cationes $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3]^+$, extendiéndose a lo largo del eje *c*, Figura 30, siendo la distancia entre los centros de Fe del trímero y Fe del monómero de 6,597(2) Å. La distancia entre los átomos de Fe^{III} de los aniones $[\text{FeCl}_4]^-$ vecinos es de 9,861(1) Å. Basado en el trabajo de Bondi et al.^[82], el cual define las distancias de puente de hidrógeno e interacciones de van der Waals, se encontró que en el sistema existen interacciones de los dos tipos. Existen interacciones del tipo van der Waals entre los hidrógenos del grupo acetato y los átomos de cloro del contraanión, con distancias $\text{Cl}\cdots\text{H}$ entre 2,9162(6) y 3,354(3) Å.

También existen interacciones intermoleculares del tipo puente de hidrógeno entre los trímeros. Por ejemplo, el puente de hidrógeno, entre un hidrógeno de la acetamida y un oxígeno del grupo acetato coordinado del trímero vecino ($H3-O6 = 2,214(5) \text{ \AA}$). Esta red de interacciones intermoleculares contribuye a la estabilización de la red cristalina de este compuesto. Figura 31.

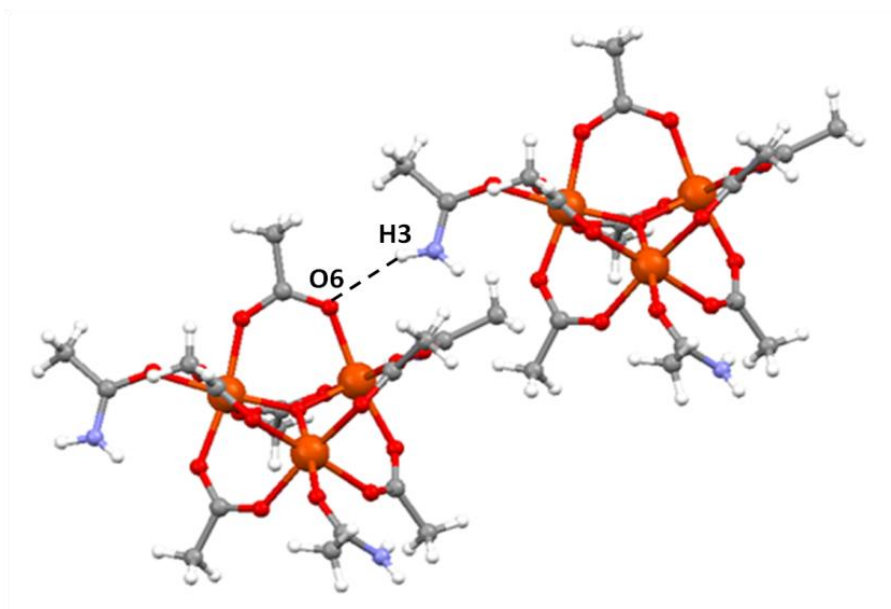


Figura 31: Interacciones de puente de hidrógeno entre las unidades trinucleares para $[Fe_3O(CH_3CO_2)_6(CH_3CONH_2)_3][FeCl_4]$ (**1**).

6.1.3.2 $[Fe_3O(CH_3CO_2)_6(CH_3CONH_2)_3][FeBr_4]$ (**2**)

El compuesto (**2**) presenta un arreglo estructural muy similar al que muestra el compuesto (**1**). Esto se puede ver en los parámetros de celda que se obtuvieron, donde los valores de a , b , c , α , β y γ son casi idénticos para los dos compuestos (Tabla S1, Anexo 1). Respecto a las geometrías de los centros metálicos se puede observar que también las geometrías de los centros de Fe^{III} se encuentran distorsionadas. El compuesto (**2**) presenta el mismo grupo espacial R3 que el compuesto (**1**), indicando que la disposición espacial de las CH_3CONH_2 induce quiralidad en este compuesto en el estado sólido. Estos ligandos axiales se encuentran

casi perpendiculares al plano que forman los centros de Fe^{III} , formando un ángulo de $88,4^\circ$. Figura 32. La unidad trinuclear adopta un arreglo de triángulo equilátero, con una distancia entre los átomos de Fe^{III} de $3,289(1)$ Å.

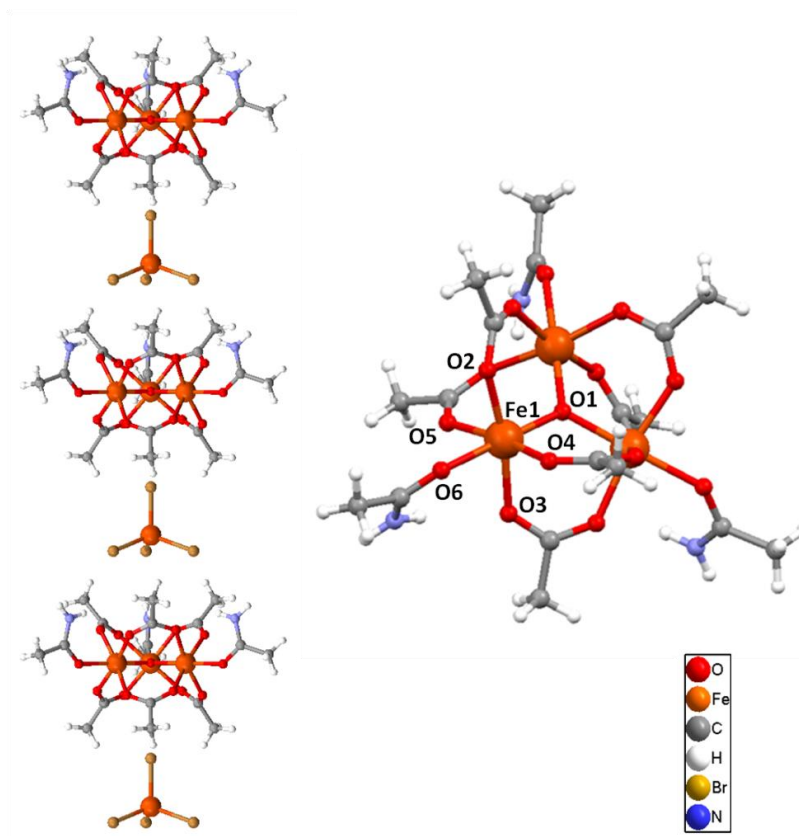


Figura 32: Estructura cristalina de $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3][\text{FeBr}_4]$ (**2**), y empaquetamiento cristalino del sistema, observándose la cadena iónica a lo largo del eje cristalográfico *c* (izquierda).

Este compuesto presenta como contraanión un tetrahalogenometalato(III) de fórmula $[\text{FeBr}_4]$. Al igual que (**1**), este compuesto presenta una orientación preferencial a lo largo del eje cristalográfico *c*. Las unidades aniónicas $[\text{FeBr}_4]^-$ se encuentran entre dos unidades trinucleares; esta unidad tetraédrica es estabilizada por la existencia de interacciones del tipo van der Waals entre el monómero y el trímero oxo-centrado, ya que la distancia entre los átomos de Br^- y los H de los grupos metilos de uno de los acetatos del compuesto trinuclear es de $3,0354(4)$ Å, siendo muy larga para

considerarla como un puente de hidrógeno. Este compuesto también presenta interacciones de puentes de hidrógeno entre las unidades trinucleares, las que junto con las interacciones del tipo van der Waals entre el monómero y el trímero oxo-centrado, estabilizan la red cristalina de este compuesto. Se puede mencionar dos de ellas, una entre un hidrógeno del grupo NH_2 de una acetamida y el oxígeno de la acetamida del trímero vecino, H3-O6 (2,023(4) Å). Figura 33.

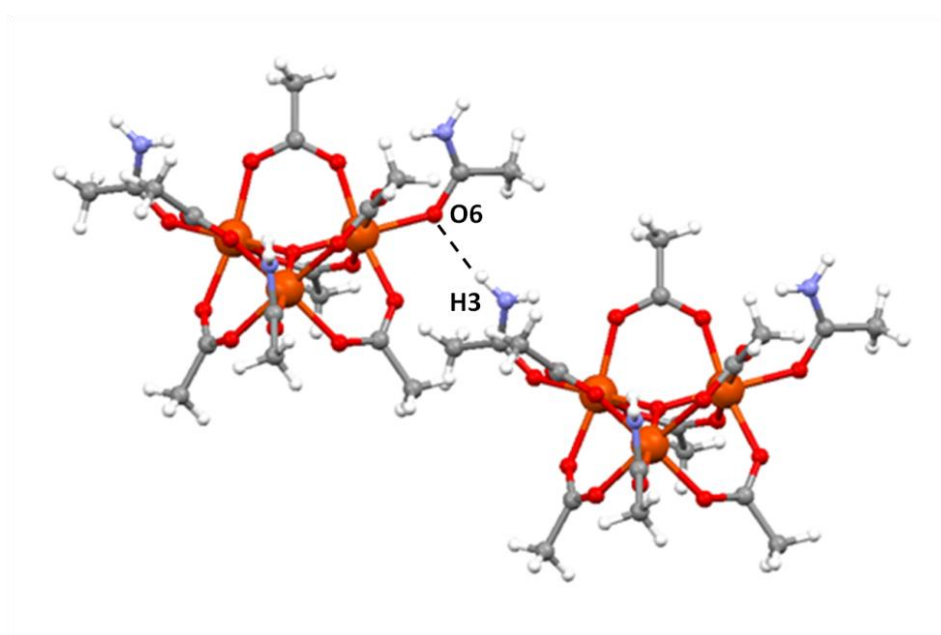


Figura 33: Interacciones de puente de hidrógeno entre la unidades trinucleares para $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3][\text{FeBr}_4]$ (**2**).

6.1.3.3 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3]\text{BF}_4 \cdot 0.5 \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ (**3**)

En este caso se obtuvo un compuesto similar a los mencionados anteriormente, el cual mantiene la unidad trinuclear, $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3]^+$. Sin embargo, este sistema cristaliza en un grupo espacial diferente, $P2_1/n$, (Tabla S1, Anexo 1). Este cambio ocurre, entre otras razones, por el cambio en las disposiciones en la coordinación de los ligandos acetamida, ya que una acetamida coordina en sentido contrario a los otros dos ligandos. La otra razón podría ser que este ligando se encuentra fuera del plano que forma la unidad trinuclear Fe_3O . En este caso se tiene

también que las geometrías octaédricas de los centros de Fe^{III} se encuentran distorsionadas. Se puede mencionar que el triángulo que forman los centros de Fe^{III} ya no es equilátero, sino que un triángulo escaleno con distancias Fe-Fe de 3,308(1) Å, 3,297(1) Å y 3,287(1) Å. Figura 34.

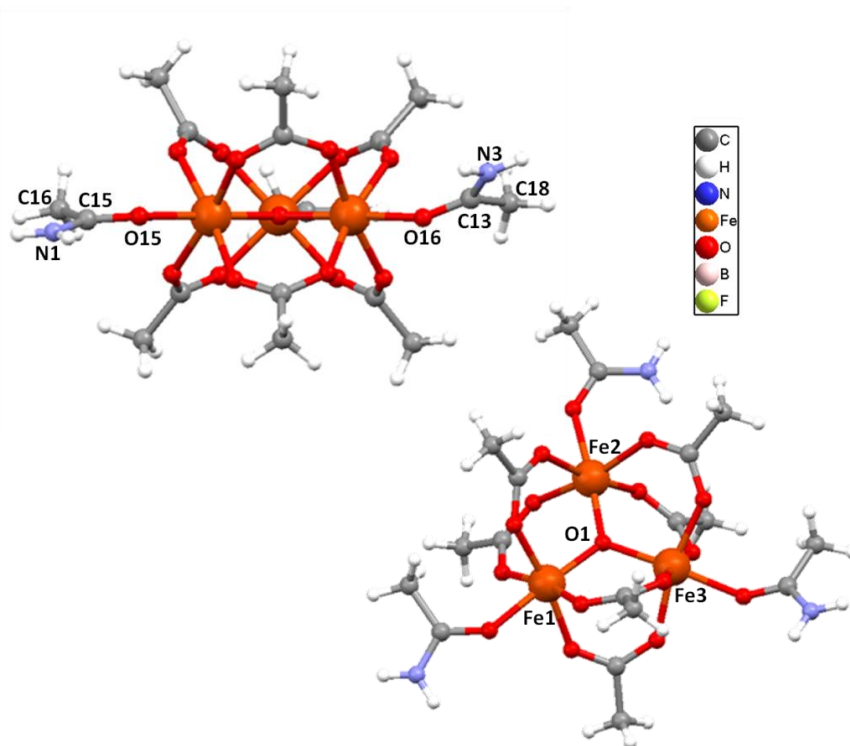


Figura 34: Estructura cristalina de $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3][\text{BF}_4]$ (**3**) y disposiciones de los ligandos acetamida.

La disposición espacial de las unidades que forman este compuesto en la red cristalina no es la misma que la del compuesto (**1**). La disposición de los arreglos triangulares en el empaquetamiento cristalino de este sistema ya no presenta una orientación a lo largo del eje *c* sino que los triángulos que forman las unidades trinucleares apuntan en direcciones diferentes. En este sistema existe como contraanión un BF_4^- , el cual presenta geometría tetraédrica al igual que los contraaniones $[\text{FeCl}_4]^-$ y $[\text{FeBr}_4]^-$. El ordenamiento que presenta este compuesto también se debe a la presencia de moléculas de solvato, CH_3CONH_2 . Existen interacciones de puente de hidrógeno que estabilizan la red cristalina. Entre ellas, se

pueden mencionar las interacciones entre hidrógenos metálicos y átomos de flúor del contraanión, H4C-F3 (2,589(3) Å); F4-H8A (2,870(2) Å) e interacciones de puente de hidrógeno entre trímeros, entre hidrógenos del grupo NH₂ de la amida y oxígenos del grupo acetato del trímero vecino, H10B-O4 (2,429(6) Å). Figura 35.

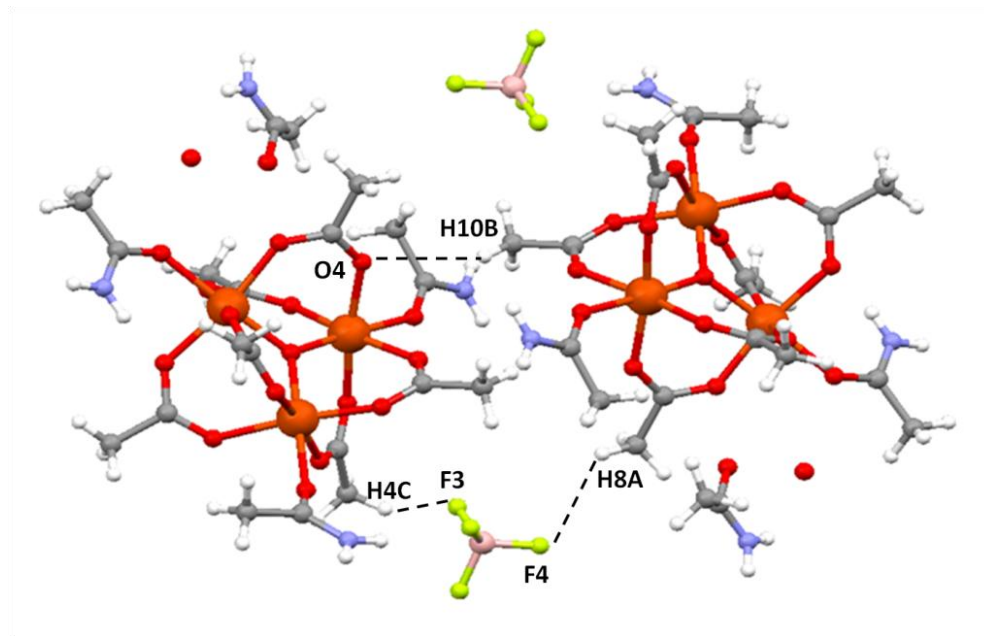
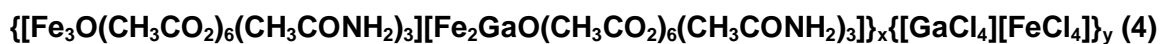


Figura 35: Empaquetamiento cristalino e interacciones de puente de hidrógeno para $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3][\text{BF}_4]$ (**3**).

6.1.3.4



El compuesto (**4**) es isoestructural a (**1**) y (**2**). Los parámetros de celda obtenidos a , b , c , α , β y γ , son casi idénticos a los anteriormente mencionados (Tabla S1, Anexo 1). El análisis SEM-EDX indica que el sistema presenta una relación Fe:Ga de 3:1, Figura S1 (Anexo 1). Para determinar la fórmula del compuesto se realizó un análisis de espectroscopia de masa; éste mostró que existen dos señales intensas correspondientes a las especies, $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CH}_3\text{CONH}_2)]^+$ (pico; 715 uma) y $[\text{Fe}_2\text{GaO}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CH}_3\text{CONH}_2)]^+$ (pico; 728 uma), siendo la primera señal mayor que la segunda (razón entre las áreas 3:1), indicando que existen dos especies

trinucleares, una correspondiente a $\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}$, y otra en menor proporción correspondiente a $\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{GaO}$, Figura S3 (Anexo 1). Por lo que, la composición del compuesto sería $\{[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3][\text{Fe}_2\text{GaO}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3]\}_x\{[\text{GaCl}_4][\text{FeCl}_4]\}_y$.

El compuesto presenta un grupo espacial R3, indicando que el compuesto es quiral al igual que para **(1)** y **(2)**. La unidad trinuclear se puede describir como un triángulo equilátero con una distancia entre los centros metálicos de 3,3076(7) Å y la distancia M-O de la unidad M_3O es 1,9098(5) Å. Al igual que en **(1)** y **(2)** la orientación espacial de los ligandos axiales acetamida confieren la quiralidad a este sistema, Figura 36. El ligando axial acetamida presenta ocupancias parciales, lo que hace que existan dos disposiciones espaciales para el ligando acetamida. En un caso la acetamida está formando un ángulo de 86,8° respecto al plano de los centros de M^{III} de la unidad M_3O , y en el segundo caso la acetamida forma un ángulo de 41,4°.

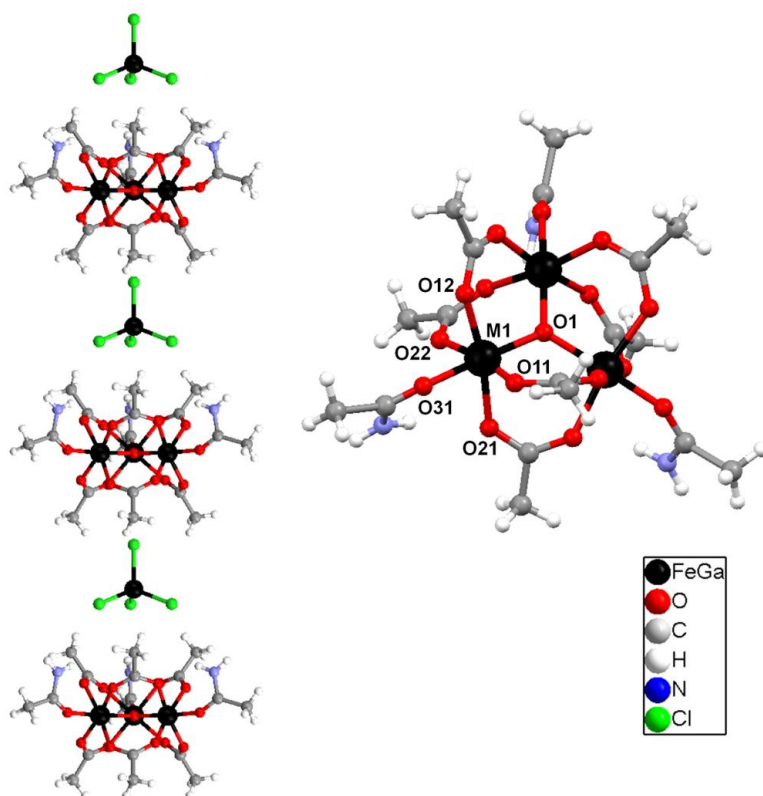


Figura 36: Estructura y empaquetamiento cristalino de $\{[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3][\text{Fe}_2\text{GaO}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3]\}_x[\text{GaCl}_4][\text{FeCl}_4]\}_y$ (**4**).

Al igual que el compuesto **(1)** y **(2)**, este compuesto presenta una orientación a lo largo del eje cristalográfico *c*. Las unidades aniónicas $[\text{MCl}_4]^-$ se localizan entre dos unidades trinucleares, encontrándose esta unidad tetraédrica estabilizada por la existencia de interacciones del tipo van der Waals entre el monómero y el trímero oxo-centrado. La distancia entre los átomos de cloro y los átomos de hidrógeno del ligando acetato es 3,033(2) Å; esta distancia es muy larga para ser considerarla como un puente de hidrógeno ^[82]. Al igual que para todos los otros compuestos la estructura cristalina presenta una red de interacciones de puente de hidrógeno que la estabilizan. La primera entre un hidrógeno del grupo NH_2 de una acetamida y el oxígeno de la acetamida del trímero vecino, H5-O8 (2,176(5) Å). La otra es la que existe entre uno de los hidrógenos del grupo CH_3 de una acetamida y el oxígeno de un acetato del trímero vecino, H6-O6 (2,354(5) Å). Figura 37.

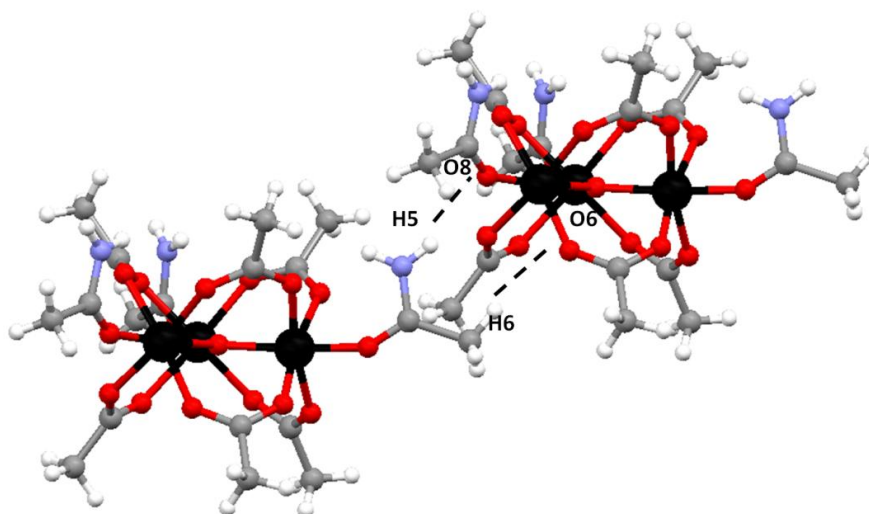


Figura 37: Interacciones de puente de hidrogeno entre unidades trinucleares para el compuesto **(4)**.

**6.1.3.5 $\{[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_1(\text{H}_2\text{O})_2]\}_x$
 $\{[\text{CH}_3\text{CO}_2][\text{CH}_3\text{CO}_2]\}_y \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2$ **(5)****

La red cristalina de este compuesto está formada por dos unidades trinucleares que se solapan una con otra, sobre el oxígeno, O15. Por esto, es que pareciera que la estructura trinuclear está unida a la otra unidad trinuclear adyacente. En una unidad trinuclear existen dos ligandos acetamida y una molécula de H_2O como ligandos axiales, y en la otra existen dos moléculas de H_2O y una molécula de acetamida como ligandos axiales. La unidad catiónica está formada por dos especies, $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_1]^+$ y $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_1(\text{H}_2\text{O})_2]^+$. La unidad catiónica se encuentra contrabalanceada por un grupo CH_3COO^- . Existe además una molécula de acetamida ocluida en la red cristalina. Figura 38. La composición química de este compuesto fue corroborada por el análisis elemental (C, N y H) y por el análisis termogravimétrico. El análisis termogravimétrico del compuesto muestra una pérdida de un 3 % entre los 25°C a los $70,9^\circ\text{C}$ que se debe a la eliminación de una molécula de CH_3CONH_2 . También, el termograma indica que entre los 107°C a los 190°C existe una pérdida de masa de un 22 %, la cual se debe a la

eliminación del contraanión (CH_3COO^-) y de los ligandos axiales (CH_3CONH_2 y H_2O), Figura S4 (Anexo 1).

En este compuesto los centros de Fe^{III} presentan geometrías octaédricas altamente distorsionadas, formando en un caso un ángulo O3-Fe3-O7 de aproximadamente 170° . La unidad triangular formada por los centros de Fe se encuentra, por lo tanto, altamente distorsionada siendo las distancias entre los centros de Fe^{III} de $3,312(2)$ Å, $3,292(2)$ Å y $3,323(2)$ Å, lo que se ve reflejado en las distancias Fe-O ($\mu_3\text{O}$), que van de los $1,928(4)$ Å para Fe3-O1A hasta los $1,892(4)$ Å para Fe2-O1A. La red cristalina muestra la existencia de una serie de puentes de hidrógeno, que estabilizan la red cristalina. Existen puentes de hidrógeno entre las moléculas de CH_3CONH_2 presentes y las unidades trinucleares, además de puentes de hidrógeno entre las unidades trinucleares. Uno de estos puentes de hidrógeno es el que se forma entre H8C (hidrógeno metílico de un grupo carboxilato) y el oxígeno, O8, de la molécula de H_2O coordinada del trímero adyacente, $2,607(5)$ Å, Figura 39.

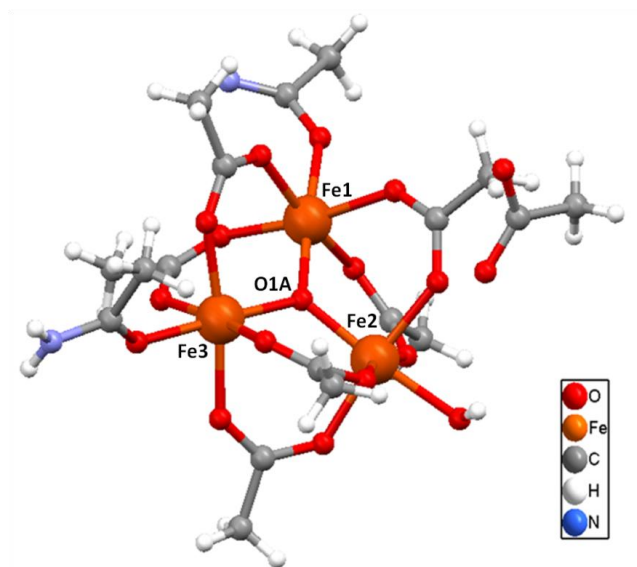


Figura 38: Estructura cristalina de $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_1]^+$ y numeración de los centros metálicos y el átomo de oxígeno central.

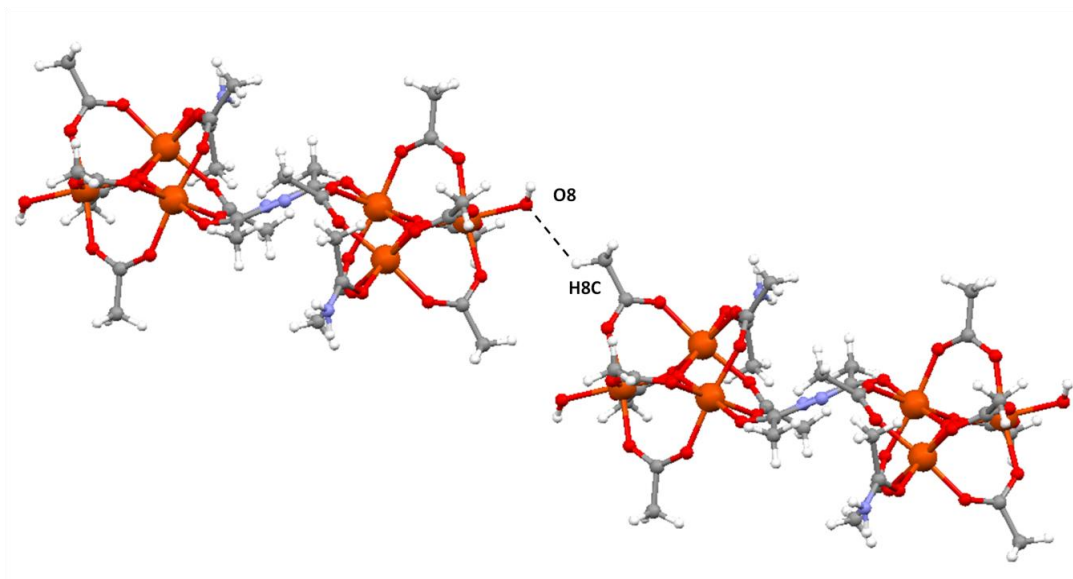


Figura 39: Empaquetamiento cristalino de
 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_1][\text{CH}_3\text{CO}_2] \cdot$
 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_1(\text{H}_2\text{O})_2][\text{CH}_3\text{CO}_2] \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2$ (**5**).

**6.1.3.6 $\{[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3][\text{Cr}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3]$
 $[\text{Fe}_2\text{CrO}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3][\text{Fe}_1\text{Cr}_2\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3]\}_x$
 $\{[\text{FeCl}_4]_2[\text{CrCl}_4]_2\}_y$ (**6**)**

Este compuesto es isoestructural a (**1**), (**2**) y (**4**); esto se ve reflejado en los parámetros de la celda unidad de estos sistemas. Al igual que en las estructuras anteriores que presentan un anión tetrahalogenometalato(III), compuestos (**1**), (**2**) y (**4**), el sistema cristaliza en un grupo espacial R3 (Tabla S1, Anexo 1). Los centros metálicos se encuentran distorsionados, siendo la distancia metal-oxígeno $\mu_3\text{O}$ de 1,9037(1) Å. La unidad trinuclear se puede describir como un triángulo equilátero, con una distancia entre los centros metálicos de 3,2970(2) Å. La especie trinuclear, $[\text{M}_3(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3]^+$, también posee simetría C_3 . Los ligandos acetamida, al igual que en los casos de los compuestos (**1**), (**2**) y (**4**) se encuentran todos orientados en el mismo sentido contra-reloj, y formando un ángulo de $42,5^\circ$ entre la acetamida y el plano de la unidad M_3O , haciendo que el compuesto presente quiralidad. Figura 40. Por SEM-EDX se encontró que la relación entre Fe y Cr es de 1:1. Esta relación indica que

los centros de Fe^{III} y Cr^{III} se encuentran distribuidos aleatoriamente en toda la red cristalina, Figura S2 (Anexo 1). Finalmente, se propuso que este compuesto podría ser descrito por fórmula,

$$\{[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3][\text{Cr}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3]$$

$$[\text{Fe}_2\text{CrO}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3][\text{Fe}_1\text{Cr}_2\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3]\}_x\{[\text{FeCl}_4]_2[\text{CrCl}_4]_2\}_y$$

(6)

La unidad trinuclear se encuentra balanceada por un anión tetraclorometalato (III), $[\text{MCl}_4]^-$, donde $\text{M} = \text{Fe}$ o Cr . Éstos aniones tetraédricos de $[\text{MCl}_4]^-$ se encuentran ubicados simétricamente entre los cationes $[\text{M}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3]^+$, generando una cadena iónica que se extiende a lo largo del eje c , al igual que para **(1)**, **(2)** y **(4)**. Figura 40.

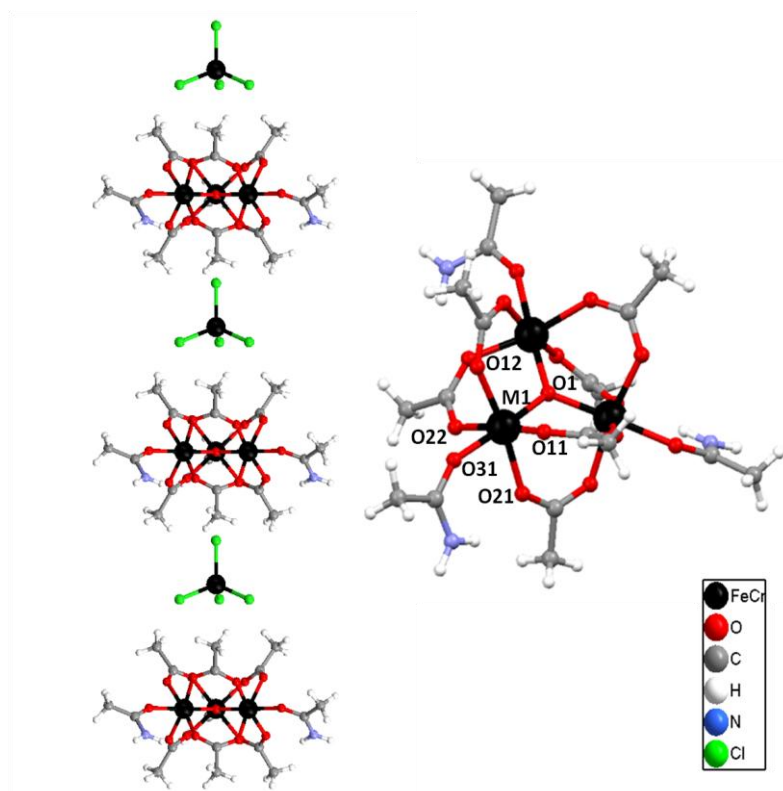


Figura 40: Estructura y empaquetamiento cristalino de

$$\{[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3][\text{Cr}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3]$$

$$[\text{Fe}_2\text{CrO}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3][\text{Fe}_1\text{Cr}_2\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3]\}_x\{[\text{FeCl}_4]_2[\text{CrCl}_4]_2\}_y$$

(6).

En este compuesto existe interacciones del tipo van der Waals entre átomos de Cl⁻ del tetraclorometalato(III) y un hidrógeno metílico del grupo amida (H33B-CL1) con una distancia de 2,8884(1) Å, y entre los hidrógenos del grupo CH₃ del acetato y los átomos de cloro del tetraclorometalato, con distancias de 2,843(3) Å y 3,131(4) Å. También existen interacciones de puente de hidrógeno entre trómeros vecinos, entre los átomos de oxígeno de un acetato y los átomos de hidrógeno del grupo NH₂ de la amida, con una distancia H32A-O11 = 2,195(3) Å. Figura 41.

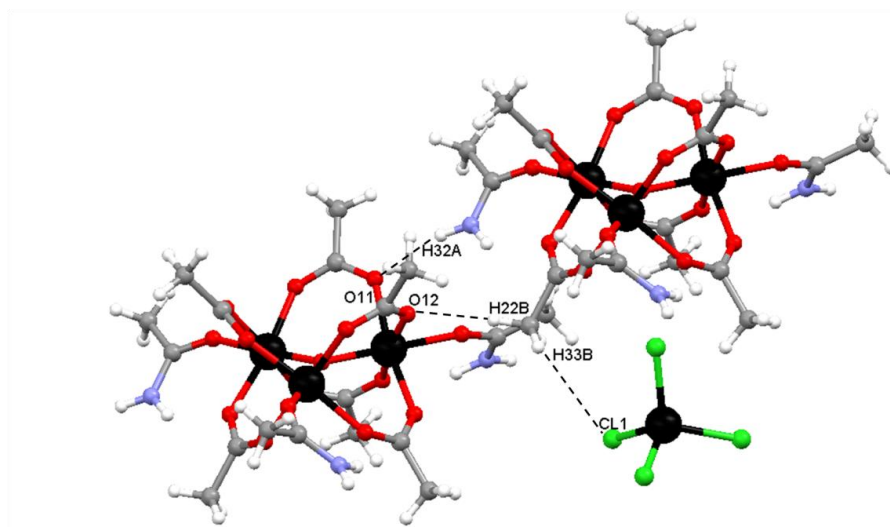


Figura 41: Interacciones de puente de hidrógeno entre las unidades trinucleares para
 $\{[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3][\text{Cr}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3]$
 $[\text{Fe}_2\text{CrO}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3][\text{Fe}_1\text{Cr}_2\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3]\}_x\{[\text{FeCl}_4]_2[\text{CrCl}_4]_2\}_y$
(6).

6.1.3.7 $[\text{Fe}_3\text{O}((\text{CH}_3)_3\text{H}_3\text{CO}_2)_6((\text{CH}_3)_3\text{H}_3\text{CONH}_2)_3][\text{FeCl}_4]$ (7)

En el compuesto **(7)** las unidades trinucleares presentan pivalatos en vez de acetatos. En este caso existen dos unidades Fe₃O, las cuales forman triángulos escalenos. Las distancias de enlace entre los centros de Fe^{III} en estas estructuras varían entre 3,317(4) Å para Fe2-Fe3 y 3,302(4) Å para Fe4-Fe5. Mientras las distancias de enlace Fe-O (μ₃O) varían de 1,943(1) Å para Fe1-O1 a 1,851(1) Å para Fe3-O1. En este sistema las estructuras se encuentran muy distorsionadas, siendo, por

ejemplo, el ángulo O23-Fe6-O27, 168.09°, esto se debe al impedimento estérico que se origina entre los metilos del pivalato. Figura 42.

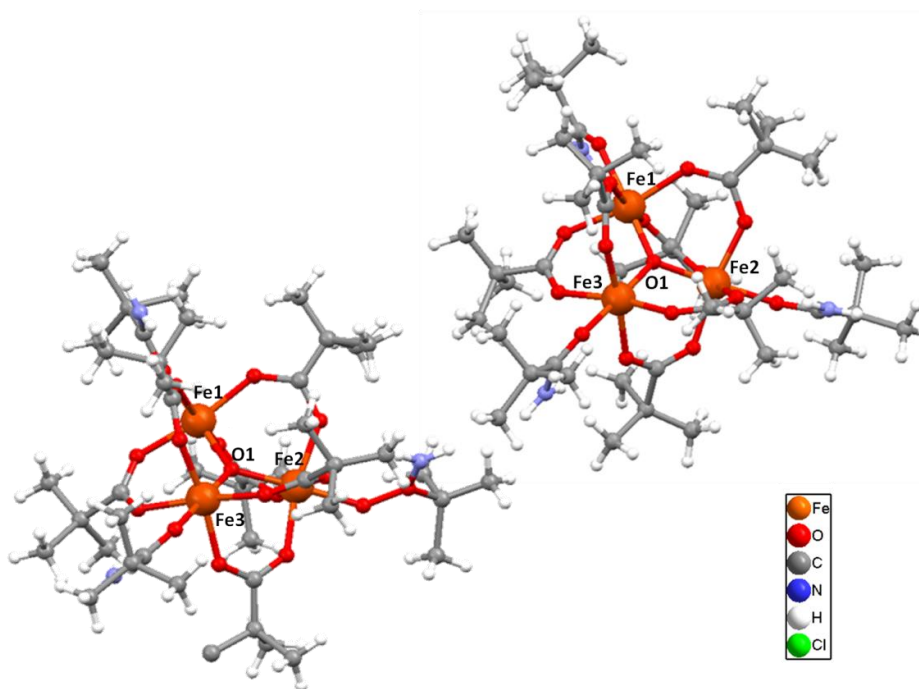


Figura 42: Unidades trinucleares catiónicas del compuesto **(7)**, donde se puede observar la numeración de los centros metálicos y el átomo de oxígeno central.

En la red cristalina el tetracloroferrato(III) actúa como contraanión, al igual que en **(1)**, pero en este caso no se tiene el mismo orden espacial a lo largo del eje *c*, que existe en **(1)**. En esta red cristalina existen moléculas de solvatación de trimetilacetamida, que también contribuyen al ordenamiento espacial de las distintas especies en la red cristalina. No se observan interacciones por puente de hidrógeno en esta estructura, Figura 43.

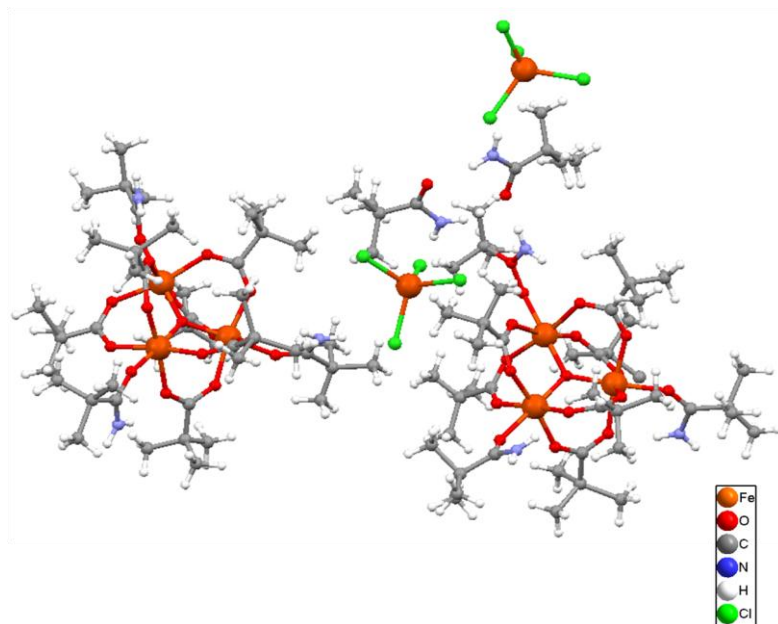


Figura 43: Unidad asimétrica de $[\text{Fe}_3\text{O}((\text{CH}_3)_3\text{H}_3\text{CO}_2)_6((\text{CH}_3)_3\text{H}_3\text{CONH}_2)_3][\text{FeCl}_4]$ (**7**), mostrando las especies catiónicas, aniónicas y las moléculas de solvatación.

6.1.3.8 Relación entre Volumen Molecular y Ordenamiento

Al revisar los datos cristalográficos de las estructuras que se informan en este trabajo de tesis se puede observar que existe una relación entre la razón de los volúmenes de las especie catiónica y aniónica, y la simetría que estos pueden adoptar (distribución de las especies en la red cristalina). En la Tabla 1, se puede ver que para **(1)** que tiene una razón entre el volumen del catión y el anión de 5,6, el sistema cristaliza en un grupo espacial trigonal R3. En cambio, para **(3)**, la razón es de 9,9 y el sistema cristaliza con un grupo espacial monoclinico $\text{P}2_1/\text{n}$. Se observa que los compuestos que muestran la más alta simetría, poseen una razón entre el volumen catiónico y aniónico de alrededor de 5. En cambio, cuando esta relación aumenta, y es cercana a 10, los sistemas presentan grupos espaciales de menor simetría. En la Tabla 1, se resumen las relaciones de tamaño entre las especies catiónicas y aniónicas de los distintos compuestos de Fe^{III} que se han presentado en esta tesis.

Tabla 1: Comparación de los volúmenes de los cationes y los aniones de los compuestos de Fe^{III}, y grupos espaciales.

	Grupo espacial	Volumen Cation (Å ³)	Volumen Anión (Å ³)	Razón
Compuesto (1)	Trigonal R3	542,3	97,5	5,6
Compuesto (2)	Trigonal R3	543,0	115,2	4,7
Compuesto (3)	Monoclínico, P2 ₁ /n	542,6	54,4	9,9
Compuesto (4)	Trigonal R3	539,4	101,9	5,3
Compuesto (6)	Trigonal R3	617,7	147,4	4,2
Compuesto (7)	Triclínico, P-1	998,8	99,2	10,1

6.1.3.9 Comparación Estructural con otros Sistemas Polimetálicos

Los compuestos que se han estudiado en este trabajo de tesis muestran varias características estructurales que los hacen únicos dentro de la familia de los sistemas trinucleares oxo centrados de Fe^{III}, informados en la literatura. Los compuestos **(1)** a **(6)** son los únicos sistemas trinucleares que presentan moléculas de acetamida como ligandos axiales. Mientras que **(3)**, es el único compuesto de los sistemas trinucleares oxo centrados de Fe^{III}, que presenta una molécula de BF₄⁻ como contraanión.

Los compuestos **(1)**, **(2)**, **(4)** y **(6)**, corresponden a unidades trinucleares que presentan una estructura de triángulos equiláteros, siendo estos arreglos poco comunes, ya que en la mayoría de los complejos estudiados en la literatura las unidades trinucleares adoptan una configuración isósceles y/o escalena ^[83-86]. Los compuestos **(1)**, **(2)**, **(4)** y **(6)**, cristalizan en un grupo espacial quiral R3. Dutta et al. ^[87], informan el compuesto [Fe₃O(CICH₂CO₂)₆(H₂O)₃][ClO₄]⁻·9H₂O, que es el único sistema trinuclear, que presenta el mismo grupo espacial trigonal R3.

El grupo espacial R3 que presentan los compuestos **(1)**, **(2)**, **(4)** y **(6)**, es un grupo cristalográfico quiral y esta característica es dada por la disposición espacial del ligando acetamida. En este sentido, se debe mencionar que para los complejos

polimetálicos que son quirales, esta característica del sistema es dada por un centro asimétrico (átomo quiral) del ligando orgánico, el cual induce que el compuesto cristalice en un grupo espacial quiral ^[88-89]. Sin embargo, en el caso de **(1)**, **(2)**, **(4)** y **(6)** la quiralidad viene dada por la orientación espacial del ligando acetamida. Figura 44.

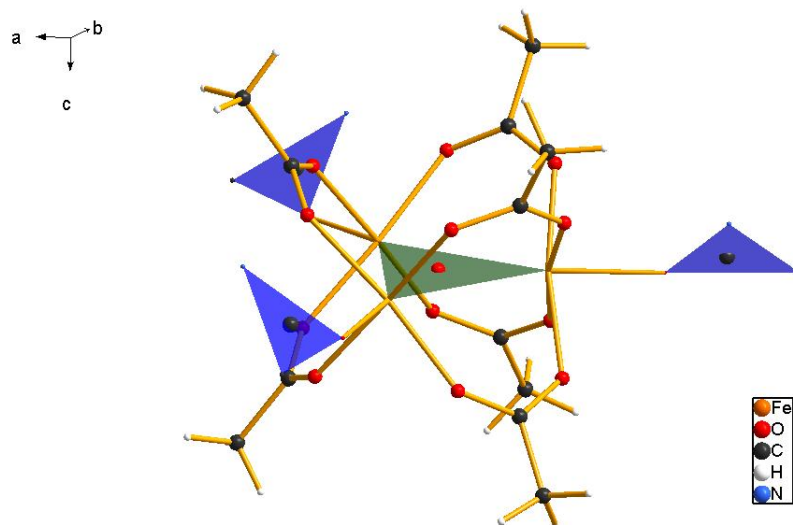


Figura 44: Esquema estructural que muestra la orientación en sentido contra-reloj del ligando acetamida para el compuesto **(1)**.

Además de todas las características mencionadas, la más importante para los compuestos **(1)**, **(2)**, **(4)** y **(6)** es que estos sistemas presentan una red cristalina muy ordenada formando una cadena iónica a lo largo del eje cristalográfico *c*, donde los triángulos que forman las unidades trinucleares están eclipsados. Este tipo de orden se ha informado solo en dos casos, siendo uno de estos el compuesto estudiado por Turte et al. ^[90], $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{AuCl}_4]$, que forma en este caso una cadena iónica a lo largo del eje *b*. El segundo caso es el compuesto mencionado anteriormente, $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{ClCH}_2\text{CO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{ClO}_4]$, (Dutta et al.), el cual forma un cadena iónica a lo largo del eje *c*.

Al revisar la literatura en relación a los sistemas trinucleares oxo centrados de Fe^{III} se encuentra que los compuestos **(1)**, **(2)**, **(4)** y **(6)** son los únicos compuestos

trinucleares oxo centrados de Fe^{III}, que forman unidades triangulares equiláteras, cristalizan en un grupo espacial quiral, y forman cadenas iónicas en la red cristalina.

6.1.4. Propiedades Magnéticas

6.1.4.1. Magnetización *dc* a Temperatura Variable.

La dependencia de la magnetización *dc* en función de la temperatura, expresada como el producto de la susceptibilidad por la temperatura, $\chi_M T(T)$, muestra que para **(1)** y **(2)** existen interacciones antiferromagnéticas entre los átomos de Fe^{III} del núcleo Fe₃O del catión trinuclear. Los valores de susceptibilidad molar indican que el valor de $\chi_M T$ a 300 K es de 8,47 emu mol⁻¹ K para **(1)**. Este valor es mucho menor que el esperado para cuatro centros de Fe^{III} no acoplados. El valor de $\chi_M T$ por centro de Fe^{III} es 4,375 emu mol⁻¹ K (*g*=2,00), y por lo tanto el valor total de $\chi_M T$ para el sistema de cuatro centros, sería 17,5 emu mol⁻¹ K. Para **(1)** se observa que al bajar la temperatura el valor de $\chi_M T$ disminuye hasta llegar a un valor constante de 4,50 emu mol⁻¹ K entre los 15 y 8 K. A temperaturas menores de 8 K, el valor de $\chi_M T$ continúa disminuyendo hasta alcanzar un valor de 4,19 emu mol⁻¹ K a los 2 K. El valor de 4,50 emu mol⁻¹ K puede ser asociado a dos contribuciones: la primera, a la unidad trinuclear que tiene un valor de $\chi_M T$ igual a 0,375 emu mol⁻¹ K, ya que el estado base de espín para esta especie es *S*=1/2, y la segunda, a la contribución del anión paramagnético [FeCl₄]⁻ (*S*=5/2), con un valor asociado de $\chi_M T$ igual a 4,375 emu mol⁻¹ K (*g*=2,00). Figura 45.

Los valores de susceptibilidad molar indican que el valor de $\chi_M T$ a 300 K es 8,18 emu mol⁻¹ K para **(2)**. Al disminuir la temperatura el valor de $\chi_M T$ disminuye, y a 10 K se observa una rápida caída en el valor de $\chi_M T$ hasta alcanzar un valor de 3,60 emu mol⁻¹ a los 2 K, no observándose el “plateau” que aparece entre los 15 y 8 K para **(1)**. Figura 45.

Para **(3)** la gráfica de $\chi_M T(T)$ permite observar también la existencia de interacciones antiferromagnéticas entre los átomos de Fe^{III} de la unidad catiónica Fe_3O . Los valores del producto de susceptibilidad molar por temperatura indican que el valor de $\chi_M T$ a 300 K es de 3,45 $\text{emu mol}^{-1} \text{K}$ para **(3)**. Este valor es mucho menor que el esperado para tres centros de Fe^{III} no acoplados, siendo el valor de $\chi_M T$ por centro de Fe^{III} 4,375 $\text{emu mol}^{-1} \text{K}$, y el valor total de $\chi_M T$ para un sistema con tres centros de Fe^{III} no acoplados de 13,125 $\text{emu mol}^{-1} \text{K}$. Para **(3)**, al bajar la temperatura, el valor de $\chi_M T$ disminuye hasta aproximadamente 20 K donde se observa un cambio de pendiente en la curva, alcanzándose el valor de $\chi_M T$ de 0,375 $\text{emu mol}^{-1} \text{K}$, el cual se asocia con un estado de espín, $S = 1/2$. A continuación, el valor de $\chi_M T$ continua disminuyendo hasta llegar a un valor de 0,370 $\text{emu mol}^{-1} \text{K}$ a los 2 K. Figura 45.

Para **(4)** los valores de la susceptibilidad molar en función de la temperatura indican la existencia de interacciones antiferromagnéticas. El valor de $\chi_M T$ a 300 K es de 4,20 $\text{emu mol}^{-1} \text{K}$. Al bajar la temperatura el valor de $\chi_M T$ disminuye hasta aproximadamente 20 K, temperatura a la cual se observa un cambio de pendiente en la curva, y a continuación, el valor de $\chi_M T$ continua disminuyendo hasta alcanzar un valor de 0,719 $\text{emu mol}^{-1} \text{K}$ a 2 K. Figura 45.

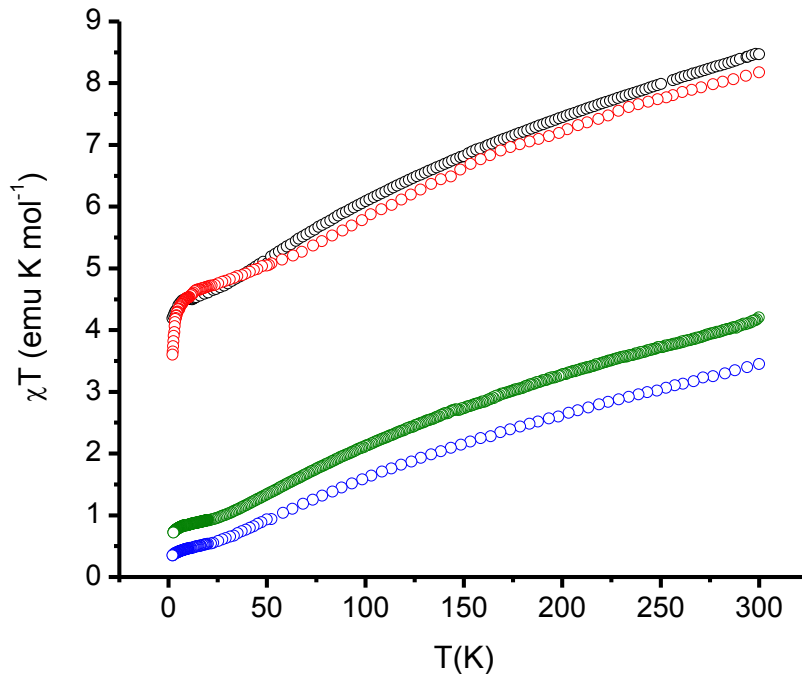


Figura 45: Valores experimentales de $\chi T(T)$, obtenidos a un campo magnético de 1kOe. (1) negro, (2) rojo, (3) azul y (4) verde.

Como se mencionó en la introducción, en un sistema trigonal en el cual existen interacciones antiferromagnéticas, dos de los tres momentos de espín pueden alinearse antiparalelamente, pero el tercer momento de espín no se puede alinear antiparalelamente a sus vecinos simultáneamente; en esta situación el sistema está frustrado geoméricamente. La energía del sistema trigonal frustrado, E , depende de S_0 y S_T , donde $S_0 = S_1 + S_2$ y $S_T = S_0 + S_3$, siendo $S_1 = S_2 = S_3 = S_i$, el espín de cada centro paramagnético. Si se grafica la energía de los diferentes estados de espín posibles, $E(S_0, S_T)$, para el sistema con geometría de triángulo isósceles con $S_i = 5/2$, con respecto a la razón entre las dos constantes de intercambio magnético (J_{12} y J_{13}), se puede ver que existe una dependencia de la razón entre los valores de las constantes de intercambio y el estado base de espín del sistema. Figura 46. Cuando se tiene que la relación entre ellos es 1, como es el caso de un triángulo equilátero con $J_{12} = J_{13}$, el estado base de espín es $1/2$, existiendo dos estados con la misma energía. Esto

significa que el estado base de espín está degenerado; ($E(2,1/2)$ y $E(3,1/2)$) tienen la misma energía, siendo éste el caso de los compuestos **(1)** y **(2)**.

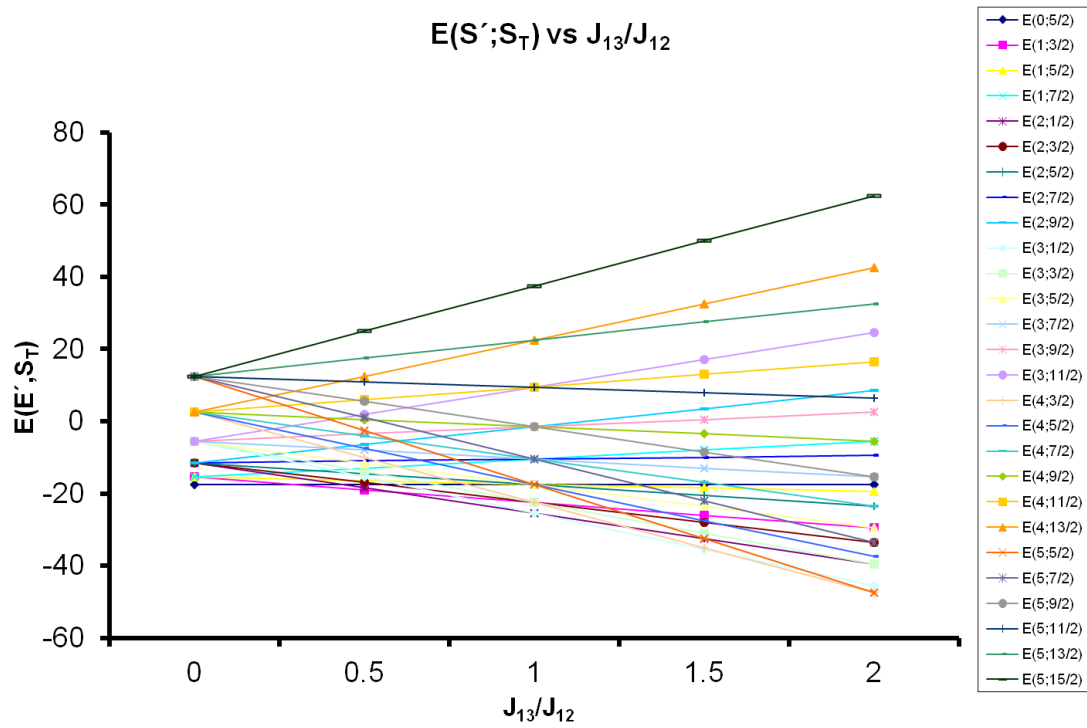


Figura 46: Variación de la energía $E(S_0, S_T)$ versus la relación entre las constantes de intercambio magnético, J_{13}/J_{12} , para un sistema con $S_i = 5/2$.

6.1.4.2. Ajuste de datos magnéticos experimentales

Los compuestos (1), (2), (3) y (4) presentan una unidad trinuclear de Fe^{III}, y los datos magnéticos experimentales pueden ser descritos utilizando el Hamiltoniano isotrópico de espín de Heisenberg, considerando un triángulo equilátero para describir las interacciones magnéticas presentes, (Expresión 15).

$$\hat{H} = -J(\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 + \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_3 + \hat{S}_2 \cdot \hat{S}_3) \quad (15)$$

En la ecuación 16 se muestra la expresión de van Vleck para la susceptibilidad magnética del sistema. El primer término de la suma, corresponde a la contribución del catión trinuclear, y el segundo a la susceptibilidad del anión paramagnético. ^[32]

$$\chi_M T = \frac{Ng_1^2 \beta^2}{4k} \left(\frac{340 + 455e^{-15J/kT} + 429e^{-28J/kT} + 330e^{-39J/kT} + 210e^{-48J/kT} + 105e^{-55J/kT} + 20e^{-60J/kT} + e^{-63J/kT}}{4 + 7e^{-15J/kT} + 9e^{-28J/kT} + 10e^{-39J/kT} + 10e^{-48J/kT} + 9e^{-55J/kT} + 4e^{-60J/kT} + e^{-63J/kT}} \right) + \frac{Ng_2^2 \beta^2}{3k} S(S+1) \quad (16)$$

siendo N, el número de Avogadro, g_i , el factor de Landé (i=1 para los átomos de hierro del catión e i=2 para el átomo de hierro del anión), k , la constante de Boltzmann y β es el magnetón de Bohr.

Dependiendo del arreglo triangular que exista en la estructura, también se puede utilizar un Hamiltoniano isotrópico de espín de Heisenberg para un triángulo isósceles (Expresión 17);

$$\hat{H} = -J_1(\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 + \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_3 + \hat{S}_2 \cdot \hat{S}_3) - (J_2 - J_1)(\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2) \quad (17)$$

La susceptibilidad magnética del catión trinuclear (arreglo isósceles), más la susceptibilidad atribuible al anión paramagnético queda expresada de acuerdo a la ecuación 18;

$$\chi_M T = \left[\frac{Ng_1^2 \beta^2}{4k} \cdot \left(\frac{A}{B} \right) + \frac{Ng_2^2 \beta^2}{3k} \cdot S(S+1) \right] \quad (18)$$

donde, N, k, g₁ y β se definieron en la ecuación anterior. J₁ y J₂ son las constantes de intercambio magnético. Los términos A y B de la ecuación 18 son los siguientes:

$$\begin{aligned} A = & e^{\frac{(6J_1-6J_2)}{kT}} + e^{\frac{(12J_1-12J_2)}{kT}} + 10e^{\frac{3J_2}{kT}} \cdot (F - e^{\frac{(30J_1-30J_2)}{kT}}) + 35e^{\frac{8J_2}{kT}} \cdot (1+F) + 84e^{\frac{15J_2}{kT}} \cdot F \\ & + 165e^{\frac{24J_2}{kT}} \cdot (F - e^{\frac{(2J_1-2J_2)}{kT}}) + 286e^{\frac{35J_2}{kT}} \cdot (e^{\frac{(12J_1-12J_2)}{kT}} + e^{\frac{(20J_1-20J_2)}{kT}} + e^{\frac{(30J_1-30J_2)}{kT}}) \\ & + 455e^{\frac{48J_2}{kT}} \cdot (e^{\frac{(20J_1-20J_2)}{kT}} + e^{\frac{(30J_1-30J_2)}{kT}}) + 680e^{\frac{63J_2}{kT}} \cdot (e^{\frac{(30J_1-30J_2)}{kT}}) \\ B = & e^{\frac{(6J_1-6J_2)}{kT}} + e^{\frac{(12J_1-12J_2)}{kT}} + 2e^{\frac{3J_2}{kT}} \cdot (F - e^{\frac{(30J_1-30J_2)}{kT}}) + 3e^{\frac{8J_2}{kT}} \cdot (1+F) + 4e^{\frac{15J_2}{kT}} \cdot F \\ & + 5e^{\frac{24J_2}{kT}} \cdot (F - e^{\frac{(2J_1-2J_2)}{kT}}) + 6e^{\frac{35J_2}{kT}} \cdot (e^{\frac{(12J_1-12J_2)}{kT}} + e^{\frac{(20J_1-20J_2)}{kT}} + e^{\frac{(30J_1-30J_2)}{kT}}) \\ & + 7e^{\frac{48J_2}{kT}} \cdot (e^{\frac{(20J_1-20J_2)}{kT}} + e^{\frac{(30J_1-30J_2)}{kT}}) + 8e^{\frac{63J_2}{kT}} \cdot (e^{\frac{(30J_1-30J_2)}{kT}}) \\ F = & e^{\frac{(2J_1-2J_2)}{kT}} + e^{\frac{(6J_1-6J_2)}{kT}} + e^{\frac{(12J_1-12J_2)}{kT}} + e^{\frac{(20J_1-20J_2)}{kT}} + e^{\frac{(30J_1-30J_2)}{kT}} \end{aligned} \quad (19)$$

6.1.4.3. Caracterización Magnética de Sistemas con Geometría de Triángulo Equilátero para la Unidad Trinuclear de (1), (2) y (4).

El ajuste de los datos experimentales para (1) y (2) fue hecho utilizando la ecuación 16, asumiendo un modelo equilátero, con un solo valor de g (g₁ = g₂ = 2.0). Se logró un buen ajuste entre los 50 y 300 K con una constante de intercambio magnética, J = -28,5 cm⁻¹ para (1) y J = -31,5 cm⁻¹ para (2).

Considerando que el ajuste solo reproduce de buena manera los datos experimentales entre 50 – 300 K. Se introdujo la constante de Weiss (θ) en la expresión 16 para mejorar el ajuste en la región de bajas temperaturas obteniéndose la ecuación 20. La constante θ se utiliza como parámetro empírico de corrección de fenómenos magnéticos de menor intensidad, que se manifiestan a bajas temperaturas. Tales fenómenos pueden ser la frustración de espín y/o la existencia de interacciones intermoleculares.

$$\chi_M T = \left[\begin{array}{l} \frac{Ng_1^2 \beta^2}{4k(T-\theta)} \\ \left(\frac{340 + 455e^{-15J/kT} + 429e^{-28J/kT} + 330e^{-39J/kT} + 210e^{-48J/kT} + 105e^{-55J/kT} + 20e^{-60J/kT} + e^{-63J/kT}}{4 + 7e^{-15J/kT} + 9e^{-28J/kT} + 10e^{-39J/kT} + 10e^{-48J/kT} + 9e^{-55J/kT} + 4e^{-60J/kT} + e^{-63J/kT}} \right) \\ + \frac{Ng_2^2 \beta^2}{3k(T-\theta)} S(S+1) \end{array} \right] \cdot T \quad (20)$$

Finalmente, se logró mejorar el ajuste de los datos magnéticos incorporando en la ecuación de Van Vleck el parámetro θ , ecuación 20, dejando como constantes el factor de Landé ($g_1 = g_2 = 2$), mientras que la constante de intercambio magnética J_i y la constante de Weiss fueron dejadas como variables durante el ajuste.

Considerando el modelo de un triángulo equilátero corregido con la constante de Weiss se logró un buen ajuste en todo el rango de temperatura entre los 2 - 300 K con $J = -28,3 \text{ cm}^{-1}$, y $\theta = -0,47 \text{ K}$, y un valor de $R = 3,37 \times 10^{-5}$ para **(1)** y con $J = -32,2 \text{ cm}^{-1}$, y $\theta = -0,57 \text{ K}$, con un valor de $R = 5,49 \times 10^{-5}$ para **(2)** (Figuras 47 y 48).

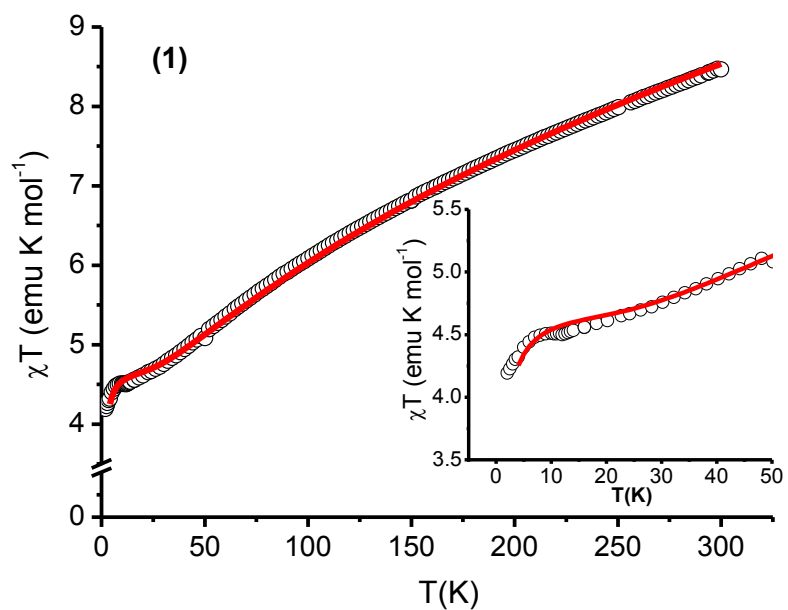


Figura 47: Dependencia de $\chi_M T(T)$ de **(1)** a 1kOe. En rojo, ajuste considerando modelo equilátero (ecuación 20).

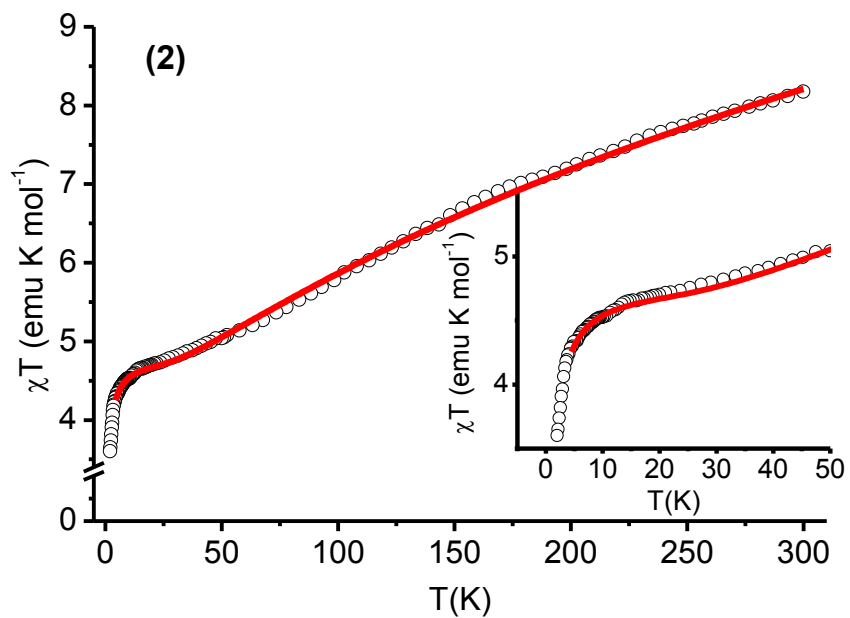


Figura 48: Dependencia de $\chi_M T(T)$ de **(2)** a 1 kOe. En rojo, ajuste considerando modelo equilátero (ecuación 20).

En resumen, se puede decir que las interacciones entre los centros de Fe^{III} de la unidad trinuclear en los compuestos (1) y (2) son antiferromagnéticas. Además, la introducción de la constante de Weiss en la ecuación de van Vleck permite obtener un mejor ajuste de los datos experimentales en todo el rango de temperaturas. Los valores negativos de la constante de Weiss indicarían que en el sistema hay presentes otros fenómenos magnéticos como pueden ser la existencia de interacciones intermoleculares antiferromagnéticas y/o la frustración de espín.

El ajuste de los datos magnéticos experimentales para **(4)** se realizó tomando en cuenta que la espectrometría de masas para este compuesto muestra la existencia de los cuatro iones más abundantes que forman parte de la red cristalina del compuesto, siendo estas especies; Fe₃O(CH₃CO₂)₆(CH₃CONH₂)₃⁺, [GaCl₄]⁻; · {[Fe₂GaO(CH₃CO₂)₆(CH₃CONH₂)₃]⁺ y [FeCl₄]⁻, Figura S3 (Anexo 1). El ajuste de la susceptibilidad magnética se realizó utilizando una expresión que toma en cuenta a la unidad trinuclear con tres átomos de hierro, mas una expresión que considera a una unidad dinuclear (Fe₂GaO⁺) y un monómero paramagnético, ecuaciones 21 y 22.

$$\chi_M T = \left[(\chi_M T)_{Fe_3O} \right] \cdot (0.75) + \left[(\chi_M T)_{Fe_2GaO} + (\chi_M T)_{FeCl_4} \right] \cdot (0.25) \quad (21)$$

$$\chi_M T = \left[\frac{Ng_1^2 \beta^2}{4k} \cdot \left(\frac{340 + 455e^{-15J/kT} + 429e^{-28J/kT} + 330e^{-39J/kT} + 210e^{-48J/kT} + 105e^{-55J/kT} + 20e^{-60J/kT} + e^{-63J/kT}}{4 + 7e^{-15J/kT} + 9e^{-28J/kT} + 10e^{-39J/kT} + 10e^{-48J/kT} + 9e^{-55J/kT} + 4e^{-60J/kT} + e^{-63J/kT}} \right) \right] \cdot (0.75)$$

$$+ \left[\frac{2Ng_1^2 \beta^2}{k} \cdot \left(\frac{e^{J/kT} + 5e^{3J/kT} + 14e^{6J/kT} + 30e^{10J/kT} + 55e^{15J/kT}}{1 + 3e^{J/kT} + 5e^{3J/kT} + 7e^{6J/kT} + 9e^{10J/kT} + 11e^{15J/kT}} \right) + \frac{Ng_2^2 \beta^2}{3k} S(S+1) \right] \cdot (0.25)$$

(22)

El ajuste de los datos magnéticos experimentales muestra que el modelo planteado en la ecuación 22, no reproduce los datos experimentales en la zona de bajas de temperaturas, bajo los 100 K.

6.1.4.4. Caracterización Magnética del Sistema con Geometría de Triángulo Escaleno para la Unidad Trinuclear (3)

Para el ajuste de los datos experimentales de **(3)** se utilizó inicialmente un modelo isósceles. Se asumió que las distancias Fe1-Fe3 y Fe2-Fe3 son iguales, y que la distancia Fe1-Fe2, es la más diferente de las tres. Se consiguió un ajuste de los datos experimentales en el rango de temperatura de 25 a 300 K, con valores de $J_1 = -34,3 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = -49,2 \text{ cm}^{-1}$, con un valor fijo de $g = 2,0$ ($R = 5,38 \times 10^{-4}$).

Considerando que para **(3)**, la unidad Fe₃O se describe desde el punto de vista cristalográfico como un triángulo escaleno, se realizó el ajuste de los datos experimentales utilizando un modelo escaleno (los valores de J determinados por el modelo de triángulo isósceles sirven como parámetros de partida para el ajuste considerando el modelo escaleno). En relación a esto, se puede decir que no existen modelos analíticos para un sistema escaleno, por lo que se utilizó el programa *Magprop (DAVE)* ^[90], que utiliza la técnica de diagonalización matricial para realizar el ajuste de los datos magnéticos experimentales. Con un valor fijo de $g = 2,0$ se encontró que el mejor ajuste se logra entre los 25 – 300 K al igual que para el modelo utilizado anteriormente, siendo los valores de las constantes de acoplamiento $J_1 = -34,0 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = -34,1 \text{ cm}^{-1}$ y $J_3 = -48,8 \text{ cm}^{-1}$ ($R = 5,23 \times 10^{-4}$). En este caso, aun tomando en cuenta un modelo estructuralmente correcto, no se logró un buen ajuste en todo el rango de temperatura.

Como se mencionó en la introducción un parámetro que se ha tomando en cuenta en el modelamiento de las propiedades magnéticas en sistemas trinucleares es el “*Antisymmetric Exchange*” (G) ^[38,91]. Se utilizó un modelo que considera un triángulo escaleno y además el “*Antisymmetric Exchange*” (G), utilizando el programa *Magprop*. Considerando la contribución del intercambio antisimétrico se logró un buen ajuste en

todo el rango de temperaturas; los valores obtenidos son: $J_1 = -34,5 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = -33,3 \text{ cm}^{-1}$, $J_3 = -46,7 \text{ cm}^{-1}$ y $|G| = 2,4 \text{ cm}^{-1}$. ($R = 1,4 \times 10^{-4}$). Figura 49.

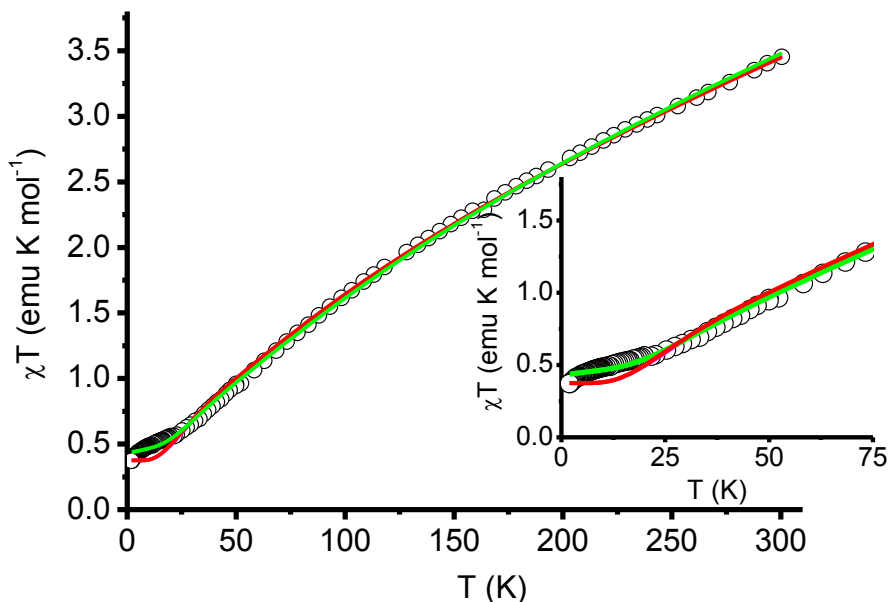


Figura 49: Dependencia de $\chi_M T(T)$ para $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3]\text{BF}_4$ (**3**).

Línea azul (modelo isósceles); línea roja (modelo escaleno);

línea verde (modelo escaleno + G).

El análisis de las propiedades magnéticas de (**3**) es posible apreciar que las constantes de intercambio magnéticas obtenidas con los diferentes modelos son todas del mismo orden de magnitud. Si se comparan los valores obtenidos para J_2 y J_3 que se obtuvieron de los dos modelos escalenos; (J_1 , J_2 y J_3) y (J_1 , J_2 , J_3 y G), se observa que los valores de J_2 y J_3 son levemente menores para el último ajuste. Estos resultados muestran que la incorporación de G hace que el ajuste de los datos magnéticos experimentales en la zona de bajas temperaturas mejor.

6.1.4.5. Comparación de los Valores de las Constantes de Intercambio Magnéticas Experimentales obtenidas para los Compuestos (1), (2) y (3).

Los valores de las constantes de intercambio magnético obtenidos de los distintos ajustes de datos experimentales indican que todos los compuestos presentan interacciones antiferromagnéticas entre los centros de Fe^{III}.

Al incluir la constante de Weiss en los sistemas que presentan fenómenos magnéticos no isotrópicos como son las interacciones dipolares y/o la presencia de frustración de espín para el caso de **(1)** y **(2)**, permite lograr un buen ajuste en todo el rango de temperaturas. Se puede mencionar a modo ejemplo el trabajo de François et al. ^[93], quienes caracterizaron estructural y magnéticamente el compuesto $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{NO}_3]$, obteniendo un buen ajuste de los datos experimentales en todo el rango de temperatura, considerando un modelo isósceles y la constante de Weiss, siendo los valores informados $J_1 = -32.3 \text{ cm}^{-1}$; $J_2 = -41.2 \text{ cm}^{-1}$ y $\theta = -2.6 \text{ K}$.

De acuerdo a los datos estructurales obtenidos para **(3)**, el cual presenta una estructura con las tres distancias intermetálicas diferentes, se utilizó un modelo que considera un arreglo escaleno y el intercambio antisimétrico. Considerando la presencia de intercambio antisimétrico, se logró un buen ajuste de los datos magnéticos experimentales en todo el rango de temperaturas. El trabajo de Piñero et al. ^[39] reproduce los datos magnéticos experimentales tomando en cuenta en el ajuste aparte del intercambio isotrópico, el intercambio antisimétrico y la aproximación de campo molecular, que es otra forma de modelar las interacciones de red cristalina, obteniendo los siguientes valores $J_1 = -38.8 \text{ cm}^{-1}$; $J_2 = -37.0 \text{ cm}^{-1}$, $zJ' = -0.325 \text{ cm}^{-1}$, $|G| = 7.48 \text{ cm}^{-1}$. El compuesto estudiado por Piñero et al., es un complejo trinuclear oxo-centrado que en vez de ligandos acetato como ligandos periféricos puente entre los centros de hierro, tiene ligandos pirazolatos, $((\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{NH})_4[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_2\text{NO}_2)_6(\text{Cl})_3]\text{Cl}_2$. El hecho de que las constantes de intercambio magnético sean muy similares a las estudiadas para sistemas trinucleares que presentan ligandos acetato, es indicativo que el camino de intercambio magnético dominante es el ligando $\mu_3\text{-O}^{2-}$. Los resultados obtenidos del ajuste de datos

magnéticos para **(3)**, J y G ($J_1 = -34,5 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = -33,3 \text{ cm}^{-1}$, $J_3 = -46,7 \text{ cm}^{-1}$ y $|G| = 2,4 \text{ cm}^{-1}$), son todos valores muy similares a los determinados para el complejo trinuclear informado por Piñero et al.

Los valores de las constantes de acoplamiento para los sistemas presentados en esta tesis están en el rango de valores informados previamente en otros artículos científicos ^[25,34,39,82-83,92-96]. Tabla 2. Es importante destacar, que al igual que en este trabajo de tesis, el análisis de los datos magnéticos experimentales publicados en la literatura solo considerando modelos isotrópicos, no se logra obtener buenos ajustes de los datos magnéticos para sistemas trinucleares de Fe^{III} . Por consiguiente, la incorporación a los modelos analíticos de otros fenómenos magnéticos, como interacciones intermoleculares dipolares o el intercambio antisimétrico, se hace necesaria para una correcta interpretación de las propiedades magnéticas de un material en particular.

Tabla 2: Resumen de los datos magnéticos obtenidos para los sistemas trinucleares **(1)**, **(2)** y **(3)**. Datos magnéticos informados en la literatura para sistemas $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{Z})_6\text{L}_3]\text{X}$, donde $\text{Z} = \text{RCO}_2$ y $\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_2\text{NO}_2$. * ρ corresponde a impureza paramagnética.

Compuesto	J_1 (cm^{-1})	J_2 (cm^{-1})	J_3 (cm^{-1})	zJ' (cm^{-1})	θ (K)	$ G $ (cm^{-1})	ρ^* %	g	Ref.
$[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3][\text{FeCl}_4]$	-28,3	-	-	-	-0,5	-	-	2.00	(1)
$[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3][\text{FeBr}_4]$	-32,2	-	-	-	-0,6	-	-	2.00	(2)
$[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3][\text{BF}_4]$	-34,5	-33,3	-46,7	-	-	2,4	-	2.00	(3)
$[\text{Fe}_3\text{O}((\text{CH}_3)_3\text{CO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})(1,5\text{-dicianoamina})_n]$	-35,3	-28,3	-	-1,3	-	-	-	2.00	25
$[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{NO}_3]$	-27,1	-	-	-2,6	-	-	-	2.00	83
$[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{isoxasol})_3][\text{ClO}_4]$	-32,5	-27,1	-	-4,2	-	-	-	2.00	82
$[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_2(\text{N}_3)][\text{NO}_3]$	-26,4	-40,0	-	-	-	-	1,2	2.00	34
$[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{NO}_3]$	-32,3	-41,2	-	-	-2,6	-	-	2.00	92
$[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_2\text{OCCO}_2)_6(\text{CH}_3\text{OH})_3][\text{Cl}^-]$	-24,8	-33,2	-	-	-	-	0,7	2.00	39
$[\text{Fe}_3\text{O}(\text{HO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{NO}_3]$	-27,5	-20,5	-	-	-	-	0,4	2.00	39
$[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{CO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Cl}^-]$	-24,8	-24,8	-29,9	-	-	-	-	1.99	93
$[\text{Fe}_3\text{O}(\text{betaina})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{ClO}_4]_7$	-20,2	-	-	-	-	-	4,0	2.05	94
$((\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{NH})_4[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_2\text{NO}_2)_6(\text{Cl})_3]\text{Cl}_2$	-38,8	-37,0	-	-0,3	-	7,5	-	2.00	95
$((\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{NH})_4[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_2\text{NO}_2)_6(\text{Br})_3]\text{Br}_2$	-40,4	-41,7	-	-	-	1,4	0,4	2.00	96

6.1.4.6. Medidas Magnéticas dc de Enfriamiento y Calentamiento

Se realizaron medidas de susceptibilidad magnética desde 25 a 2 K “enfriamiento” y luego de 2 a 25 K “calentamiento” a los compuestos **(1)** y **(4)** con un campo aplicado de 1 kOe. En el rango de bajas temperaturas (2 – 20 K) se puede observar que existe histéresis térmica entre ambas medidas; en la Figura 50 se muestra este fenómeno para **(1)**. Como se había mencionado anteriormente, los valores de susceptibilidad magnética para **(1)** presentan un “plateau” entre los 15 y 8 K cuando la muestra se enfría en presencia de campo. Sin embargo, al incrementar la temperatura de 2 a 15 K en presencia del mismo campo, no se observa el mismo

comportamiento. Posiblemente, el orden magnético presente en la red cristalina, que se aprecia en las medidas magnéticas de “*enfriamiento*”, cambia bajo las condiciones de “*calentamiento*” produciendo la irreversibilidad observada. Este comportamiento se mantiene al medir el compuesto a un campo más bajo (0,1 kOe), evidenciando que el fenómeno persiste al variar el campo magnético.

El fenómeno de histéresis térmica que se observa para **(1)** se puede deber a la existencia de la cadena iónica a lo largo del eje cristalográfico *c*, lo cual permite una interacción entre la especie paramagnética, $[\text{FeCl}_4]$, y la unidad trinuclear dando lugar a este fenómeno.

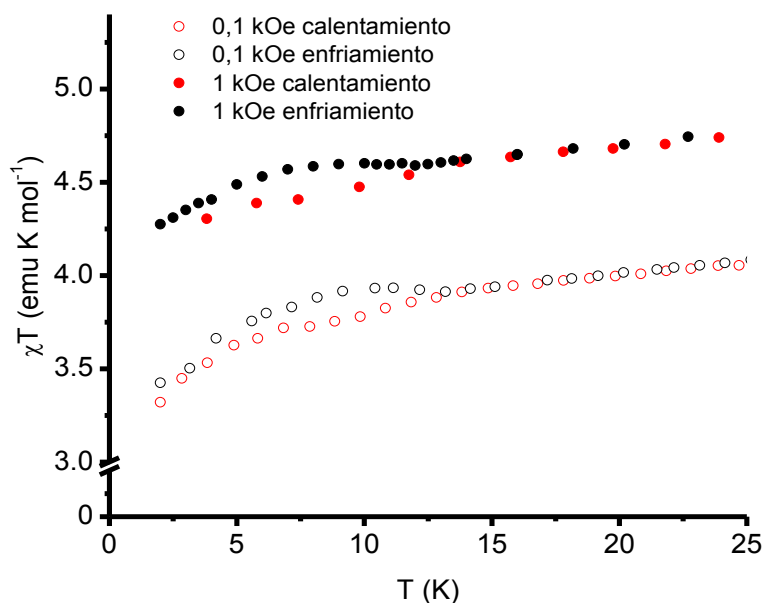


Figura 50: Dependencia de $\chi_M T(T)$ para $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3][\text{FeCl}_4]$ **(1)** a 1 kOe y 0.1 kOe. Símbolos negros: de 25 a 2 K; símbolos rojos: de 2 a 25 K.

Para **(4)** se realizaron las mismas medidas magnéticas de “*enfriamiento*” y “*calentamiento*” entre 2 – 20 K a un campo magnético de 1kOe, para poder comparar éstas con las anteriores. Las medidas muestran que para **(4)** entre los 2 y los 7 K no existe el fenómeno de histéresis, pero entre 7 a los 20 K puede observarse que existe

una pequeña separación en los valores de las medidas de “enfriamiento” y “calentamiento”. Figura 51. En este sentido se podría suponer que la pequeña separación observada en los valores entre 7 a los 20 K para **(4)** se podría deber al mismo fenómeno que se observa para **(1)** y **(2)**, pero de manera más disminuida.

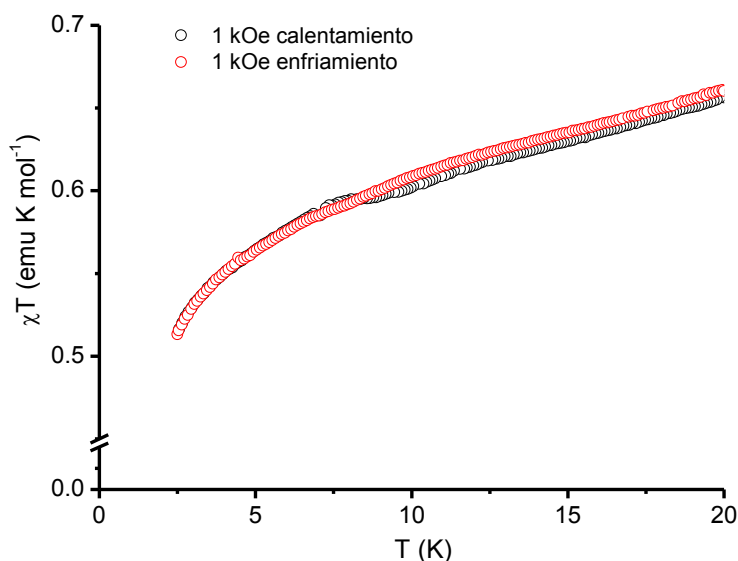


Figura 51: Dependencia de $\chi_M T(T)$ en régimen *enfriamiento* y *calentamiento* para $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3][\text{GaCl}_4] \cdot [\text{Fe}_2\text{GaO}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3][\text{FeCl}_4]$ **(4)** a 1 kOe.

6.1.4.7. Magnetización *dc* a campo variable

Se realizaron medidas de magnetización a 2 K a campo variable entre 0 y 50 kOe. A 50 kOe el valor de $M/N\beta$ tiende al valor de saturación de 5,3 y 4,7 electrones para **(1)** y **(2)** respectivamente, siendo estos valores menores a los esperados para seis electrones, correspondientes a cinco electrones del anión y a un electrón del complejo trinuclear, Figura 52. Considerando la característica diamagnética del anión de la especie **(3)** y debido a que el estado basal de espín del cluster es de 1/2 para **(3)**, el valor de $M/N\beta$ tiende a 0,9 electrones a 50 kOe, siendo este valor cercano a 1,

correspondiente a un sistema con $S = 1/2$, Figura 52. Para **(4)**, el valor experimental de $M/N\beta$ tiende a 1,4 electrones a 50 kOe. Figura 53.

Los datos experimentales se compararon con los obtenidos utilizando la ecuación de Brillouin, ecuación 23, la cual correlaciona la magnetización (M) del compuesto con el campo magnético aplicado (H) ^[30]. Figura 52.

$$M = Ng\beta S \cdot \left\{ \left[\left(\frac{2S+1}{2S} \right) \cdot \coth \left(\frac{2S+1}{2S} \cdot \frac{g\beta SH}{kT} \right) \right] - \left[\left(\frac{1}{2S} \right) \cdot \coth \left(\frac{1}{2S} \cdot \frac{g\beta SH}{kT} \right) \right] \right\} \quad (23)$$

donde N es el número de Avogadro, k es la constante de Boltzmann, β es el magnetón de Bohr, g corresponde al factor de Landé y S corresponde al estado basal de espín de los sistemas magnéticos que existen en el material.

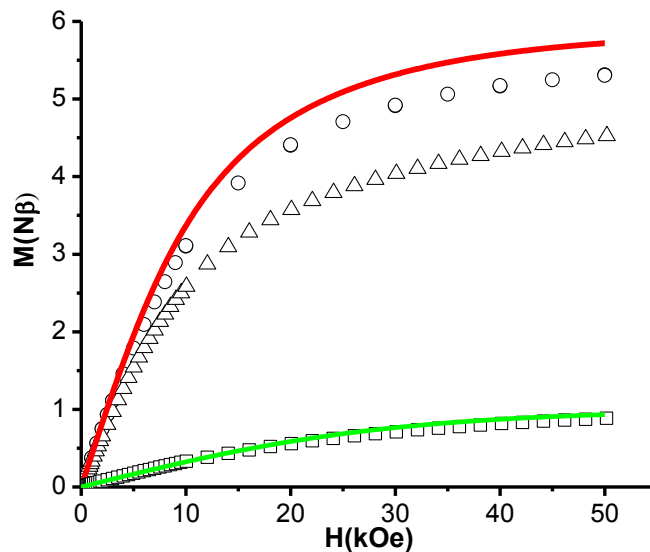


Figura 52: Gráfica de $M(H)$ a 2 K para **(1)**, círculos; **(2)**, triángulos; y **(3)**, cuadrados.

Línea roja: ecuación de Brillouin, considerando una unidad trinuclear más un monómero paramagnético. Línea verde: ecuación de Brillouin para una unidad trinuclear más un monómero diamagnético, ecuación 23.

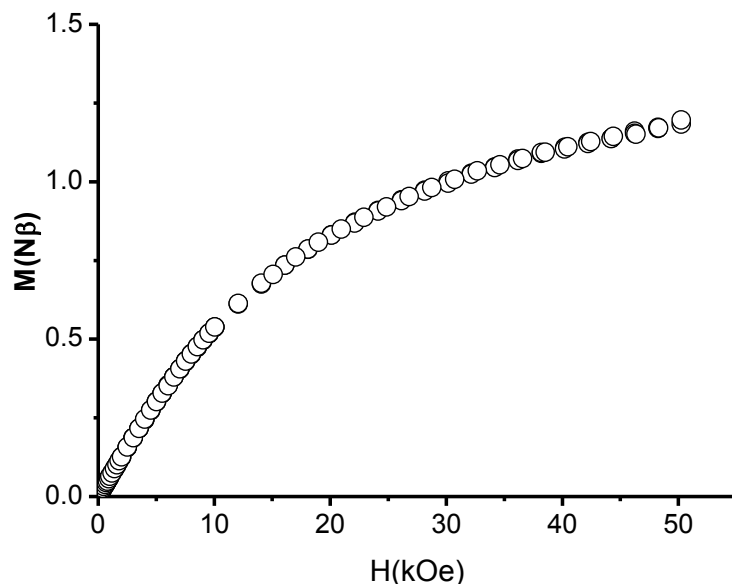


Figura 53: Gráfica de $M(H)$ a 2 K para **(4)**, círculos: datos experimentales.

Para los sistemas trinucleares el estado base de espín tiene un valor de $S_i = 1/2$ [34,97-98]. La comparación de los datos experimentales y la función de Brillouin para un sistema con $S_1 = 1/2$ para la especie trinuclear, y con $S_2 = 5/2$ para la especie monomérica, siendo $g = 2,0$, muestra que los valores de la función de Brillouin son más altos en comparación a los datos experimentales para **(1)** y **(2)**, Figura 52. Este hecho puede ser explicado por la existencia de interacciones intermoleculares magnéticas presentes en el sistema y/o por el fenómeno de frustración de espín. Para **(3)** la función de Brillouin para un sistema con $S_1 = 1/2$ para la especie trinuclear, con $g = 2,0$, es más alta en comparación a los datos experimentales.

Para **(1)**, **(2)**, **(3)** y **(4)** se realizaron mediciones de magnetización a campo variable entre -50 a 50 kOe a 2 y 5 K. Estas medidas se realizaron para corroborar la existencia de algún tipo de ordenamiento magnético en los sistemas estudiados. Se observa la existencia de histéresis magnética en las medidas de $M(H)$ para **(1)** a 2 y 5K, Figuras 54 y 55, indicando que existe algún ordenamiento a bajas temperaturas, con un campo coercitivo de 0,01 kOe . Las medidas realizadas a **(2)**, también muestran

la existencia de histéresis magnética, con un campo coercitivo de aproximadamente 0,01 kOe. No es posible ver el fenómeno de histéresis magnética, que existe para **(1)** y **(2)**, en las medidas de magnetización en función del campo para **(3)**. Para **(4)** es posible inferir un fenómeno 10 veces más débil, con campo coercitivo de 0,001 kOe. Figura S5 y S6 (Anexo 1).

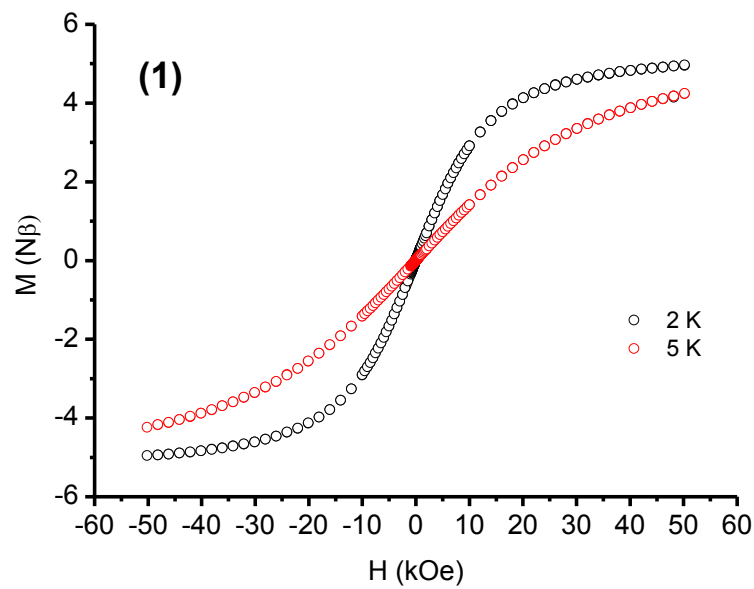


Figura 54: Medidas de magnetización dc a 2 y 5 K, para **(1)** a campo variable entre -50 kOe a 50 kOe.

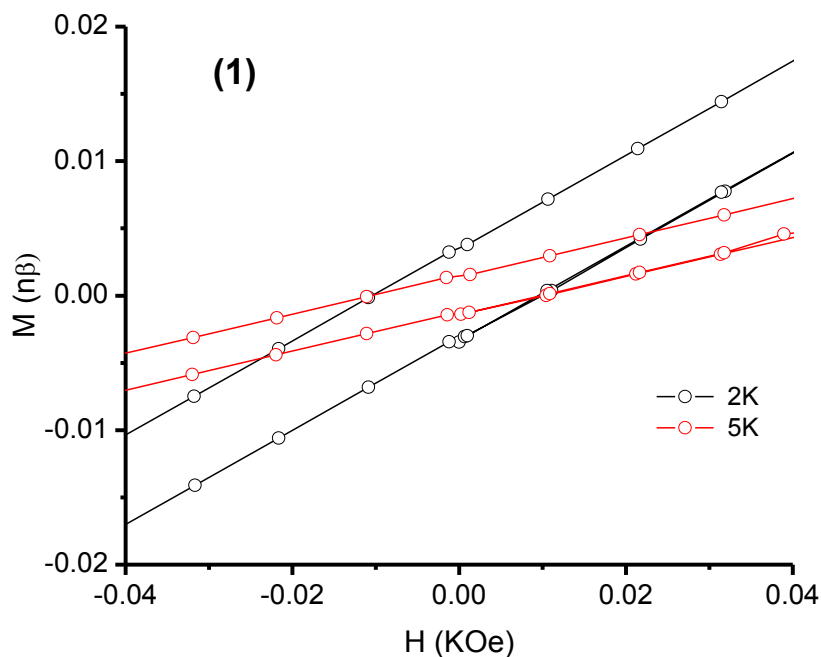


Figura 55: Medidas de magnetización dc a campo variable a 2 y 5 K para **(1)**. Ampliación de la Figura 54; se observa la existencia de una coercitividad de 0,01 kOe.

Las medidas $M(H)$ para **(1)** y **(2)** a 2 K permiten visualizar mejor el fenómeno de histéresis que a 5K. Esto podría deberse a que al incrementar la temperatura, el orden magnético del sistema se pierde.

Las medidas de magnetización a campo variable muestran la existencia del fenómeno de histéresis para **(1)** y **(2)** (campo coercitivo 0,01 kOe). Ambos son los sistemas que presentan el anión paramagnético, y que forman la cadena iónica a lo largo del eje c . Para **(4)** el fenómeno de histéresis se ve disminuido considerablemente, presentando un campo coercitivo 10 veces menor de 0.001 kOe. Figura 56. Esto se podría explicar como producto de la menor cantidad de anión paramagnético interactuando con unidades trinucleares de Fe^{III} en la cadena iónica en la red cristalina de **(4)**.

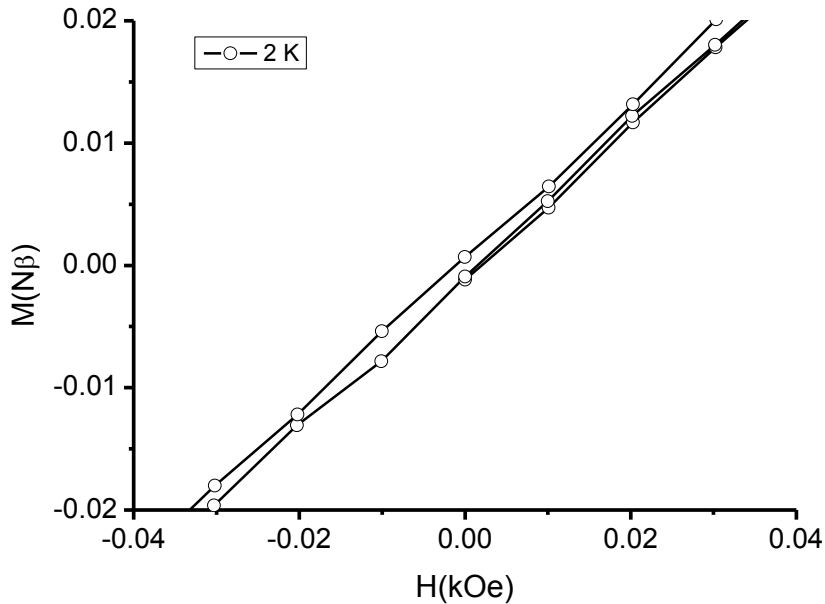


Figura 56: Medidas de magnetización *dc* a 2 K para **(4)**, a campo variable entre -0,04 kOe a 0,04 kOe.

6.1.4.8. Medidas de magnetización *ac*

Se realizaron medidas de magnetización *ac*, de las cuales se extraen las medidas de susceptibilidad en fase (χ' , líneas con círculos coloreados) y fuera de fase (χ'' , líneas con contornos coloreados) a **(1)**, **(2)**, **(3)** y **(4)**.

Para **(1)** se midió la dependencia de χ' y χ'' respecto a la temperatura a distintos campos, desde 50 kOe hasta 0,01 kOe. La señal en fase muestra un comportamiento paramagnético a campos bajos (entre 0,01 y 0,5 kOe), existiendo superposición de las curvas, pero por encima de los 0,5 kOe el valor de χ' (T) empieza a disminuir, indicando que existe una dependencia entre χ' (T) y el campo magnético. A partir de 2 kOe aparece un máximo en la curva de χ' (T) que se desplaza hacia temperaturas mayores a medida que aumenta el campo magnético *dc*. El valor máximo de susceptibilidad se hace menor al subir el campo magnético *dc*. Este

comportamiento se puede asociar a un ordenamiento a bajas temperaturas y sólo a campos intermedios. Figura 57.

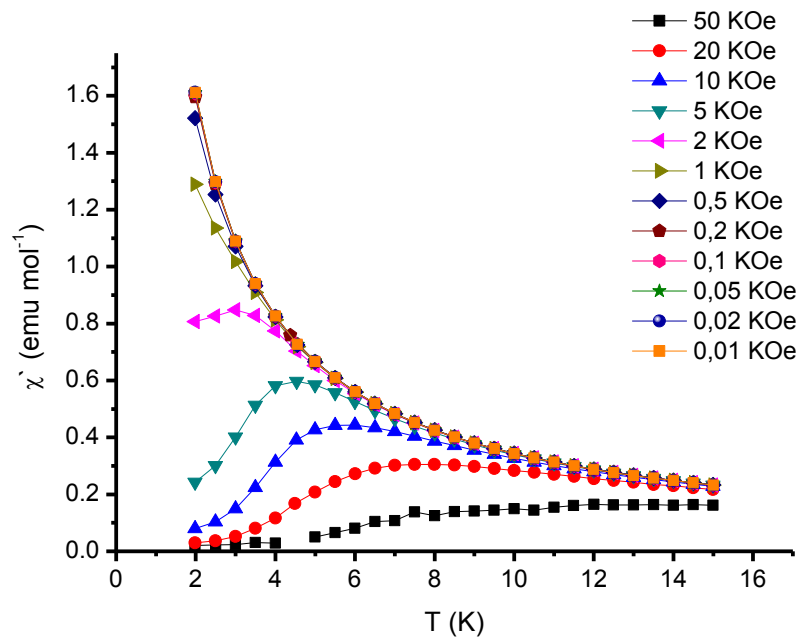


Figura 57: Medidas de susceptibilidad ac en fase respecto a la temperatura a distintos campos para **(1)**.

Cuando el campo dc es bajo ($H < 0,2$ kOe) no aparece señal fuera de fase. Cuando aumenta el campo por encima de 0,2 kOe comienza a aparecer una señal fuera de fase que aumenta en intensidad y se desplaza a temperaturas mayores al aumentar el campo. A 5 kOe aparece un máximo a 2,5 K que se desplaza a temperaturas mayores al subir el campo. Al mismo tiempo la señal se hace más ancha y alrededor de los 50 kOe apenas se puede ver el máximo. Figura 58.

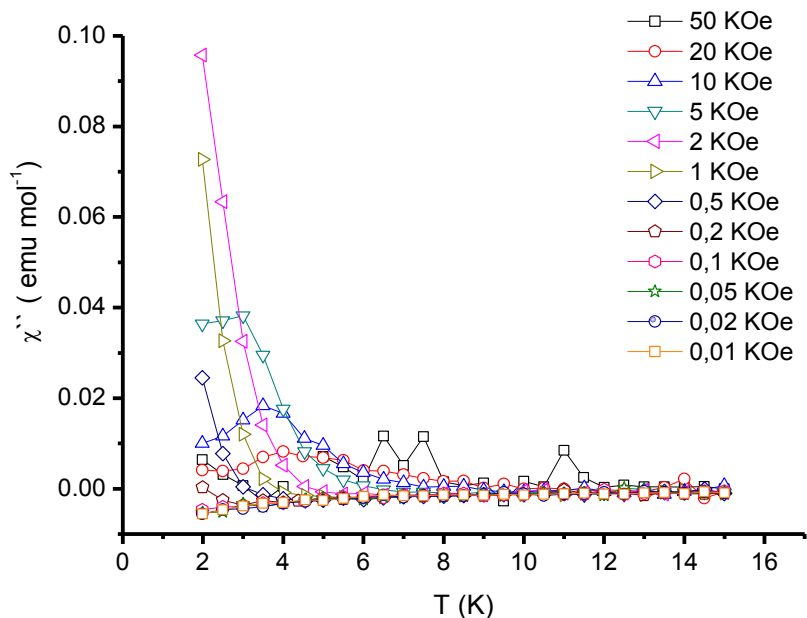


Figura 58: Medidas de susceptibilidad *ac* fuera de fase respecto a la temperatura a distintos campos para **(1)**.

Para **(2)** se observa un comportamiento similar de χ' y χ'' respecto a la temperatura a distintos campos, Figura S7 y S8 (Anexo 1). Las medidas de χ' y χ'' para **(3)** no muestran ninguna dependencia con la temperatura a distintos campos *dc*, Figura S9 y S10 (Anexo 1). Es posible ver que para **(4)** existe un comportamiento similar al existente para **(1)** y **(2)**. En este caso el fenómeno es considerablemente más débil que en los casos mencionados anteriormente. Figura S11 y S12 (Anexo 1).

También se realizaron medidas de magnetización *ac* de las cuales se extraen las medidas de susceptibilidad en fase (χ' , líneas con círculos coloreados) y fuera de fase (χ'' , líneas con contornos coloreados) con respecto al campo magnético *dc*, a distintas temperaturas desde 2 K hasta 12 K. Cuando se midió la señal en *ac* se observa que a bajas temperaturas (desde 2 hasta 6 K) aparece inicialmente un máximo en la señal fuera de fase a 2 kOe (2 K), que se desplaza hacia campos mayores al aumentar la temperatura (6 kOe a una temperatura de 4 K). Este máximo también se

hace cada vez menos pronunciado y prácticamente desaparece a temperaturas por encima de 5 K, Figuras 59 y 60.

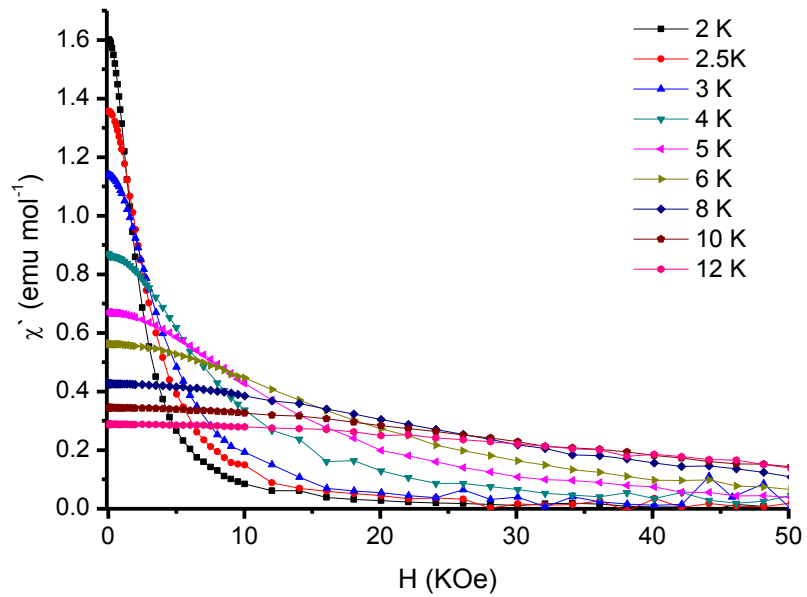


Figura 59: Medidas de susceptibilidad χ' en fase respecto al campo χ'' a distintas temperaturas para **(1)**.

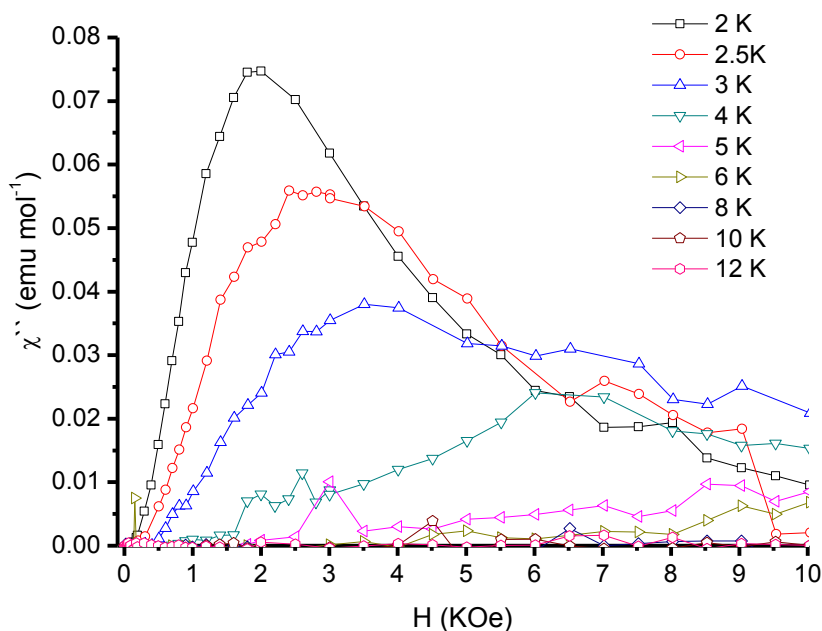


Figura 60: Medidas de susceptibilidad *ac* fuera de fase respecto al campo *dc* a distintas temperaturas para **(1)**.

Nuevamente, para **(2)** se ve un comportamiento similar en la medidas de χ' y χ'' respecto al campo magnético a distintas temperaturas, Figura S13 y S14 (Anexo 1). Las medidas χ' y χ'' para **(3)** no muestran que exista ninguna dependencia con el campo magnético *dc* a distintas temperaturas, Figura S15 y S16 (Anexo 1). Un comportamiento similar al estudiado para **(1)** y **(2)**, se observa para **(4)** pero en este caso el fenómeno es considerablemente más débil que en los casos mencionados anteriormente, Figura S17 y S18 (Anexo 1).

Para **(1)** se estudió la susceptibilidad *ac* en función de la temperatura a distintas frecuencias (1, 10, 110 y 997 Hz), y a distintos campos magnéticos *dc*, entre 0 y 10 kOe, Figuras S19 a S23 (Anexo 1). Al someter el compuesto a un campo magnético *dc* en las medidas *ac*, se observa una dependencia entre la susceptibilidad *ac* en fase y fuera de fase, con respecto a la temperatura. A medida que se incrementa el campo *dc*, el comportamiento magnético del sistema varía observándose máximos en las

curvas $\chi'(T)$ a todas las frecuencias, a partir de un campo dc de 3 kOe, Figura 61. Para el caso de las medidas fuera de fase, $\chi''(T)$, todas las curvas presentan un máximo a todas las frecuencias desde un campo magnético dc de 5 kOe. Figura 62.

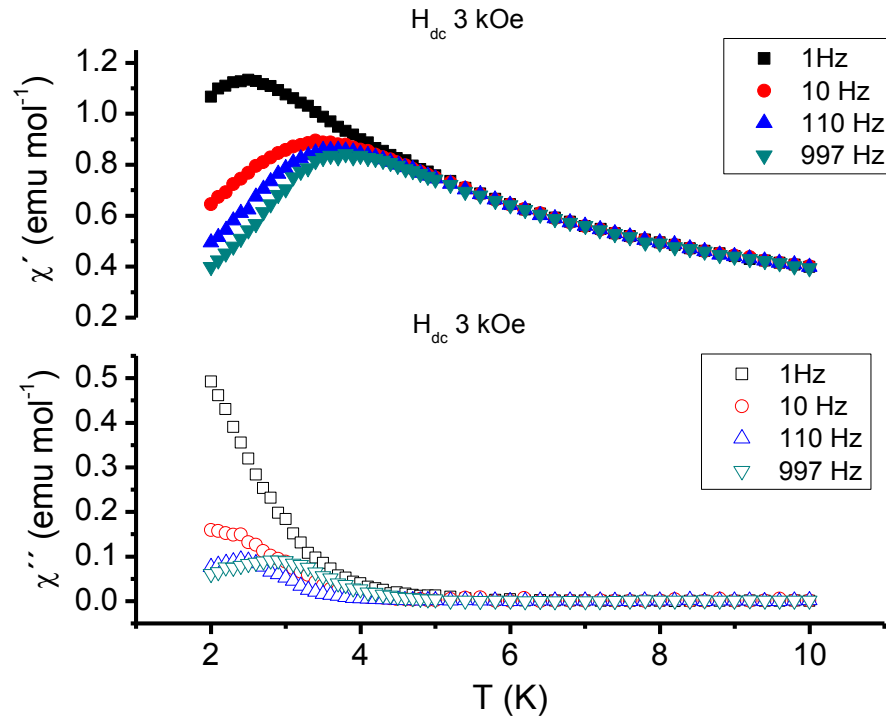


Figura 61: Dependencia de la susceptibilidad ac en fase y fuera de fase con la frecuencia en función de la temperatura, a un campo dc de 3 kOe para **(1)**.

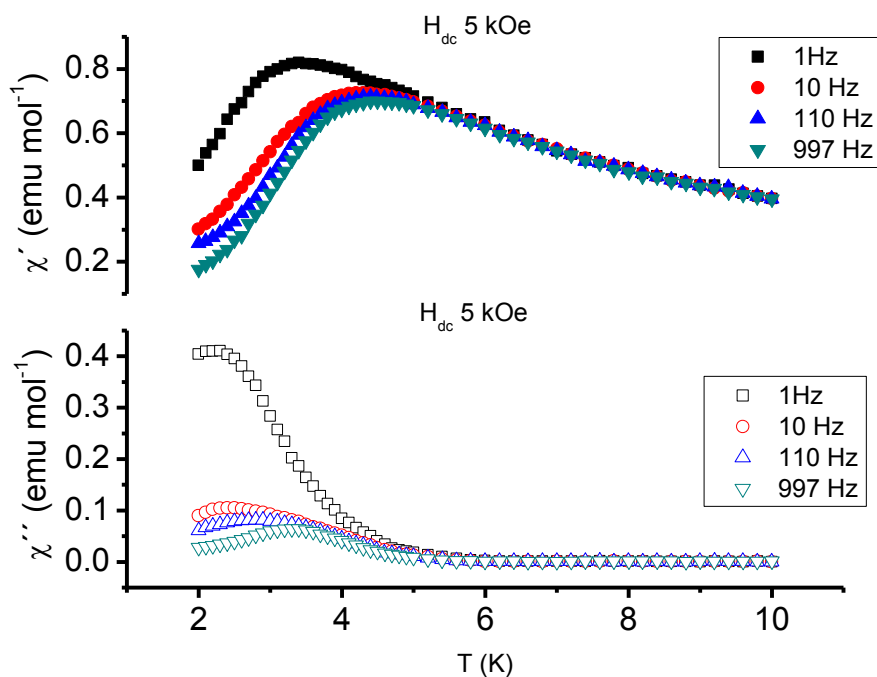


Figura 62: Dependencia de la susceptibilidad ac en fase y fuera de fase con la frecuencia en función de la temperatura, a un campo dc de 5 kOe para **(1)**.

La existencia de la dependencia de la susceptibilidad ac con la frecuencia, es indicativo de que el sistema presenta una relajación lenta de la magnetización, debido a la existencia de anisotropía magnética, y un eje preferencial de magnetización, lo cual es característico de sistemas del tipo *Single Molecule Magnet (SMM)* o del tipo *Single Chain Magnet (SCM)*.

Considerando los antecedentes mencionados, se podría pensar que este sistema presenta un comportamiento tipo *SCM*. La estructura cristalina del compuesto **(1)** presenta una cadena iónica altamente ordenada a lo largo del eje cristalográfico c , lo cual incide en el comportamiento magnético de este compuesto, al igual que para **(2)** y **(4)**.

De acuerdo a la literatura, la mayoría de los *SCMs* forman cadenas unidimensionales aisladas una de otra en la red cristalina, en las cuales las unidades

magnéticas se encuentran unidas a través de enlaces covalentes. Sin embargo, Ding et al. ^[99] informaron un compuesto mononuclear, $[\text{Mn}(5,10,15\text{-tris}(\text{pentafluorofenil})\text{corrolin})(\text{MeOH})]\cdot\text{H}_2\text{O}$, que presenta un comportamiento magnético del tipo “*Single Chain Magnet*” (SCM), donde no existen enlaces covalentes entre las unidades magnéticas. Este complejo presenta interacciones del tipo $\pi - \pi$ “*stacking*” entre los anillos aromáticos de los ligandos, formando una especie de cadena. Las medidas magnéticas *dc* en función de la temperatura indican que entre las unidades monoméricas existen interacciones intermoleculares débiles del tipo antiferromagnéticas, lo cual fue corroborado por los autores, a través de cálculos teóricos, utilizando la Teoría de Funcionales de la Densidad. Se observa que existe una dependencia entre la susceptibilidad *ac* en función de la temperatura y la frecuencia, lo cual permite establecer que las propiedades que presenta este sistema pueden ser asociadas al comportamiento de un SCM, Figura 63.

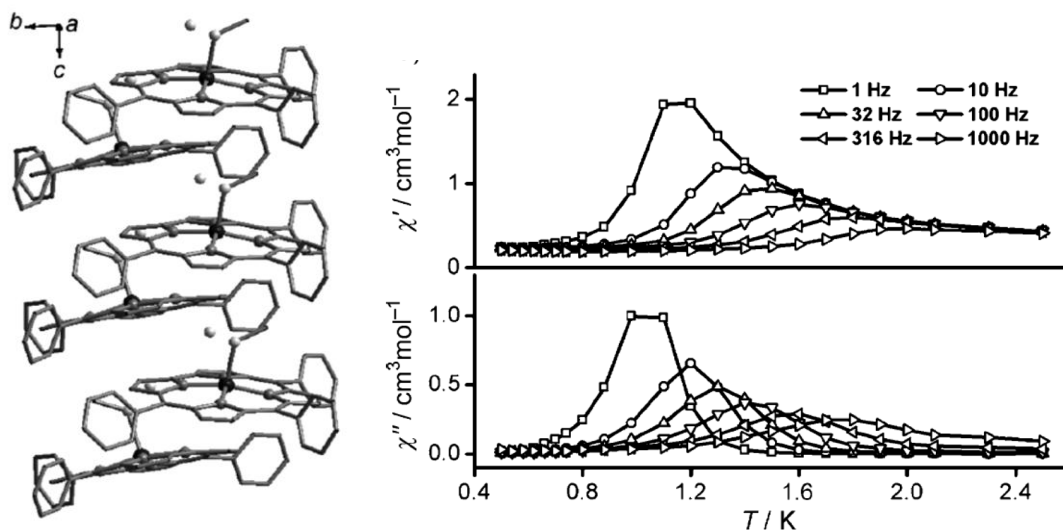


Figura 63: Arreglo cristalino de los complejos mononucleares, $\text{Mn}(5,10,15\text{-tris}(\text{pentafluorofenil})\text{corrolin})(\text{MeOH})\cdot\text{H}_2\text{O}$. A la derecha se muestran las medidas de susceptibilidad *ac*, a distintas frecuencias ^[99].

Una manera de caracterizar los SCM, es calculando la barrera de energía anisotrópica que separa los dos estados de la proyección de espín que están en el

sentido del eje de fácil magnetización. Este modelo se basa en el salto de la barrera de energía de anisotropía mediante activación térmica, que invierte el momento magnético. El tiempo característico de inversión del momento magnético τ sigue entonces la Ley de Arrhenius, (ecuaciones 24 y 25). Con esta ecuación se puede calcular la barrera de energía anisotrópica, Δ_τ/k_B y el tiempo τ_0 , que se relaciona con la dinámica del espín a lo largo de la cadena unidimensional [2]. Sun et al. [100] informan una gran cantidad de ejemplos de *SCM*, con sus respectivos valores de Δ_τ/k_B y τ_0 , los cuales existen en un rango amplio de valores para Δ_τ/k_B (16.4 a los 153 K). Lo mismo ocurre para τ_0 , donde los valores varían entre $3.04 \cdot 10^{-7}$ y $2.8 \cdot 10^{-13}$ segundos.

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{\Delta_\tau/k_B T} \quad (24)$$

$$\ln(\tau) = \ln(\tau_0) + \frac{\Delta_\tau}{k_B T} \quad (25)$$

Analizando las medidas de $\chi''(T)$ con la frecuencia a 5 kOe, es posible determinar un máximo para cada una de las curvas obtenidas a distintas frecuencias. Se pueden asociar las frecuencias 1, 10, 110 y 997 Hz a las siguientes temperaturas, 2,4K; 2,5 K; 2,9 K; 3,3 K, donde se observan los máximos en $\chi''(T)$. Con estos datos, y utilizando la Ley de Arrhenius, se calcularon los valores de la barrera de anisotropía magnética para este sistema y además se estimó el valor de τ_0 , Figura 64. Del ajuste de los datos se obtiene un valor para $\tau_0 = 3.48 \cdot 10^{-11}$ s, mientras que la barrera de potencial para el compuesto **(1)** es de $\Delta_\tau/k_B = 56.2$ K.

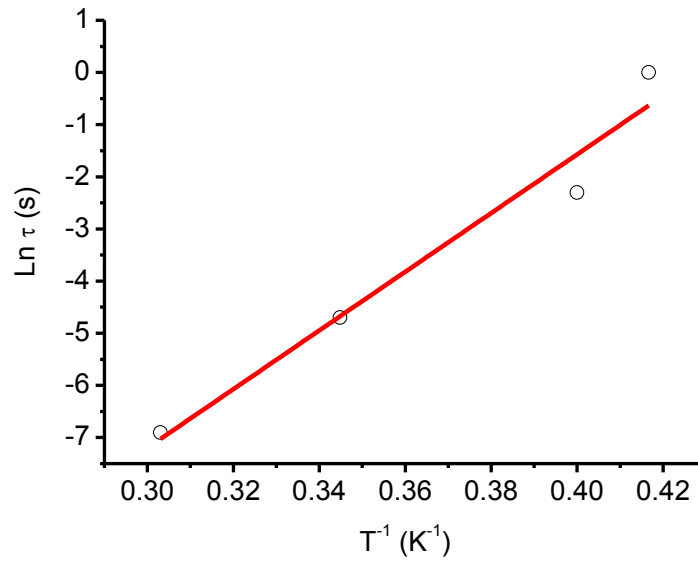


Figura 64: Ajuste de los datos magnéticos ac, utilizando la ley Arrhenius para estimar Δ_{τ}/k_B y τ_0 .

Las graficas de Cole-Cole ^[1,101] (χ' vs χ'') para **(1)** confirman de manera inequívoca que el sistema presenta un comportamiento del tipo *SCM*, al aplicar un campo magnético *dc* de 5 kOe. En las graficas de Cole-Cole se forman semi-círculos, lo cual es característico para sistemas del tipo *SCM* que presentan una sola barrera de anisotropía. Figura 65.

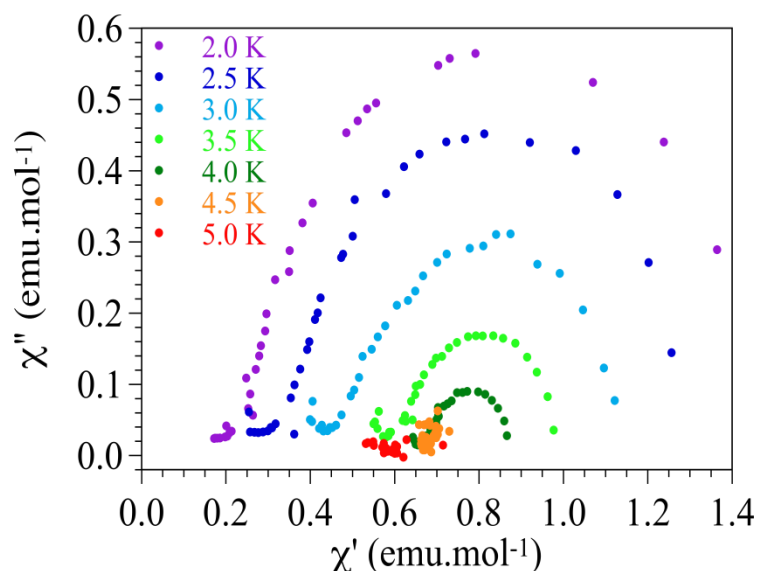


Figura 65: Grafica de Cole-Cole para (1) a distintas temperaturas a un campo dc de 5 kOe.

Las medidas de susceptibilidad ac , en fase y fuera de fase, (Figuras 57-62 y 64-65) muestran la existencia de un ordenamiento ferromagnético a bajas temperaturas y dependiente del campo dc aplicado, para los sistemas **(1)**, **(2)** y **(4)**. Con la información disponible solo es posible establecer que el sistema adopta algún tipo de orden magnético a partir de un campo magnético de 0,5 kOe hasta los 10 kOe (medidas ac en fase y fuera de fase en función de la temperatura). Esto es congruente con la existencia de histéresis magnética observada en las medidas de dependencia de la magnetización en función del campo magnético dc para estos compuestos.

Para **(1)** las medidas ac en función de la temperatura a distintos campos dc , indican la existencia de un eje de fácil magnetización (anisotropía magnética). Este fenómeno magnético, pareciera deberse al orden que adoptan las unidades trinucleares y el anión paramagnético que forman cadenas iónicas a lo largo del eje c , indicando que el sistema se comporta como un *SCM*. Por las razones mencionadas anteriormente, la dependencia de la susceptibilidad ac y dc en función de los distintos parámetros medidos (dc : temperatura, campo magnético y ac : temperatura, campo magnético dc y frecuencia) dan cuenta de que el sistema se ordena magnéticamente.

6.1.5. Cálculos Teóricos de las Constantes de Acoplamiento Magnético utilizando la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT).

6.1.5.1. Cálculos teóricos de sistemas trinucleares de Fe^{III}

Los cálculos fueron realizados utilizando las estructuras de rayos-X de monocristal de **(1)**, **(2)**, **(3)** y **(4)**. Se tomaron en cuenta modelos discretos que constan solo de la unidad trinuclear, Fe₃O, sin considerar a los aniones ni a las moléculas de solvente (*Arreglo 1*). Figura 66.

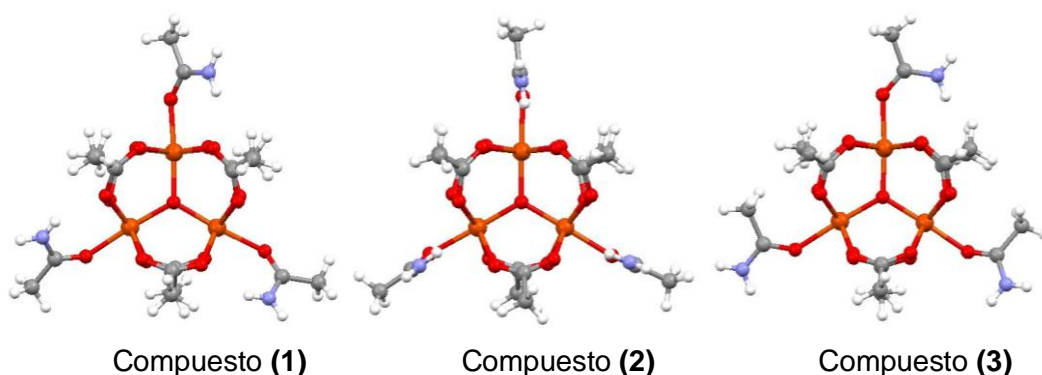


Figura 66: Estructuras catiónicas Fe₃O utilizadas para el cálculo de la constantes de intercambio magnético, considerando el *Arreglo 1*.

Además, para estudiar la influencia de los aniones paramagnéticos en las propiedades magnéticas intramoleculares de la unidad Fe₃O de **(1)** y **(2)**, se usaron tres diferentes distribuciones espaciales, basadas en el empaquetamiento cristalino. El *Arreglo 2* considera el anión paramagnético interactuando a través de sus tres átomos de cloro con la unidad trinuclear; el *Arreglo 3* considera que el anión está interactuando a través de un solo átomo de cloro con los hidrógenos del ligando acetato de la unidad trinuclear. Para el *Arreglo 4* se toma en cuenta el efecto de ambos aniones paramagnéticos, interactuando con la unidad Fe₃O. Figura 67.

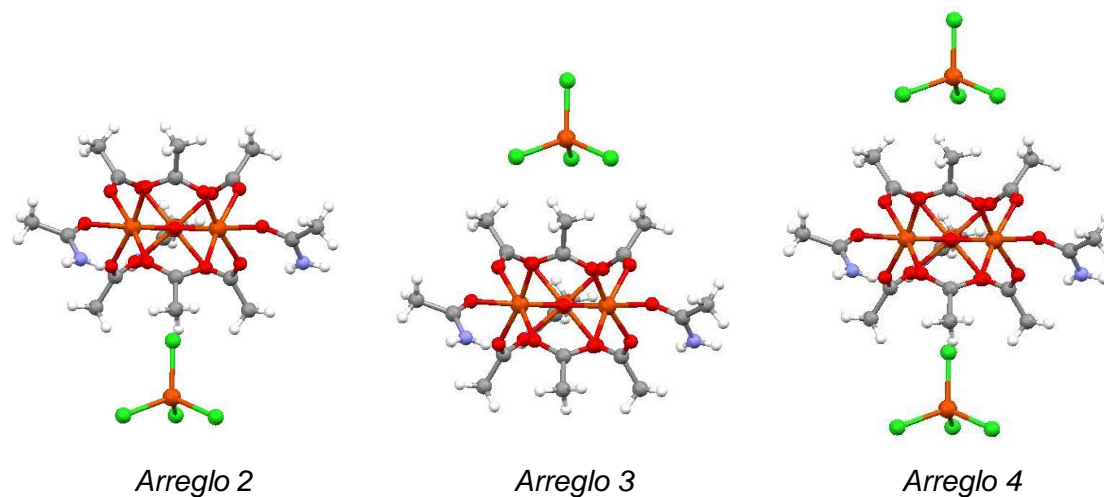


Figura 67: Diferentes modelos espaciales para **(1)** y **(2)** considerando a $[\text{FeCl}_4^-]$ y $[\text{FeBr}_4^-]$ como aniones, para el cálculo de las constantes de intercambio magnético.

Considerando el *Arreglo 1*, se realizaron los cálculos de la estructura electrónica para los tres compuestos. Para **(1)** el valor de la constante de acoplamiento magnética calculada es $J_{\text{calc}} = -30,79 \text{ cm}^{-1}$ (Valor de ajuste de datos experimentales; $J = -28,3 \text{ cm}^{-1}$) y para **(2)**, $J_{\text{calc}} = -32,58 \text{ cm}^{-1}$ (Valor de ajuste de datos experimentales; $J = -32,2 \text{ cm}^{-1}$). Para los dos casos estos valores están en el orden de magnitud de la constante de acoplamiento magnética obtenida del ajuste de los datos experimentales. Tabla 3.

Para **(3)** las tres distancias Fe-Fe experimentales son diferentes, formando un triángulo escaleno. Los valores obtenidos del ajuste de los datos experimentales utilizando el modelo escaleno son $J_1 = -34,5 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = -33,3 \text{ cm}^{-1}$, $J_3 = -46,7 \text{ cm}^{-1}$. Al comparar estos datos con los obtenidos con los cálculos teóricos considerando el *Arreglo 1*, $J_1 = -31,44 \text{ cm}^{-1}$ (Fe1-Fe3, 3.308 Å); $J_2 = -31,91 \text{ cm}^{-1}$ (Fe2-Fe3, 3.297 Å) y $J_3 = -33,36 \text{ cm}^{-1}$ (Fe1-Fe2, 3.287 Å), se observa que los valores de ajuste son cercanos a los obtenidos a través de los cálculos teóricos. Tabla 3.

Tabla 3: Cálculo de las constantes de acoplamiento magnéticas para los sistemas **(1)**, **(2)** y **(3)** considerando el *Arreglo 1*.

Estructuras	J_{calc} (cm^{-1})	J_{exp} (cm^{-1})
$[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3]^+$ (1)	-30,79	-28,3
$[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3]^+$ (2)	-32,58	-32,2
$[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3]^+$ (3)	-31,44; -31,91; -33,36	-34,5; -33,3; -46,7

Los cálculos DFT para **(1)** y **(2)**, considerando el *Arreglo 2* permiten obtener los siguientes valores de J , -31,22 y -32,73 cm^{-1} , respectivamente. Al compararlos con los valores obtenidos con el *Arreglo 1*, se observa que la constante de intercambio magnético cambia en -0,43 cm^{-1} en el caso de **(1)** y -0,15 cm^{-1} para **(2)**, Tablas 4 y 5. Con el *Arreglo 3* las constantes de intercambio magnéticos obtenidas fueron -31,36 cm^{-1} y -33,27 cm^{-1} para **(1)** y **(2)**, respectivamente. Los resultados muestran que cuando el anión paramagnético está por debajo de la unidad trinuclear es cuando se ve un cambio mayor, en comparación con el *Arreglo 2*, en el valor de la constantes de intercambio magnético intramolecular de la unidad trinuclear, variando el valor en -0,57 para **(1)** y -0,69 cm^{-1} para **(2)**. Tablas 4 y 5.

Para el *Arreglo 4* se consideran simultáneamente dos unidades paramagnéticas, una por encima de la especie trinuclear y la otra por debajo de la unidad Fe_3O . Los valores de J que se calcularon son, -31,70 cm^{-1} para **(1)** y -33,39 cm^{-1} **(2)**. Al comparar estos resultados con los del *Arreglo 1*, se puede ver que la unidad paramagnética sólo tiene un efecto leve sobre la constante de intercambio magnético intramolecular. Tablas 4 y 5.

Tabla 4: Cálculo de las constantes de acoplamiento magnéticas para **(1)** considerando los cuatro arreglos mencionados.

(1)	J_{calc} (cm^{-1})	J_{exp} (cm^{-1})
$[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3][\text{FeCl}_4]$		-28,3
$[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3]^+$ (Arreglo 1)	-30,79	
$[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3]^+ [\text{FeCl}_4]^-$ (Arreglo 2)	-31,22	
$[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3]^+ [\text{FeCl}_4]^-$ (Arreglo 3)	-31,36	
$[\text{FeCl}_4]^- [\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3]^+ [\text{FeCl}_4]^-$ (Arreglo 4)	-31,70	

Tabla 5: Cálculo de las constantes de acoplamiento magnéticas para **(2)** considerando los cuatro arreglos mencionados.

(2)	J_{calc} (cm^{-1})	J_{exp} (cm^{-1})
$[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3][\text{FeBr}_4]$		-32,2
$[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3]^+$ (Arreglo 1)	-32,58	
$[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3]^+ [\text{FeBr}_4]^-$ (Arreglo 2)	-32,73	
$[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3]^+ [\text{FeBr}_4]^-$ (Arreglo 3)	-33,27	
$[\text{FeBr}_4]^- [\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3]^+ [\text{FeBr}_4]^-$ (Arreglo 4)	-33,39	

En la literatura existen pocos estudios de cálculos teóricos de las propiedades magnéticas de sistemas trinucleares de Fe^{III} , pudiendo mencionarse las investigaciones de Albores et al.^[102] y Sameera et al.^[96]. En el trabajo de Albores et al. se realizaron cálculos de las propiedades magnéticas del compuesto unidimensional, $[\text{Fe}_3\text{O}((\text{CH}_3)_3\text{CO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})(1,5\text{-dicianoamina})]_n$. Se logró reproducir por métodos teóricos la naturaleza del fenómeno magnético de la unidad trinuclear, con valores para las constantes de acoplamiento de $J_{\text{calc}1} = -24,4 \text{ cm}^{-1}$; $J_{\text{calc}2} = -35,7 \text{ cm}^{-1}$ y $J_{\text{calc}3} = -37,4 \text{ cm}^{-1}$, siendo los valores experimentales $J_{\text{exp}1} = -35,3 \text{ cm}^{-1}$; $J_{\text{exp}2} = -28,3 \text{ cm}^{-1}$. También en este trabajo se calculó la interacción magnética que existe entre las unidades trinucleares que están unidas por el ligando dicianoamina con un valor para la constante de intercambio magnética calculada de $J'_{\text{calc}} = -0,08 \text{ cm}^{-1}$ ($J'_{\text{exp}} = -0,6 \text{ cm}^{-1}$).

De los resultados presentados es posible inferir que el método teórico permite calcular las interacciones magnéticas intramoleculares de los sistemas trinucleares que se han presentado. En relación al cálculo de las interacciones magnéticas intermoleculares a través del espacio se puede mencionar el trabajo de Ding et al. ^[99] donde se calculan interacciones entre sistemas interactuando a través de π - π stacking.

Para estimar las interacciones magnéticas entre los aniones paramagnéticos y las unidades trinucleares de los compuestos **(1)** y **(2)**, se utilizaron los *Arreglos 2 y 3*. Los resultados muestran que los valores de J' (interacción entre la unidad paramagnética a través de los tres átomos de cloro y la unidad trinuclear) y J'' (interacción entre la unidad paramagnética a través de un átomo de cloro y la unidad trinuclear) toma valores desde - 0,01 a - 0,05 cm^{-1} , para **(1)** y **(2)** respectivamente Tabla 6. Es importante mencionar que estos valores se encuentran muy cercanos a los errores de los cálculos (0,02 cm^{-1}).

Tabla 6: Constantes de intercambio magnético intermolecular para **(1)** y **(2)** calculadas utilizando el *Arreglo 2 y 3*.

Sistemas (1) y (2)	J' (cm^{-1})	J'' (cm^{-1})
$[\text{FeCl}_4]^- [\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3]^+ [\text{FeCl}_4]^-$	-0,02	-0,01
$[\text{FeBr}_4]^- [\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3]^+ [\text{FeBr}_4]^-$	-0,05	-0,04

Ding et al. ^[99] informaron el uso de la misma metodología utilizada en este trabajo en la estimación de la constante de intercambio magnética intermolecular, para los complejos mononucleares $[\text{Mn}(5,10,15\text{-tris}(\text{pentafluorofenil})\text{corrolin})(\text{L})]$, donde L = MeOH **(a)**, EtOAc **(b)** y EtOH **(c)**. La constante de intercambio magnético en el espacio se calculó considerando dos especies mononucleares. Las constantes calculadas en el trabajo de Ding et al. reproducen claramente la naturaleza antiferromagnética del sistema, Para **(a)** $J_{\text{exp}} = -0,37 \text{ cm}^{-1}$ y $J_{\text{calc}} = -0,38 \text{ cm}^{-1}$; para **(b)** $J_{\text{exp}} = -0,07 \text{ cm}^{-1}$ y $J_{\text{calc}} = -0,07 \text{ cm}^{-1}$; para **(c)** $J_{\text{exp}} = -0,14 \text{ cm}^{-1}$ y $J_{\text{calc}} = -0,08 \text{ cm}^{-1}$.

6.1.5.2. Cálculo de las propiedades magnéticas para sistemas trinucleares de Fe^{III} informados previamente en la literatura.

Para un mejor entendimiento de las propiedades magnéticas de los sistemas trinucleares oxo centradas de Fe^{III} se calcularon las propiedades magnéticas (constantes de acoplamiento magnético) de cuatro compuestos trinucleares; [Fe₃O(C₆H₅CO₂)₆(CH₃OH)₃][NO₃] (*HEDROX*)^[83], [Fe₃O(betaina)₆(H₂O)₃][ClO₄]₇ · 7H₂O (*HUKFAU*)^[94], [Fe₃O(C₆H₁₃CO₂)₆(H₂O)₃][NO₃] (*YAXBIIJ*)^[92], [Fe₃O(2,3-diclorofenoxiacetato)₆(CH₃OH)₃][NO₃] (*NIBSOH*)^[103], utilizando la misma metodología que para los cálculos realizados para los compuestos (1), (2) y (3). (Las siglas en paréntesis corresponden al código de la Cambridge Crystallographic Data Centre).

En el compuesto [Fe₃O(CH₃CO₂)₆(CH₃OH)₃][NO₃] (*HEDROX*) informado por Degang et al.^[83], la unidad triangular forma un triángulo escaleno, con distancias intermetálicas de Fe1-Fe2, 3,274(2) Å; Fe2-Fe3, 3,300(3) Å; Fe1-Fe3, 3,284(2) Å. Para el análisis de las propiedades magnéticas Degang et al. utilizaron un modelo equilátero, tomando en cuenta la existencia de interacciones intermoleculares e informan un valor de J_{exp} = -27,1 cm⁻¹ y J'_{exp} = -2,6 cm⁻¹. (J'_{exp} = zJ). El modelo analítico considerado para el ajuste de los datos magnéticos experimentales es aproximado, ya que la unidad trinuclear forma un triángulo escaleno. Los valores calculados teóricamente en el trabajo de tesis de las tres constantes de intercambio magnético son; J_{calc1} = -35,83 cm⁻¹; J_{calc2} = -33,50 cm⁻¹; J_{calc3} = -31,85 cm⁻¹. Estos resultados están en el orden de magnitud respecto al obtenido por ajuste de los datos experimentales con un modelo aproximado.

Tong et al.^[94] estudiaron estructural y magnéticamente el compuesto [Fe₃O(betaina)₆(H₂O)₃][ClO₄]₇ · 7H₂O (*HUKFAU*). Este complejo presenta una unidad trinuclear que puede describirse como un triángulo isósceles, siendo las distancias entre los centros de hierro de Fe1-Fe2, 3,3244(9) Å; Fe2-Fe3, 3,3244(9) Å; Fe1-Fe3, 3,3143(2) Å. Una característica interesante de mencionar es que los ligandos que forman la unidad trinuclear son neutros lo que hace que la carga de este sistema sea

+7. Los autores utilizaron un modelo equilátero para realizar el ajuste de los datos experimentales ($J_{\text{exp}} = -20,2 \text{ cm}^{-1}$); además consideraron la existencia de impureza paramagnética para realizar el ajuste ($\rho = 4 \%$). Los cálculos de las constantes de acoplamiento magnético en este caso dieron los siguientes valores: $J_{\text{calc1}} = J_{\text{calc2}} = -30,94 \text{ cm}^{-1}$; $J_{\text{calc3}} = -33,39 \text{ cm}^{-1}$. La utilización del modelo equilátero es un modelo muy sencillo para poder estudiar las propiedades magnéticas del sistema, ya que desde el punto de vista cristalográfico existen dos distancias intermetálicas distintas, por lo que las constantes de intercambio magnéticas calculadas por DFT son una representación más real del sistema en estudio.

El complejo $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{NO}_3]$ (YAXBIIJ), informado por François et al. ^[92], puede describirse como un triángulo escaleno con tres distancias intermetálicas distintas : Fe1-Fe2, 3,2799(6) Å; Fe2-Fe3, 3,2774(7) Å; Fe1-Fe3, 3,2565(7) Å. En este sistema los autores utilizan un modelo isósceles, para ajustar los datos magnéticos experimentales, obteniendo valores de $J_{\text{exp1}} = -32,3 \text{ cm}^{-1}$ y $J_{\text{exp2}} = -41,2 \text{ cm}^{-1}$. Este modelo no toma en cuenta todas las interacciones magnéticas que existen en el sistema, ya que si consideramos que existen tres distancias intermetálicas distintas, utilizar un modelo isósceles es un modelo simplificado para obtener las constantes de acoplamiento magnéticas. Utilizando la metodología mencionada se calcularon tres constantes de intercambio magnética; $J_{\text{calc1}} = -36,52 \text{ cm}^{-1}$; $J_{\text{calc2}} = -37,64 \text{ cm}^{-1}$; $J_{\text{calc3}} = -40,54 \text{ cm}^{-1}$.

Para el compuesto $[\text{Fe}_3\text{O}(2,3\text{-diclorofenoxiacetato})_6(\text{CH}_3\text{OH})_3][\text{NO}_3]$ (NIBSOH) estudiado estructural y magnéticamente por Dendrinou-Samara et al. ^[103], se determinaron las siguientes distancias Fe-Fe a partir de los datos cristalográficos; Fe1-Fe2, 3,309(2) Å; Fe2-Fe3, 3,311(3) Å; Fe1-Fe3, 3,298(2) Å, formando la unidad trinuclear un triángulo isósceles. Dendrinou-Samara et al. utilizaron un modelo de triángulo isósceles isotrópico para el ajuste de los datos magnéticos experimentales, e informaron dos valores para la constante de intercambio, $J_{\text{exp1}} = 24,9 \text{ cm}^{-1}$ y $J_{\text{exp2}} = -33,2 \text{ cm}^{-1}$. A través de cálculos DFT se obtuvieron tres J distintas, $J_{\text{calc1}} = -33,62 \text{ cm}^{-1}$; $J_{\text{calc2}} = -33,83 \text{ cm}^{-1}$ y $J_{\text{calc3}} = 30,70 \text{ cm}^{-1}$. De los resultados es posible observar que los valores de J_{calc1} y J_{calc2} son similares, indicando que existe una

pequeña diferencia entre los caminos de intercambio entre los centros Fe1-Fe2 y Fe2-Fe3. Se puede observar que las constantes de acoplamiento calculadas reproducen la naturaleza antiferromagnética del sistema.

Los resultados de los cálculos teóricos reproducen la naturaleza antiferromagnética intramolecular que existen en los sistemas que se han estudiado. Sin embargo, los valores calculados son levemente diferentes a los obtenidos por los diferentes modelos isotrópicos utilizados en los trabajos mencionados anteriormente. La metodología utilizada en el trabajo de tesis para calcular las propiedades magnéticas utilizando métodos teóricos, descrita previamente por Ruiz et al. ^[62-69,104-105], ha sido ampliada y probada en distintos tipos de materiales magnéticos que abarca desde sistema moleculares hasta sistemas extendido. Estos antecedentes permiten establecer que los valores calculados para las constantes de acoplamiento magnético son los valores que describen en forma fidedigna las propiedades magnéticas de los sistemas. Los métodos teóricos permiten aislar a la unidad molecular, y por lo tanto, los valores de las constantes de acoplamiento magnético se pueden calcular sin que se vean afectados por ningún otro fenómeno magnético existente en la red.

6.1.5.3. Análisis orbital de las propiedades magnéticas en sistemas trinucleares de Fe^{III}

La constante de acoplamiento magnético, J , puede descomponerse en un término ferromagnético (J_F), que favorece el alineamiento paralelo de los espines de los electrones entre los centros paramagnéticos, y un término antiferromagnético (J_{AF}) que favorece el alineamiento antiparalelo de los espines. Este planteamiento es válido para la convención de $J \equiv E_{\text{Bajo Espín}} - E_{\text{Alto Espín}}$, como fue discutida en extenso en el trabajo de Mouesca et al. ^[106]. El intercambio magnético es esencialmente mediado por el ligando diamagnético puente que une dos centros metálicos paramagnéticos. El mecanismo de superintercambio requiere un cierto grado de covalencia entre el átomo metálico y la molécula o átomo puente. Por lo tanto, existe una relación entre el intercambio magnético y el solapamiento entre los orbitales de los átomos involucrados en el fenómeno. Siguiendo la interpretación de la teoría de enlace de valencia del

fenómeno de intercambio, Kahn et al. ^[107-108] establecieron que el orbital magnético involucrado en el intercambio magnético es el orbital molecular semi ocupado de mayor energía (SOMO). Dentro de las distintas formas de calcular el valor de la constante de acoplamiento magnético, el método del “broken-symmetry” desarrollado por Noodleman et al. ^[109-110], y modificado posteriormente por Ruiz et al. ^[104-105], permite construir un estado “broken-symmetry” que es producto de la combinación de dos orbitales magnéticos naturales de cada uno de centros paramagnéticos que están involucrados en el intercambio magnético. El estado “broken-symmetry” no es un estado puro de espín, sino un estado artificial que posee una simetría espacial. Es así como es posible establecer que existe una relación entre la constante de acoplamiento magnética y el solapamiento de los orbitales magnéticos, tanto por la aproximación de la teoría de enlace de valencia ($J \approx S_{ab}$), como por el método del “broken-symmetry” ($J \approx S_{ab}^2$), ecuación 26.

$$J_{AF} \approx S_{ab} \approx S_{ab}^2 \quad (26)$$

Se realizó un análisis orbital de las propiedades magnéticas considerando el modelo de Kahn-Briat a los tres primeros compuestos presentados en este trabajo de tesis y los cuatro sistemas de Fe^{III} tomados de la literatura, que se estudiaron anteriormente. Como ya se mencionó este modelo plantea que existe una relación entre la constante de intercambio y el solapamiento de los orbitales magnéticos en un sistema dado (orbitales d para sistemas con iones de metales de transición). Como lo predice este modelo, existe una tendencia lineal entre el cuadrado del solapamiento (S_{ab}^2) y la constante de intercambio magnética. La Figura 68 muestra dicha relación lineal entre el cuadrado del solapamiento y la constante de intercambio magnética, para los sistemas **(1)**, **(2)** y **(3)**, y estructuras trinucleares tomadas de la literatura, a las cuales se les realizaron cálculos; $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{OH})_3][\text{NO}_3]$, $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{betaina})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{ClO}_4]_7$, $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{NO}_3]$, $[\text{Fe}_3\text{O}(2,3\text{-diclorofenoxiacetato})_6(\text{CH}_3\text{OH})_3][\text{NO}_3]$.

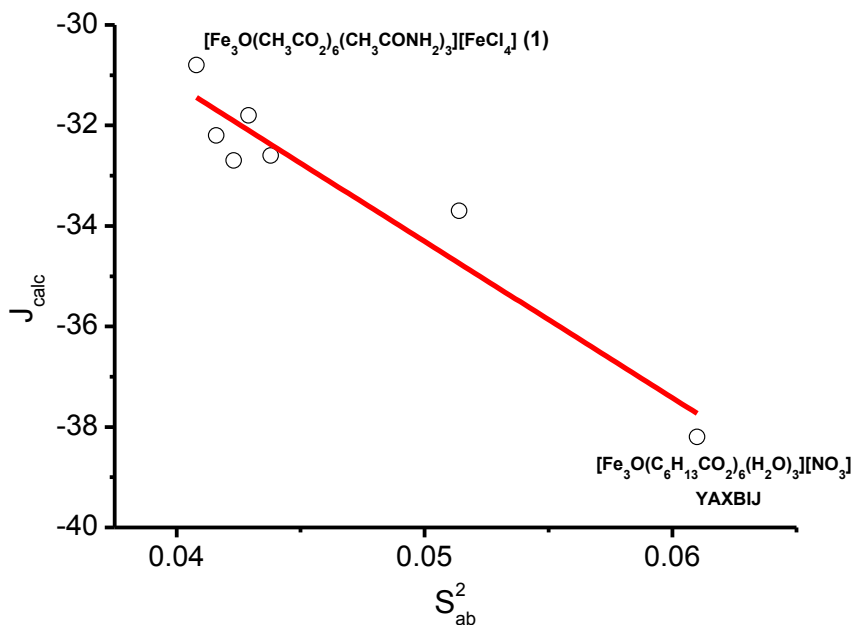


Figura 68: Dependencia de los valores calculados promedios de J y el cuadrado del solapamiento, S_{ab}^2 .

En la gráfica podemos observar que para el compuesto $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3][\text{FeCl}_4]$ (**1**) el valor calculado de la constante de acoplamiento promedio es el más bajo de los sistemas que se han estudiado ($J_{\text{calc}} = -30,8 \text{ cm}^{-1}$), lo cual está de acuerdo a lo que establece el modelo de Kahn-Briat, ya que mientras más bajo el valor de la constante acoplamiento menor es el valor del solapamiento. En cambio para $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{NO}_3]$ (YAXBIJ), el valor promedio de la constante acoplamiento es el más alto ($J_{\text{calc}} = -38,2 \text{ cm}^{-1}$), y el valor del solapamiento es el mayor. Desde el punto de vista estructural el promedio de las distancias intermetálicas para $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{NO}_3]$ es de $2,938 \text{ \AA}$, en cambio $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3][\text{FeCl}_4]$ (**1**) presenta una distancia Fe-Fe promedio de $3,317 \text{ \AA}$. Por lo tanto, se puede inferir que mientras menor es la distancia intermetálica, mayor es el solapamiento de los orbitales magnéticos y por lo tanto más antiferromagnético se vuelve el sistema. Al graficar la distancia promedio entre los centros de Fe^{III} , y el solapamiento, es posible ver que existe una tendencia que indica

que mientras menor es la distancia Fe-Fe mayor es el valor del solapamiento. Figura 69.

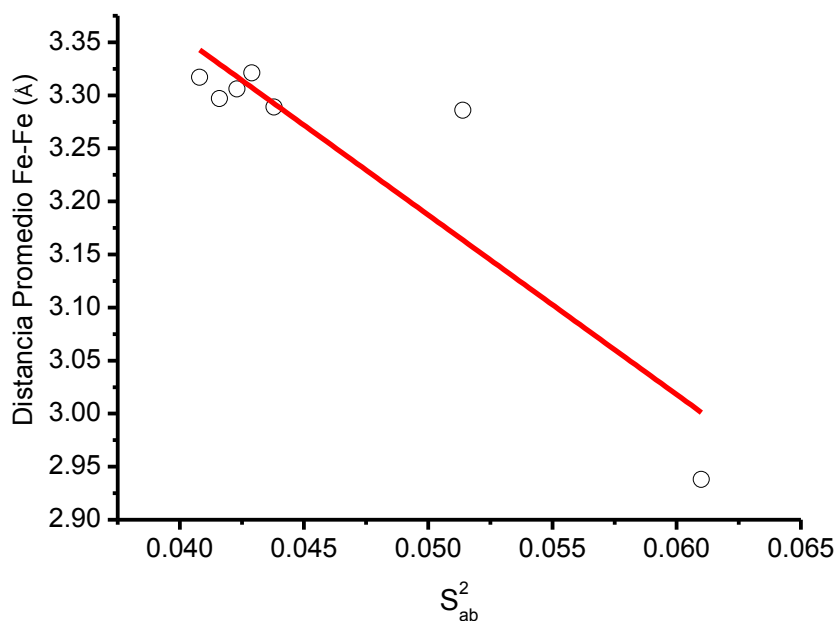


Figura 69: Dependencia de la distancia promedio intermetálica, Fe-Fe, y el cuadrado del solapamiento, S_{ab}^2 .

6.1.5.4. Densidad de espín para sistemas trinucleares de Fe^{III}

Se calcularon las densidades de espín de Mulliken para los siguientes sistemas trinucleares;

$[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3][\text{FeCl}_4]$ **(1)**,

$[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3][\text{FeBr}_4]$ **(2)**, $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3]\text{BF}_4 \cdot$ **(3)**,

$[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{OH})_3][\text{NO}_3]$ (*HEDROX*), $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{betaina})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{ClO}_4]_7 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (*HUKFAU*),

$[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{NO}_3]$ (*YAXBIJ*),

$[\text{Fe}_3\text{O}(\text{2,3-diclorofenoxiacetato})_6(\text{CH}_3\text{OH})_3][\text{NO}_3]$ (*NIBSOH*), tanto para el caso de la unidad trinuclear antiferromagnética ($S=5/2$), como para el caso de la unidad trinuclear ferromagnética ($S=15/2$). Los valores de densidad de espín obtenidos para los tres centros de Fe^{III} para los estados antiferromagnético y ferromagnético son aproximadamente 4.3 e-, (Tabla S2, Anexo 1). Estos valores son similares a otros que

se han informado para sistemas polinucleares de Fe^{III} , que presentan el puente $\mu_3\text{-O}$ [69]. Estos resultados muestran que la mayor parte de la densidad de espín se localiza sobre los centros metálicos y el resto de la densidad de espín se encuentra deslocalizada sobre los ligandos y el puente $\mu_3\text{-O}$. En la Figura 70 se muestra a modo de ejemplo las superficies de densidad de espín para el estado $S=5/2$ (estado antiferromagnético), como para el estado $S=15/2$ (estado ferromagnético) para **(2)**.

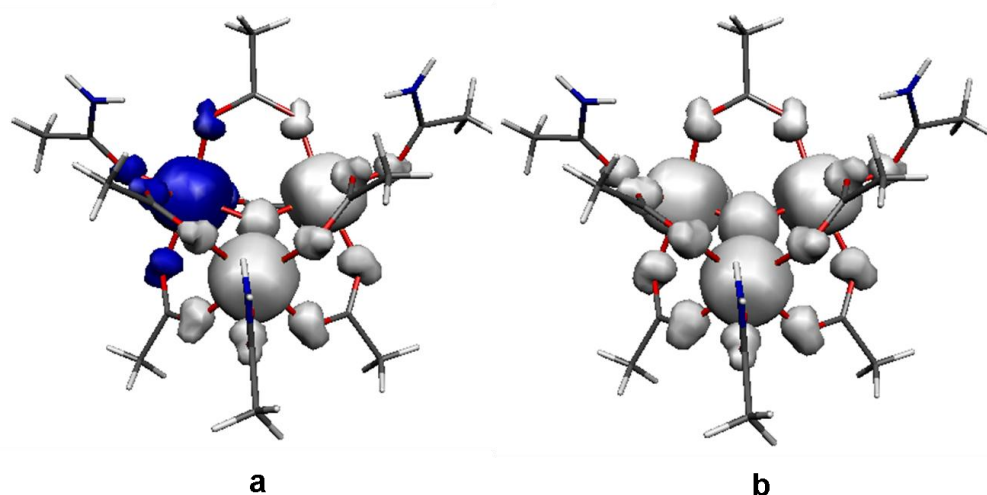


Figura 70: Superficie de densidad de espín para la unidad trinuclear **(2)**, $S=5/2$ (a) y $S=15/2$ (b). El color gris corresponde a la densidad de espín alfa y el color azul corresponde a la densidad de espín beta.

El *Arreglo 2*, que toma en cuenta la unidad trinuclear y el anión paramagnético que está por encima la unidad trinuclear, se realizaron cálculos para describir las superficies de la densidad de espín para **(1)** y **(2)**. Para poder describir las interacciones intermoleculares, se consideró que la especie trinuclear está acoplada antiferromagnéticamente ($S_T=5/2$) y que el anión paramagnético $[\text{FeCl}_4]^-$ posee un estado de espín de $S_M=5/2$. Como ejemplo se muestran las superficies de la densidad de espín, tanto para el anión paramagnético, como para la unidad Fe_3O para **(1)**, Figura 71. Es posible inferir que existen interacciones dipolares a través del espacio, entre la especie monomérica y la especie trinuclear. Por lo tanto, los cálculos DFT

permiten deducir la existencia de interacciones intermoleculares entre el monómero y el trímero.

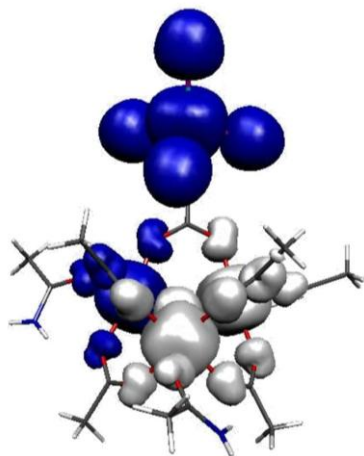


Figura 71: Superficie de densidad de espín para la unidad trinuclear de **(1)**, considerando al anión paramagnético y la unidad trinuclear (*Arreglo 2*). El color gris corresponde a la densidad de espín alfa y el color azul corresponde a la densidad de espín beta.

6.1.5.5. Cálculos de las propiedades magnéticas realizando sustituciones diamagnéticas en los sistemas trinucleares (1), (2) y (3)

Para poder estudiar la influencia del tercer centro paramagnético sobre la constante de acoplamiento magnético de los otros dos centros paramagnéticos en la unidad trinuclear, uno de los centros de Fe^{III} se reemplazó por un catión diamagnético. Se utilizó la estructura trinuclear de **(1)**, y se reemplazó un centro por Al^{III} y Ga^{III} , para determinar si el tamaño del catión podría causar algún efecto sobre el valor de la constante de acoplamiento magnético. Tabla 7.

Tabla 7: Constantes de intercambio magnético intramolecular para **(1)** considerando un centro diamagnético de distinta carga en la unidad trinuclear.

Compuesto (1)	J_{calc} (cm ⁻¹)	r (Å) (M ⁿ⁺)
$\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3]^+$	-30.79	0,64 (Fe ³⁺)
$\text{Fe}_2\text{AlO}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3]^+$	-30.66	0,50 (Al ³⁺)
$\text{Fe}_2\text{GaO}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3]^+$	-30.67	0,62 (Ga ³⁺)

Considerando los resultados obtenidos para **(1)**, se realizaron los cálculos teóricos para los compuestos **(2)** y **(3)** sustituyendo uno de los centros de Fe^{III} por Al^{III}, Tabla 8. Al reemplazar uno de los centros de Fe^{III} por un catión diamagnético trivalente la constante de intercambio no cambia en relación a la calculada con la estructura original con tres centros paramagnéticos de Fe^{III}. Esto permite concluir que la constante de intercambio entre los dos iones paramagnéticos no se ve influenciada por la presencia del tercero.

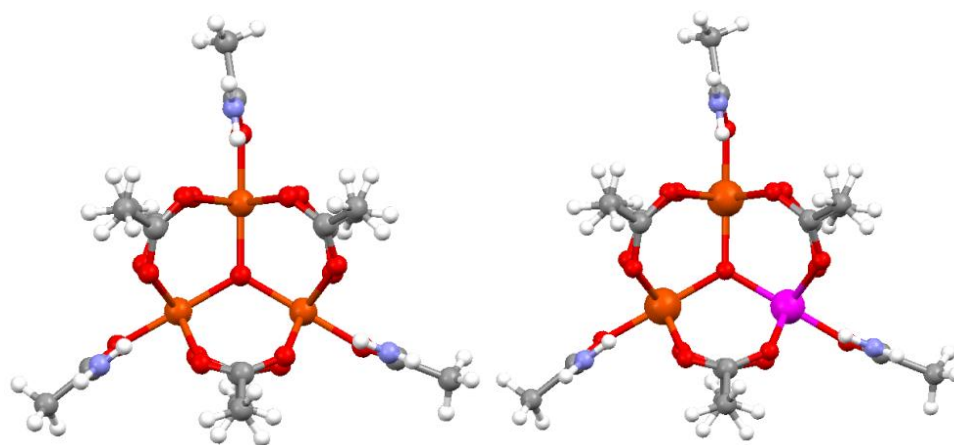
Tabla 8: Constantes de intercambio magnético intramolecular para **(1)**, **(2)** y **(3)** considerando un centro diamagnético en la unidad trinuclear.

Molécula	J_{calc} (cm ⁻¹) M = Fe ^{III}	J_{calc} (cm ⁻¹) M = Al ^{III}
(1) $\text{Fe}_2\text{MO}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3]^+ \cdot \text{O}$	-30,79	-30,66
(2) $\text{Fe}_2\text{MO}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3]^+ \cdot \text{O}$	-32,58	-32,22
(3) $\text{Fe}_2\text{MO}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3]^+ \cdot \text{O}$	-31,44; -31,91; -33,36	-31,02; -31,57; -33,37

6.1.5.6. Cálculo de las propiedades magnéticas para el compuesto **(4)**

Como se mencionó anteriormente en la caracterización estructural y magnética, el compuesto **(4)** está formado por dos tipos de unidades trinucleares, $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CH}_3\text{CONH}_2)]^+$ y $[\text{Fe}_2\text{GaO}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CH}_3\text{CONH}_2)]^+$. Tomando en cuenta lo anterior, se tomó la estructura cristalina obtenida de la difracción de rayos X,

y se realizaron cálculos teóricos considerando en un caso una unidad trinuclear con 3 centros de Fe^{III} y en el otro caso una unidad trinuclear con 2 centros de Fe^{III} y un centro de Ga^{III}. Figura 72.



Compuesto **(4)**

Figura 72: Especies moleculares consideradas para el cálculo de las constantes de acoplamiento magnética para **(4)**. Fe^{III}, Naranja; Ga^{III}, Rosado.

De los resultados de los cálculos teóricos para la estructura $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CH}_3\text{CONH}_2)]^+$, se obtuvo una constante de acoplamiento magnética de $J_{\text{calc1}} = -30,64 \text{ cm}^{-1}$ y considerando la unidad $[\text{Fe}_2\text{GaO}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CH}_3\text{CONH}_2)]^+$ la constante de acoplamiento magnético calculada es $J_{\text{calc2}} = -29.89 \text{ cm}^{-1}$. Es posible estudiar el comportamiento magnético de las dos especies que realmente existen en el compuesto.

6.2. Sistemas trinucleares Hidroxo Centrados de Cu^{II}

A continuación se describirá la caracterización estructural de un compuesto trinuclear hidroxilo centrado de Cu^{II} de fórmula, $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{OH})(\text{pz})_3(\text{pzH})_3(\text{BF}_4)](\text{BF}_4)$ (**8**) (la síntesis de este compuesto fue descrita en la sección 5.2.1). Por último, se mostrará el estudio teórico de las propiedades magnéticas de distintos tipos de especies trinucleares hidroxilo centradas, que han sido informadas en la literatura.

6.2.1 Espectroscopia Infrarroja

Para el compuesto (**8**), el espectro infrarrojo, muestra bandas de absorción de vibración entre 1650 y 1200 cm^{-1} , correspondientes al ligando pirazol coordinado. La banda de absorción a 3400 cm^{-1} , puede ser asignada a la vibración $\mu_3\text{OH}$ del grupo hidroxilo. La banda que aparece a 3137 cm^{-1} , corresponde a la vibración N-H del grupo pirazol. Bandas similares han sido reportadas para el compuesto de fórmula, $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{OH})(\text{pz})_3(\text{pzH})_3(\text{ClO}_4)]_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,33\text{CH}_3\text{OH} \cdot 0,67\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ estudiado estructural y magnéticamente por Zhou et al. ^[55]. En este compuesto se informa que las bandas de vibración de estiramiento del ligando pirazolato están entre 1530 y 1280 cm^{-1} de manera muy similar que para (**8**). Análogamente el compuesto $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{OH})(\text{pz})_3(\text{pzH})_3(\text{ClO}_4)]_2(\text{ClO}_4)_2$ presenta una banda a 3135 cm^{-1} correspondiente a la vibración de enlace N-H del ligando pirazol que coordina de manera monodentada. Una diferencia que debemos mencionar es que para el compuesto anterior no se observa la banda correspondiente a la vibración $\mu_3\text{OH}$ del grupo hidroxilo (3100 - 3450 cm^{-1}) debido a la presencia de moléculas de solvatación de H_2O que hacen que esta zona presente una banda muy ancha. Ferrer et al. ^[49] informan que el compuesto $[\text{Cu}_3(\text{OH})(\text{aat})_3(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)$ presenta la banda de vibración O-H para el grupo hidroxilo a 3420 cm^{-1} , corroborando que la banda que se ve a 3400 cm^{-1} para (**8**) corresponde a la vibración $\mu_3\text{OH}$ del grupo hidroxilo.

6.2.2. Caracterización Estructural

Los datos cristalográficos medidos para el compuesto trinuclear Cu^{II} (**8**) se muestran en el Anexo 1.

6.2.2.1. [Cu₃(μ₃OH)(pz)₃(pzH)₃(BF₄)](BF₄) (**8**)

La unidad asimétrica del compuesto (**8**) está formada por una unidad triangular, donde dos de los centros de Cu^{II} de la unidad trinuclear presentan geometría de pirámide de base cuadrada. Para estos dos centros metálicos los grupos pirazolatos, pirazol, y el grupo μ₃OH actúan como ligandos ecuatoriales, y como ligando axial el anión BF₄⁻. Este último además coordina también como ligando axial, a los otros dos centros de Cu^{II}, de la misma unidad trinuclear. El tercer centro de Cu^{II} presenta una geometría octaédrica y los mismos ligandos mencionados anteriormente coordinan a este centro, pero con un segundo grupo BF₄⁻ que coordina de manera axial al centro metálico. Esta geometría octaédrica se encuentra distorsionada ya que las distancias de enlace de los ligandos axiales son más largas (distancias Cu-F, 2,557(5) y 2,580(4) Å), que las distancias ecuatoriales Cu-N (1,960(5), 1,969(5) y 1,999(5) Å), y distancia Cu-O (1,981(4) Å). Los centros de Cu^{II} forman un triángulo escaleno, con distancias Cu-Cu de 3,375(1), 3,370(1) y 3,357(1) Å. Figura 73. En la estructura cristalina existe una interacción de puente de hidrógeno entre un fluoruro del grupo BF₄⁻, (F8) y el hidrógeno del grupo μ₃-OH (H1A) 2,030(3) Å. Figura 73.

Este compuesto se puede describir que está formado por dos unidades triangulares entre las cuales existen dos grupos BF₄⁻. Cada uno de estos grupos BF₄⁻ se une a un átomo de cobre de una unidad trinuclear a una distancia Cu2-F5 de 2,557(5) Å. Cada uno de estos iones BF₄⁻ se encuentra a una distancia de la otra unidad triangular, Cu1-F6 = 2,807(4) Å, que es muy larga, y no se puede considerar como un enlace covalente coordinado. La distancia que separa a los centros de Cu^{II} entre las dos unidades trinucleares varía desde 7,309(2) Å hasta 8,778(2) Å. La estructura cristalina del compuesto trinuclear se encuentra estabilizada por puentes de hidrógeno. Por ejemplo, el puente de hidrógeno entre el átomo de flúor (F4) de la

unidad BF_4^- superior con un hidrógeno del ligando pirazolato (H12A), siendo la distancia entre ellos de 2,164(5) Å. También existe otro puente de hidrógeno que involucra a la misma unidad BF_4^- (F4) pero con otro hidrógeno del otro grupo pirazolato (H2), con una distancia de 2,547(5) Å. Figura 73.

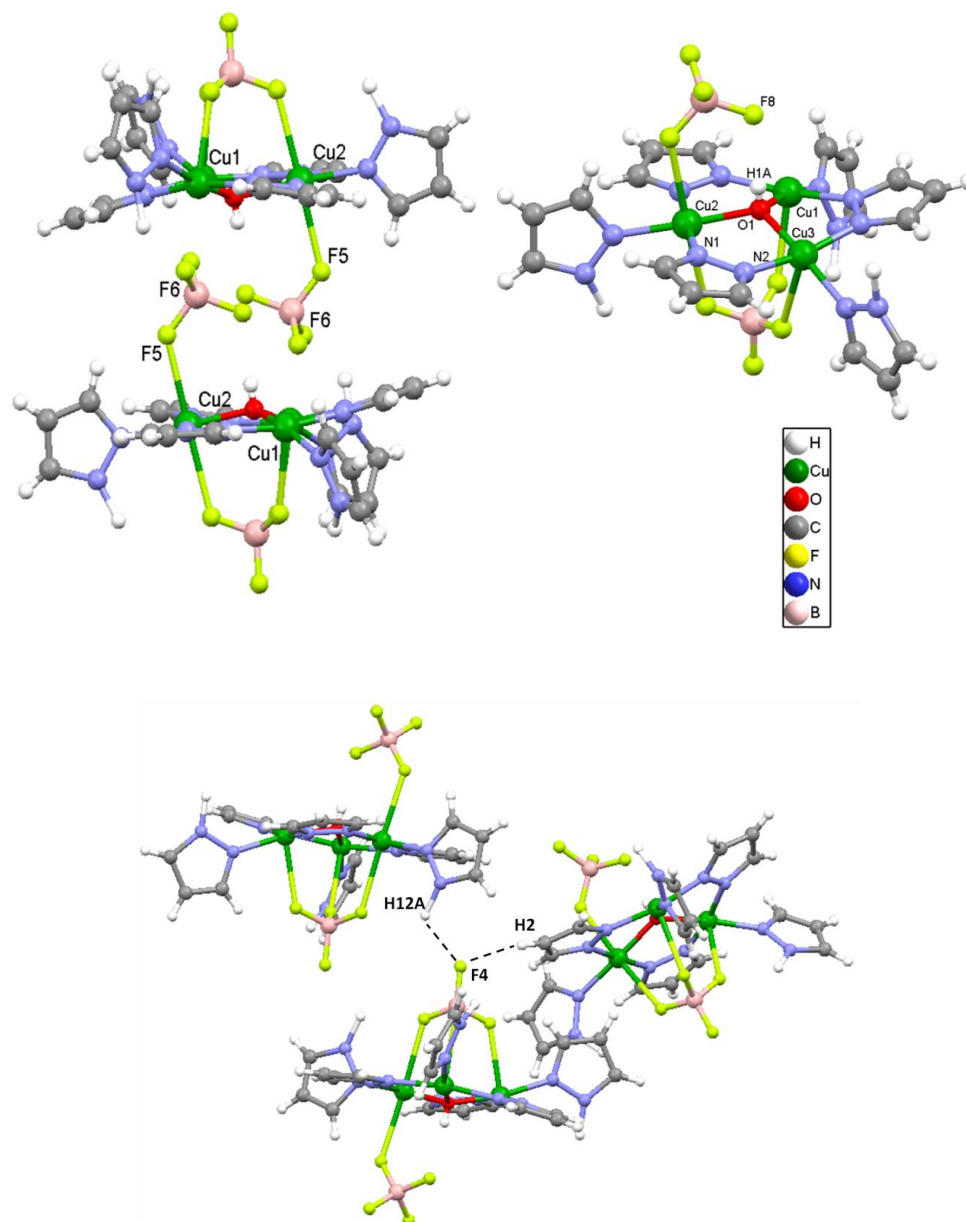


Figura 73: Estructura y empaquetamiento cristalino de $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{OH})(\text{pz})_3(\text{pzH})_3(\text{BF}_4)_2](\text{BF}_4)_2$ (**8**).

6.2.3. Cálculos de las Constantes de Acoplamiento en Sistemas Trinucleares de Cu^{II} utilizando la Teoría de Funcionales de la Densidad

Se realizaron cálculos para obtener las constantes de acoplamiento magnético para una familia de compuestos trinucleares de Cu^{II}, cuya caracterización magnética ha sido previamente informada en literatura. Se calcularon las constantes de intercambio magnéticas, se determinaron las densidades de espín de estos compuestos y se realizó un estudio teórico en función del modelo de Kahn-Briat. Estos compuestos son (Figura 74);

- $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{OH})(\text{pz})_3(\text{pzH})_3(\text{BF}_4)](\text{BF}_4)$ (**8**), donde Hpz = pirazol,
- $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{OH})(\text{aat})_3(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (*HUKDUM*), donde aat = 3-acetilamina-1,2,4-triazol ^[36],
- $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{OH})(\text{aaat})_3(\text{H}_2\text{SO}_4)(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ (*HUKDOG*), donde aaat = 3-acetilamina-5-amina-1,2,4-triazol ^[36],
- $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{OH})(\text{PhPyCNO})_3(\text{tchlphac})_2]$ (*HOHQUR*) donde PhPyCON = fenil 2-piridil-cetoxima y tchlphac = ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético ^[111],
- $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{OH})(\text{PhPyCNO})_3(\text{NO}_3)_2(\text{CH}_3\text{OH})]$ (*ILEGEM*) donde PhPyCNO = fenil 2-piridil-cetoxima ^[112],
- $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{OH})(\text{pz})_3(\text{Hpz})_3(\text{ClO}_4)_2]$ (*QOPJIP*), donde Hpz = pirazol ^[55],
- $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{OH})(\text{pz})_3(\text{Hpz})(\text{Me}_3\text{CCOO})_2] \cdot 2\text{Me}_3\text{CCOOH}$ (*DEFSEN*) ^[52],
- $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{OH})(8\text{-amino-4-metil-5-azaoc-3-en-2-ona})_3][\text{Cu}_3]$ (*RITXUO*) ^[54].

(El código en paréntesis corresponde al código de la Cambridge Crystallographic Data Centre).

Se consideraron las estructuras moleculares obtenidas de los datos cristalográficos, para obtener la función de onda de partida. Se realizó el cálculo de energía de las diferentes soluciones de espín para cada caso, para poder calcular la constante de acoplamiento de acuerdo a la ecuación 13. Al igual que para el caso de los sistemas de Fe^{III} se utilizó la aproximación de “*Broken-Symmetry*”.

A continuación, se realizara una breve descripción de las estructuras, del ajuste de los datos experimentales informados en literatura, y se compararán con las constantes de intercambio magnética obtenidas de los cálculos teóricos en esta tesis.

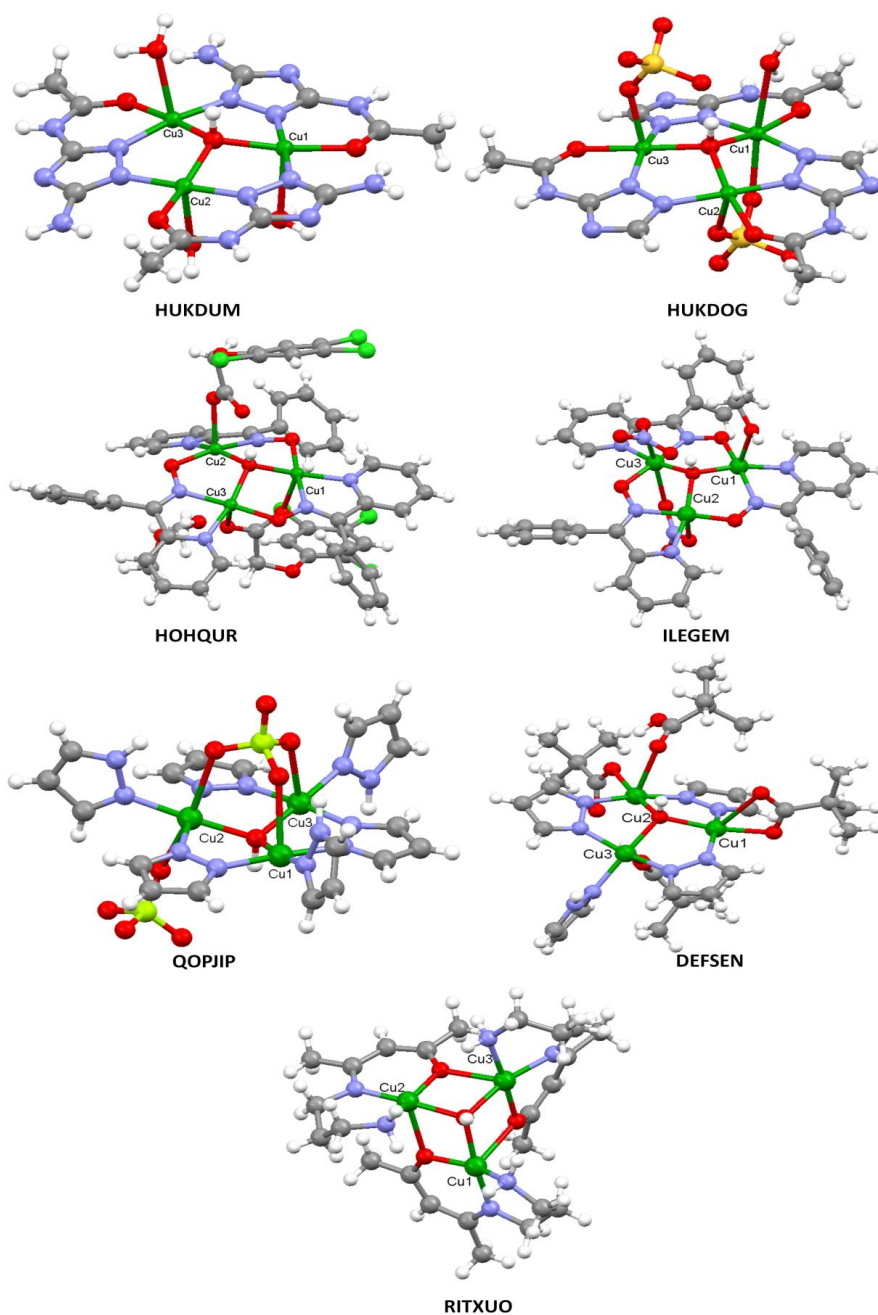


Figura 74: Estructuras cristalinas de los sistemas trinucleares de Cu^{II} estudiados teóricamente utilizando la aproximación de “*Broken-Simmetry*”.

6.2.3.1 Descripción estructural y resultados de los cálculos de las constantes de acoplamiento magnético para los trímeros de Cu^{II}

6.2.3.1.1. [Cu₃(μ₃OH)(pz)₃(pzH)₃(BF₄)](BF₄) (8). Tal como se describió en la parte estructural (capítulo 5.2.2.), este sistema presenta un arreglo triangular del tipo escaleno, con distancia entre los centros de cobre de 3,375(1), 3,370(1) y 3,357(1) Å. El centro de Cu₂ presenta geometría octaédrica, mientras que Cu₁ y Cu₃ presentan geometrías del tipo pirámide de base cuadrada. Los centros metálicos se encuentran unidos entre sí por los ligandos μ₂-pirazolato, μ₃-OH y por el anión μ₃-BF₄ (Tabla 9). El grupo hidroxilo está desplazado del plano formado por los centros de cobre en 0,431 Å. El sistema presenta tres caminos de intercambio magnético con los mismos ligandos puentes, pero las distorsiones de cada camino de intercambio hacen que las tres distancias Cu-Cu sean distintas. Los cálculos DFT permitieron evaluar las tres constantes de intercambio magnético que se definen de los distintos caminos de intercambio, siendo estas, J₁ = -94,91 cm⁻¹, J₂ = -87,66 cm⁻¹, J₃ = -98.56 cm⁻¹.

Tabla 9: Distancias intermetálicas entre los centros de cobre y ligandos puente que los unen.

Átomos	Distancias Intermetálicas (Å)	Ligandos Puente
Cu ₁ -Cu ₂	3,375(1)	μ ₂ -pirazolato; μ ₃ -OH; μ ₃ -BF ₄ ⁻
Cu ₂ -Cu ₃	3,357(1)	μ ₂ -pirazolato; μ ₃ -OH; μ ₃ -BF ₄ ⁻
Cu ₁ -Cu ₃	3,370(1)	μ ₂ -pirazolato; μ ₃ -OH; μ ₃ -BF ₄ ⁻

6.2.3.1.2. [Cu₃(μ₃-OH)(aat)₃(H₂O)₃](NO₃)₂·H₂O (HUKDUM). La estructura triangular informada por Ferrer et al. [36], presenta tres distancias distintas Cu-Cu (3,347(2), 3,374(2), 3,393(2) Å), formando un triángulo escaleno. La estructura de este compuesto muestra que todos los centros de Cu^{II} presentan geometrías del tipo pirámide de base cuadrada. Los centros de cobre están unidos por los nitrógenos del derivado de triazol (Tabla 10), mientras que μ₃OH coordina a tres centros de cobre encontrándose este grupo fuera del plano formado por los tres centros de cobre, en 0,435 Å. Las distorsiones de cada camino de intercambio causan que existan

diferencias en las distancias Cu-Cu. Los cálculos DFT permitieron determinar las tres constantes de intercambio magnéticas, $J_1 = -68.61 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = -69.91 \text{ cm}^{-1}$, $J_3 = -70.36 \text{ cm}^{-1}$. Dado que no existe una expresión analítica para un sistema triangular escaleno, los autores utilizaron un modelo aproximado considerando un modelo de triángulo equilátero para poder caracterizar magnéticamente este sistema. Del ajuste de los datos experimentales se obtuvo un valor de $J = -194,6 \text{ cm}^{-1}$.

Tabla 10: Distancias intermetálicas entre los centros de cobre y ligandos puente que unen a los átomos de Cu^{II} .

Átomos	Distancias Intermetálicas (Å)	Ligandos Puente
$\text{Cu}_1\text{-Cu}_2$	3,347(2)	$\mu_2\text{-triazol}$; $\mu_3\text{-OH}^-$
$\text{Cu}_2\text{-Cu}_3$	3,374(2)	$\mu_2\text{-triazol}$; $\mu_3\text{-OH}^-$
$\text{Cu}_1\text{-Cu}_3$	3,393(2)	$\mu_2\text{-triazol}$; $\mu_3\text{-OH}^-$

6.2.3.1.3. $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\text{aaat})_3(\text{H}_2\text{SO}_4)(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ (HUKDOG). Este compuesto informado también por Ferrer et al. ^[36], presenta un arreglo triangular, donde los centros de átomos de cobre forman un triángulo isósceles, con distancias Cu-Cu de 3,337(4), 3,337(5) y 3,364(4) Å. El grupo hidroxilo se encuentra fuera del plano formado por los centros de cobre en 0,511 Å. Este sistema muestra que existen dos distancias intermetálicas iguales, pero los ligandos puente no son de igual naturaleza. Los centros $\text{Cu}_1\text{-Cu}_2$ presentan como ligandos puentes el $\mu_2\text{-triazol}$, el $\mu_2\text{-sulfato}$ y el $\mu_3\text{OH}$; y para $\text{Cu}_2\text{-Cu}_3$ los ligandos puente son el $\mu_2\text{-triazol}$ y el $\mu_3\text{OH}$ (Tabla 11). Por lo tanto, desde el punto de vista magnético se deben tomar en cuenta que las interacciones de acoplamiento magnético que existen entre estos centros de cobre son distintas. Desde el punto de vista estructural el sistema forma un triángulo isósceles, pero desde el punto de vista magnético el sistema debe ser considerado como escaleno, por lo que se definieron tres constantes de acoplamiento (J_1 , J_2 and J_3). Los valores calculados de las constantes de intercambio magnéticas son; $J_1 = -73,48 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = -58,91 \text{ cm}^{-1}$ y $J_3 = -62,11 \text{ cm}^{-1}$. Los datos magnéticos experimentales fueron ajustados por los autores utilizando un modelo isotrópico para un arreglo equilátero. El valor obtenido para J es de $-185,1 \text{ cm}^{-1}$ que corresponde a un valor promedio de las tres interacciones magnéticas que existen en el sistema.

Tabla 11: Distancias intermetálicas entre los centros de cobre y ligandos puente que unen a los átomos de Cu^{II}.

Átomos	Distancias Intermetálicas (Å)	Ligandos Puente
Cu ₁ -Cu ₂	3,337(4)	μ ₂ -triazol; μ ₂ -SO ₄ ²⁻ ; μ ₃ -OH ⁻
Cu ₂ -Cu ₃	3,337(5)	μ ₂ -triazol; μ ₃ -OH ⁻
Cu ₁ -Cu ₃	3,364(4)	μ ₂ -triazol; μ ₃ -OH ⁻

6.2.3.1.4. [Cu₃(μ₃-OH)(PhPyCNO)₃(tchlphac)₂] (HOHQUR). El arreglo trinuclear de este compuesto presenta tres distancias intermetálicas distintas 3,210(2), 3,153(2) and 3,135(2) Å, indicando que este sistema debería ser considerado como un triángulo escaleno. Los tres centros de cobre presentan geometrías del tipo pirámide de base cuadrada, y los centros metálicos presentan como ligandos puente al ligando μ₂-cetoxima y al ligando μ₃-OH. Además, existe un tercer ligando (ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético) que coordina a dos centros de cobre, Cu₁-Cu₃ (Tabla 12). Al igual que en los casos anteriores el grupo hidroxilo se encuentra desplazado del plano formado por los tres centros de cobre en 0,657 Å. Los valores calculados para las constantes de intercambio magnética son; J₁ = -128,27 cm⁻¹, J₂ = -134,12 cm⁻¹, J₃ = -120,38 cm⁻¹. Los datos magnéticos experimentales de este compuesto fueron ajustados por los autores, utilizando un modelo equilátero, pero esta aproximación solo permite ajustar la región de altas temperaturas (100 – 300 K). La región de bajas temperaturas (2 – 20 K) fue ajustada utilizando un modelo que toma en cuenta las interacciones isotrópicas y antisimétricas.

Tabla 12: Distancias intermetálicas entre los centros de cobre y ligandos puente que unen a los centros de Cu^{II}.

Átomos	Distancias Intermetálicas (Å)	Ligandos Puente
Cu ₁ -Cu ₂	3,210(2)	μ ₂ -cetoxima; μ ₃ -OH
Cu ₂ -Cu ₃	3,153(2)	μ ₂ -cetoxima; μ ₃ -OH
Cu ₁ -Cu ₃	3,135(2)	μ ₂ -cetoxima; μ ₃ -OH; μ ₂ -trichlorophenoxiacetate

6.2.3.1.5. $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\text{PhPyCNO})_3(\text{NO}_3)_2(\text{CH}_3\text{OH})]$ (ILEGEM). La estructura cristalina obtenida de la difracción de rayos X para este sistema muestra que la unidad trinuclear forma un triángulo escaleno con distancias entre los centros de cobre de 3,225(1), 3,152(1) y 3.261(1) Å. Los átomos de cobre $\text{Cu}_1\text{-Cu}_2$ y $\text{Cu}_1\text{-Cu}_3$ presentan como ligando puente a la molécula μ_2 -cetoxima y al ligando $\mu_3\text{-OH}$, mientras que $\text{Cu}_2\text{-Cu}_3$ están unidos por los mismos ligandos mencionados anteriormente y también por un anión NO_3^- (Tabla 13). La distancia del grupo de hidroxilo desde el plano formado por los tres centros de cobre es 0,549 Å. Por lo tanto, teniendo en cuenta las distancias de metal y las diferentes disposiciones de la unidad trinuclear, tres interacciones de intercambio magnéticas fueron calculadas, y los valores obtenidos son $J_1 = -151,64 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = -173,99 \text{ cm}^{-1}$, $J_3 = -186,97 \text{ cm}^{-1}$. Los datos magnéticos experimentales reportados fueron ajustados por los autores utilizando un modelo equilátero. Considerando el modelo equilátero sólo en el rango de alta temperatura (100 - 300 K) se obtuvo un buen ajuste de los datos experimentales. Nuevamente se encuentra que el ajuste de los datos experimentales con un solo valor de J es un modelo muy simplificado para explicar el comportamiento magnético del sistema estudiado.

Tabla 13: Distancias intermetálicas entre los centros de cobre y ligandos puente que unen a los centros metálicos.

Átomos	Distancias Intermetálicas (Å)	Ligandos Puente
$\text{Cu}_1\text{-Cu}_2$	3,225(1)	μ_2 -cetoxima; $\mu_3\text{-OH}$
$\text{Cu}_2\text{-Cu}_3$	3,152(1)	μ_2 -cetoxima; $\mu_3\text{-OH}$; $\mu_2\text{-NO}_3^-$
$\text{Cu}_1\text{-Cu}_3$	3,261(1)	μ_2 -cetoxima; $\mu_3\text{-OH}$

6.2.3.1.6. $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\text{pz})_3(\text{Hpz})_3(\text{ClO}_4)_2]$ (QOPJIP). El análisis de la estructura, obtenida por difracción de rayos X, muestra que los centros de cobre forman un triángulo escaleno, con distancias metal-metal de 3,355(1) Å $\text{Cu}_1\text{-Cu}_2$; 3,368(1) Å $\text{Cu}_2\text{-Cu}_3$; 3,386(1) Å $\text{Cu}_1\text{-Cu}_3$. El centro de Cu_1 presenta geometría octaédrica, mientras que Cu_2 y Cu_3 presentan geometrías del tipo pirámide de base cuadrada. Los centros metálicos se encuentran unidos entre sí por los ligandos μ_2 -pyrazolato, $\mu_3\text{-OH}$ y por el

anión $\mu_3\text{-ClO}_4$ (Tabla 14). El grupo hidroxilo está desplazado del plano formado por los centros de cobre en 0,466 Å. El sistema presenta tres caminos de intercambio magnético con los mismos ligandos puentes. Sin embargo, las distorsiones de cada camino de intercambio causan que existan diferencias en las distancias Cu-Cu. Los cálculos DFT permitieron evaluar las tres constantes de intercambio magnética, $J_1 = -118,26 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = -106,04 \text{ cm}^{-1}$, $J_3 = -120,59 \text{ cm}^{-1}$. Los autores utilizan un modelo equilátero para realizar el ajuste de los datos magnéticos experimentales, pero el sistema adopta una configuración de triángulo escaleno, por lo que el modelo equilátero es incorrecto.

Tabla 14: Distancias intermetálicas entre los centros de cobre y ligandos puente que unen a los centros de Cu^{II} .

Átomos	Distancias Intermetálicas (Å)	Ligandos Puente
$\text{Cu}_1\text{-Cu}_2$	3,355(1)	$\mu_2\text{-pirazolato}$; $\mu_3\text{-OH}$; $\mu_3\text{-ClO}_4^-$
$\text{Cu}_2\text{-Cu}_3$	3,368(1)	$\mu_2\text{-pirazolato}$; $\mu_3\text{-OH}$; $\mu_3\text{-ClO}_4^-$
$\text{Cu}_1\text{-Cu}_3$	3,386(1)	$\mu_2\text{-pirazolato}$; $\mu_3\text{-OH}$; $\mu_3\text{-ClO}_4^-$

6.2.3.1.7. $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\text{pz})_3(\text{Hpz})(\text{Me}_3\text{CCOO})_2(\text{Me}_3\text{CCOOH})_2]$ (DEFSEM). Esta estructura trinuclear presenta tres distancias intermetálicas distintas, $\text{Cu}_1\text{-Cu}_2$ 3,384(1) Å; $\text{Cu}_2\text{-Cu}_3$ 3,2503(9) Å; $\text{Cu}_1\text{-Cu}_3$ 3,2950(3) Å, formando un triángulo escaleno. Los centros metálicos están unidos entre sí a través de los ligandos $\mu_3\text{-OH}$ y $\mu_2\text{-pirazolato}$ (Tabla 15). Los tres centros de cobre presentan una geometría pentacoordinada. El desplazamiento del grupo hidroxilo del plano formado por los centros metálicos es de 0,567 Å. Tomando en cuenta que existen tres distancias intermetálicas y las distorsiones presentes en cada centro metálico, se calcularon tres constantes de acoplamiento fueron calculadas, $J_1 = -74,94 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = -64,01 \text{ cm}^{-1}$ y $J_3 = -57,74 \text{ cm}^{-1}$. Los datos magnéticos experimentales fueron ajustados utilizando un modelo isósceles y considerando además la aproximación de campo molecular. Un buen ajuste se logró solo en el rango de 50 – 300 K. El ajuste de los datos magnéticos usando el modelo

isósceles puede llevar a una interpretación no adecuada de las propiedades magnéticas del sistema.

Tabla 15: Distancias intermetálicas entre los centros de cobre y ligandos puente que unen a los centros de Cu^{II}.

Átomos	Distancias Intermetálicas (Å)	Ligandos Puente
Cu ₁ -Cu ₂	3,384(1)	μ ₂ -pirazolato; μ ₃ -OH
Cu ₂ -Cu ₃	3,2503(9)	μ ₂ -pirazolato; μ ₃ -OH
Cu ₁ -Cu ₃	3,2950(9)	μ ₂ -pirazolato; μ ₃ -OH

6.2.3.1.8. [Cu₃(μ₃-OH)(8-amino-4-methyl-5-azaoc-3-en-2-one)₃][CuI₃] (RITXUO). La estructura de este complejo muestra un triángulo escaleno, con distancias entre los centros de cobre de 3,243(1), 3,247(1) y 3,255(1) Å. La unidad trinuclear está formada por el ligando μ₃-OH y por tres ligandos del tipo base de Schiff (Tabla 16). Se debe destacar que esta estructura presenta un desplazamiento muy grande del grupo hidroxilo en relación al plano formado por centros de Cu^{II} de 0,794 Å. Los tres valores calculados de las constantes de intercambio magnético para este sistema son; J₁ = -10,98 cm⁻¹, J₂ = +14,25 cm⁻¹, J₃ = -35,44 cm⁻¹. Los autores realizaron el ajuste de los datos magnéticos experimentales con un solo valor J y considerando la constante de Weiss. Este modelo es demasiado simplificado para explicar el comportamiento magnético del sistema, ya que la unidad trinuclear forma un triángulo escaleno. Vale la pena mencionar que una de las constantes de acoplamiento magnético es ferromagnética, y con el modelo analítico no sería posible observar este fenómeno.

Tabla 16: Distancias intermetálicas entre los centros de cobre y ligandos puente que unen a los centros de Cu^{II}.

Átomos	Distancias Intermetálicas (Å)	Ligandos Puente
Cu ₁ -Cu ₂	3,243(1)	μ ₃ -OH; μ ₂ -base-Schiff
Cu ₂ -Cu ₃	3,247(1)	μ ₃ -OH; μ ₂ -base-Schiff
Cu ₁ -Cu ₃	3,255(1)	μ ₃ -OH; μ ₂ -base-Schiff

6.2.3.2. Análisis de los resultados de los cálculos teóricos

Los ajustes de los datos magnéticos experimentales utilizando modelos analíticos están limitados en el caso de los sistemas triangulares a modelos equilátero e isósceles. En los sistemas presentados, los autores utilizaron en todos los casos modelos que son aproximaciones muy simples para poder explicar el comportamiento magnético de los sistemas. Esto puede llevar a una interpretación incorrecta de las propiedades magnéticas del sistema, por lo que los cálculos DFT basados en la aproximación del “*Broken-Symmetry*”, permiten evaluar de mejor manera los caminos de intercambio magnético presentes en un sistema.

La Figura 75 muestra la correlación entre los valores de la constante de intercambio magnética calculada (promedio), y los valores de J obtenidos del ajuste de datos experimentales. Todos los valores calculados están por debajo de los datos experimentales. Esto puede deberse a que los valores determinados por el ajuste de datos magnéticos experimentales se obtienen de la medida global que se le hace a la muestra cristalina, y en ésta existen otros fenómenos magnéticos que no son considerados en los modelos analíticos. Podemos decir en este sentido que los cálculos DFT permiten evaluar aisladamente las constantes de acoplamiento magnéticas de otros fenómenos magnéticos presentes en la estructura cristalina.

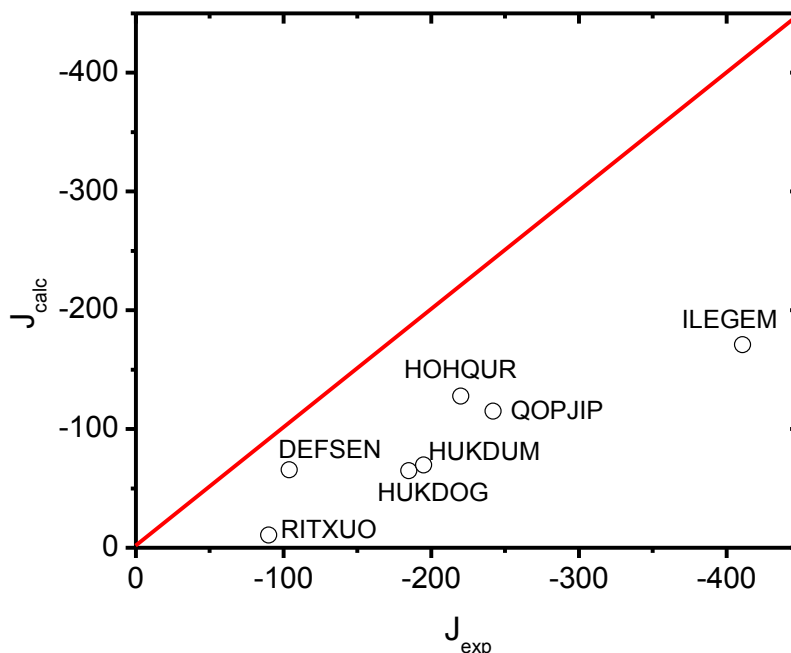


Figura 75: Correlación de las constantes de acoplamiento promedio calculadas y experimentales. ($J_{av} = -194.6 \text{ cm}^{-1}$ [36]; $J_{av} = -185.1 \text{ cm}^{-1}$ [36]; $J_{av} = -220 \text{ cm}^{-1}$ [111]; $J_{av} = -411 \text{ cm}^{-1}$ [112]; $J_{av} = -241.9 \text{ cm}^{-1}$ [55]; $J_{av} = -104 \text{ cm}^{-1}$ [52]; $J_{av} = -89.9 \text{ cm}^{-1}$ [54]).

Al revisar los resultados se pueden hacer unas comparaciones entre las estructuras utilizadas en el estudio teórico. Si comparamos los resultados para *HUKDUM* y *HUKDOG*, podemos ver que el valor de la constante de intercambio magnética para *HUKDUM* es más antiferromagnética que para *HUKDOG* ($J_{HUKDUM} = -69.6 \text{ cm}^{-1}$ y $J_{HUKDOG} = -64.8 \text{ cm}^{-1}$). Esto está de acuerdo con el trabajo de Yoon et al. [53], donde se investigó el efecto que pueden tener distorsiones estructurales, en un estructura trinuclear modelo, en el valor de la constante de intercambio magnética. Se pudo establecer que mientras más desplazado está el grupo hidroxilo del plano formado por los tres centros de cobre, el sistema se hace más ferromagnético, Tabla 17.

Al comparar las estructuras *HOHQUR* – *ILEGEM* es posible ver que la relación magneto-estructural descrita anteriormente se mantiene, y lo mismo ocurre al examinar las estructuras *QOPJIP* – *DEFSEN*. En todos estos pares de estructuras es posible observar que las constantes de intercambio magnético calculadas correlacionan con el desplazamiento del grupo hidroxilo, Tabla 17. Para el caso de *RITXUO* existe una constante de intercambio magnética que es ferromagnética, y esto puede ser atribuido a que esta estructura es la más distorsionada de las estructuras estudiadas, ya que el grupo hidroxilo se encuentra desplazado en 0.794 Å, respecto del plano de los tres centros de Cu^{II}. Este resultado es concordante con el trabajo publicado por Sarkar et al.^[51] que estudiaron teóricamente sistemas trinucleares similares a la estructura de *RITXUO*, observando que sistemas altamente distorsionados presentan fenómenos ferromagnéticos.

Tabla 17: Valores promedio de las constantes de intercambio magnéticas y valor del desplazamiento del átomo de oxígeno del grupo hidroxilo en relación al plano de los tres centros de cobre(II).

Molécula	$J_{calc-prom}(cm^{-1})$	$dist\ Cu_3-OH$
<i>HUKDUM</i>	-69,6	0,435
<i>HUKDOG</i>	-64,8	0,511
<i>ILEGEM</i>	-170,9	0,549
<i>HOHQUR</i>	-127,6	0,657
<i>QOPJIP</i>	-114,9	0,466
<i>DEFSEN</i>	-65,6	0,567
<i>RITXUO</i>	-10,7	0,794

6.2.3.3. Análisis orbital de las propiedades magnéticas para sistemas trinucleares de Cu^{II}

Se realizó un estudio orbital de las propiedades magnéticas, considerando el modelo de Khan-Briat, para los sistemas trinucleares hidroxilo centrados de Cu. Como se hizo referencia en el caso del estudio orbital de las propiedades magnéticas en los

sistemas trinucleares oxo centrados de Fe^{III} , existe una relación entre la constante de intercambio magnética y el solapamiento mutuo entre los orbitales de los centros metálicos. Se analizó la dependencia de la constante de intercambio magnético promedio calculada con el cuadrado del solapamiento de los orbitales magnéticos (S_{ab}^2), encontrándose que existe una relación lineal entre estos parámetros. Figura 76.

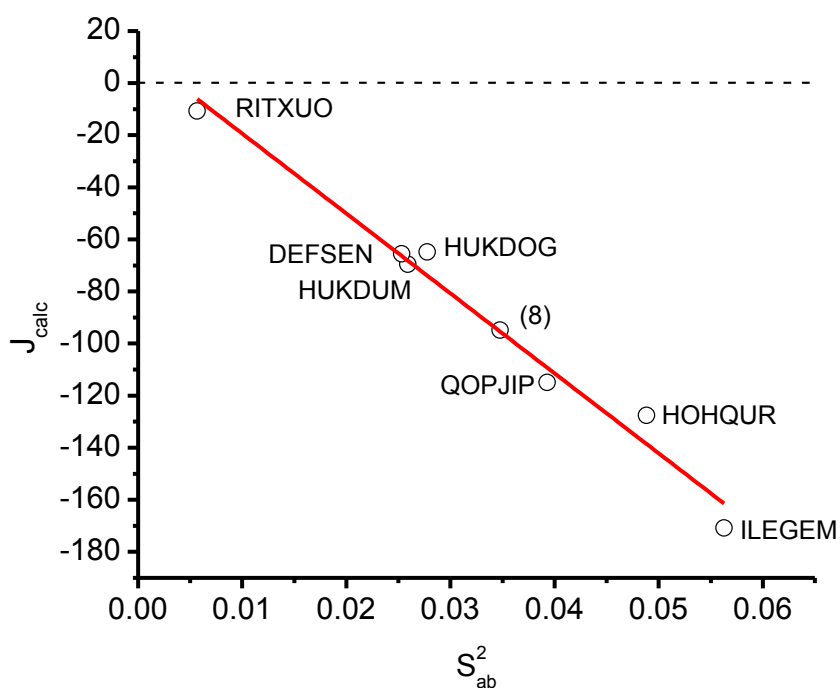


Figura 76: Dependencia de los valores calculados de J y el cuadrado del solapamiento para los sistemas trinucleares de Cu^{II} .

Se estudió la dependencia que existe entre el desplazamiento del grupo hidroxilo y el cuadrado del solapamiento orbital, no encontrándose ninguna dependencia entre estos dos parámetros, Figura 77. Esto permite inferir que el fenómeno de intercambio magnético se debe tanto al grupo hidroxilo como a los otros ligandos puente.

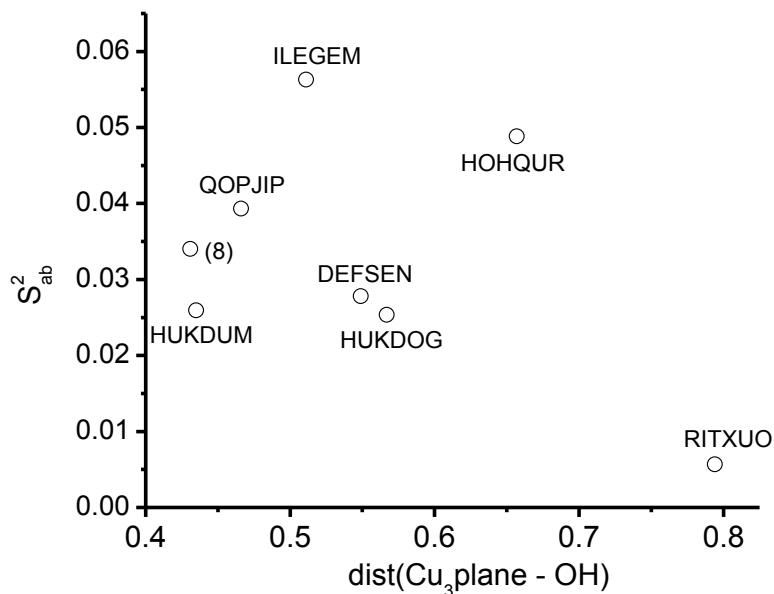


Figura 77: Dependencia de los valores calculados de S_{ab}^2 y la distancia del grupo hidroxilo respecto al plano formado por los centros de Cu^{II} .

6.2.3.4. Densidad de espín para sistemas trinucleares de Cu^{II}

Se calcularon las densidades de espín de Mulliken para estos sistemas triangulares de Cu^{II} . Los valores de densidad de espín obtenidos para los tres centros de Cu^{II} para los estados antiferromagnético y ferromagnético están en el rango de $0.60e^-$ a $0.68e^-$, que está en el rango de valores informados previamente ^[113]. A modo de ejemplo, solo se presentan las superficies de densidad de espín para el compuesto (*HUKDOG*). En ellas se aprecia que la mayor parte de la densidad de espín se localiza sobre los centros metálicos (orbitales magnéticos) y una menor parte se distribuye sobre la primera esfera de coordinación (ligandos), a través de un mecanismo de deslocalización de la densidad de espín, pero mayormente sobre el ligando μ_3OH . Figuras 78 y 79.

En la Figuras 78 y 79 se muestran las superficies de la densidad de espín de la solución ferromagnética ($S_T = 3/2$) y de las tres soluciones antiferromagnéticas

($S_T = 1/2$), para la estructura **(8)** y *HUKDOG*. Las superficies de las densidades de espín para el resto de las estructuras trinucleares están en la Tabla S3 (Anexo 1). Es posible observar que no existen mecanismos de polarización de la densidad de espín para las correspondientes segundas esferas de coordinación.

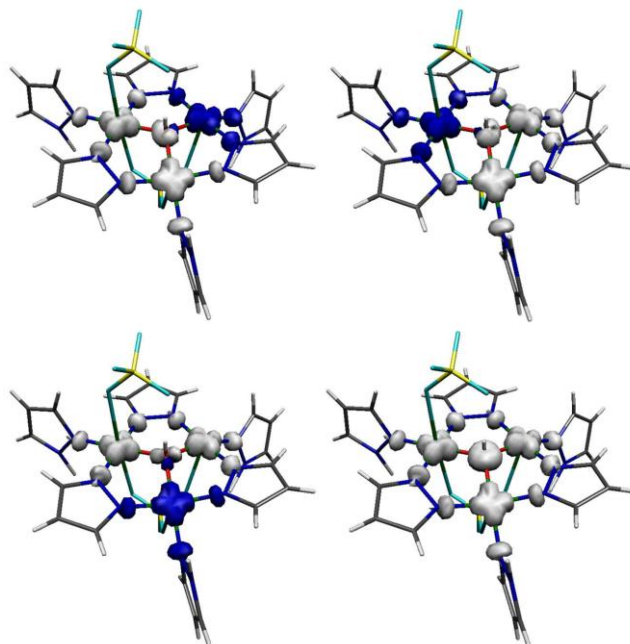


Figura 78: Superficie de densidad de espín para **(8)**, para las configuraciones antiferromagnéticas y la ferromagnética. El color gris corresponde a la densidad de espín alfa y el color azul corresponde a la densidad de espín beta.

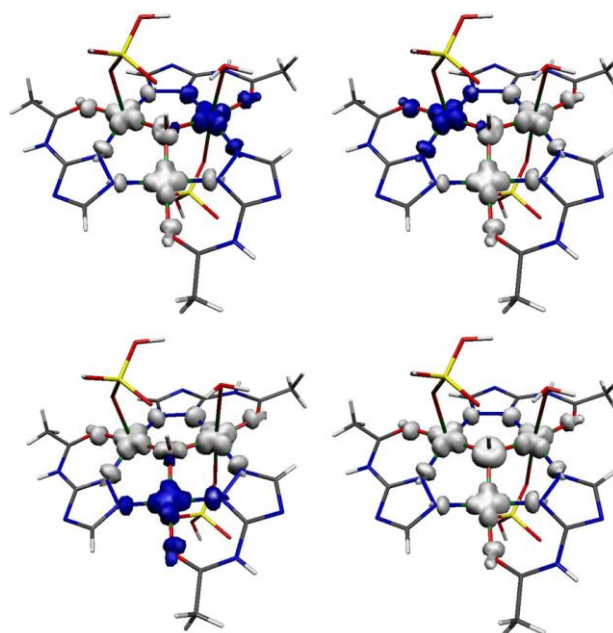


Figura 79: Superficie de densidad de espín para *HUKDOG*, para las configuraciones antiferromagnéticas y la ferromagnética. El color gris corresponde a la densidad de espín alfa y el color azul corresponde a la densidad de espín beta.

6.3. Sistemas Hexanucleares de Cu^{II}

A continuación se describirá la caracterización estructural y magnética de dos compuestos hexanucleares de Cu^{II} de formula, $[\text{Cu}_6(\mu_6\text{O})(\mu_2\text{H}_2\text{O})(\mu_3\text{OCH}_3)_2(\mu_2\text{OCH}_3)_2(3,5\text{-pzMe}_2)_6]$ **(9)** y $[\text{Cu}_6(\mu_2\text{OH})_6(3,5\text{-pzMe}_2)_6(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{CHCl}_3$ **(10)** (la síntesis de este compuesto fue descrita en la sección 5.2.2). Por último, se mostrará el estudio teórico de las propiedades magnéticas de estos complejos de Cu^{II}.

6.3.1. Espectroscopia Infrarroja

Para el compuesto **(9)** y **(10)** se obtienen espectros con bandas similares a la del compuesto **(8)**, las cuales pueden ser asignadas a las mismas vibraciones, debido a la similitud de los ligandos pz⁻ y 3,5-pzMe₂⁻. En estos dos casos, se puede apreciar que existen bandas entre los 2800 y los 2950 cm⁻¹, correspondientes a las bandas de estiramiento C-H de los grupos metilos del ligando 3,5-pzMe₂⁻ y que también corresponden a la vibración de enlace de estiramiento C-H, del metilo del grupo metoxo.

6.3.2. Caracterización Estructural

Los datos cristalográficos medidos para las estructuras hexanucleares de Cu^{II} se muestran en el Anexo 1.

6.3.2.1. $[\text{Cu}_6(\mu_6\text{O})(\mu_2\text{H}_2\text{O})(\mu_3\text{OCH}_3)_2(\mu_2\text{OCH}_3)_2(3,5\text{-pzMe}_2)_6]$ **(9)**

El compuesto **(9)** está formado por dos unidades trinucleares, con lo cual la estructura queda definida como hexanuclear. Los centros de Cu^{II} de la unidad triangular están unidos entre sí por el ligando 3,5pzMe₂, que coordina a dos centros de Cu^{II} de la unidad trinuclear, y por el ligando $\mu_3\text{OCH}_3$, que coordina a tres centros de Cu^{II}. Estas unidades forman un triángulo isósceles, con distancias de 3,311(1) Å y 2,864(1) Å, para el triángulo superior, mientras que para la unidad trinuclear inferior las

distancias de los centros de Cu^{II} son de 3,095(1) y 2,830(1) Å. El ligando μ_3 -OCH₃ se puede observar que este se encuentra fuera del plano que forman los centros de Cu^{II}, a una distancia de 0,970 y 0,990 Å, respectivamente. Los centros de Cu^{II} presentan una geometría de pirámide base cuadrado distorsionada por la disposición del grupo oxo hexacoordinado, μ_6 -O. Figura 80.

Las unidades trinucleares (superior e inferior) están unidas entre sí por el ligando 3,5pzMe₂, por el ligando μ_2 -OCH₃, por el ligando μ_2 -H₂O y por un grupo oxo, μ_6 -O. La coordinación de este grupo oxo, μ_6 -O es un tipo de coordinación que no ha sido informada hasta el momento para complejos de Cu^{II}. Si consideramos que este grupo (μ_6 -O) es el ligando axial, los centros de Cu^{II} presentan una geometría de pirámide de base cuadrada distorsionada. Para este ligando las distancias de enlace (Cu-O) varían desde 2,336(5) Å a 2,493(6) Å. Figura 80.

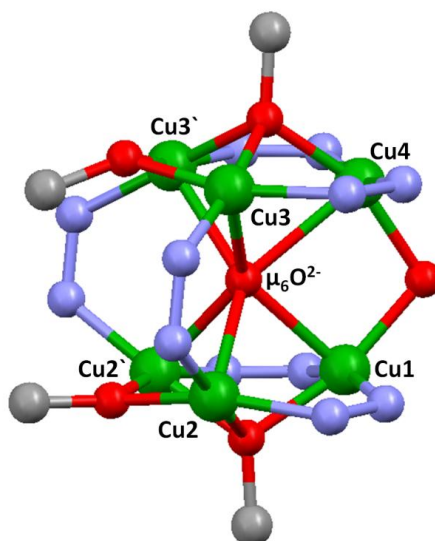


Figura 80: Representación de la primera esfera de coordinación para el compuesto **(9)**.

El compuesto $[\text{Cu}_6(\mu_6\text{O})(\mu_2\text{H}_2\text{O})(\mu_3\text{OCH}_3)_2(\mu_2\text{OCH}_3)_2(3,5\text{-pzMe}_2)_6]$ **(9)** se encuentra aislado de las unidades hexanucleares vecinas, ya que no existen interacciones de puente de hidrógeno. Sin embargo, en base al trabajo de Bondi et al.^[81] se puede considerar que en el sistema existen interacciones más débiles del tipo

van der Waals entre hidrógenos de un grupo μ_2 -OCH₃ y un grupo μ_3 -OCH₃ de unidades hexanucleares distintas, H1B-H4C = 2,6247(2) Å y H1C-H4C = 2,6035(2) Å, que ayudan a la estabilización la red cristalina de este sistema. Figura 81.

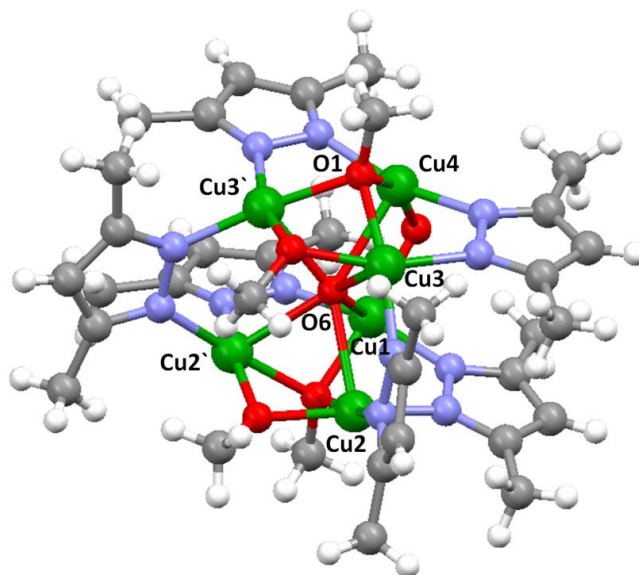


Figura 81: estructura cristalina de $[\text{Cu}_6(\mu_6\text{O})(\mu_2\text{O})(\mu_3\text{OCH}_3)_2(\mu_2\text{OCH}_3)_2(3,5\text{-pzMe}_2)_6]$ (9).

6.3.2.2. $[\text{Cu}_6(\mu_2\text{OH})_6(3,5\text{-pzMe}_2)_6(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{CHCl}_3$ (10)

El compuesto $[\text{Cu}_6(\mu_2\text{OH})_6(3,5\text{-pzMe}_2)_6(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{CHCl}_3$ (10), está formado por seis centros de Cu^{II}, unidos entre sí por el ligando 3,5-dimetilpirazolato y por un grupo μ_2 -OH, siendo la distancia entre los centros de Cu^{II} de 3,1783(7) Å. En el centro de la “rueda” existe una molécula que puede ser H₂O. Esta molécula se encuentra a una distancia de 3,1777(6) Å de todos los centros de Cu^{II}. Figura 82. Las medidas termogravimétricas indican que las moléculas de H₂O y CHCl₃ se pierden aproximadamente a los 120 °C, con una pérdida de masa de aproximadamente un 7% (Calc. 6.9 %), Figura S23 (Anexo 1).

Por debajo y encima de esta especie hexanuclear existen dos moléculas de cloroformo, las cuales ayudan a la formación del empaquetamiento tubular que existe en este sistema. Entre el hidrógeno del cloroformo y la molécula que se cree que es agua y que está en el centro de la estructura hexanuclear existe una interacción de puente de hidrógeno a 2.313(1) Å. Se puede decir entonces que las moléculas de agua y cloroformo funcionan como “templates”, ayudando a la cristalización de este sistema. Figura 82. La unidad molecular se ordena en el espacio formando una especie de tubo a lo largo del eje *c*. Las unidades de este compuesto polinuclear no presentan interacciones de puente de hidrógeno, pero si presenta interacciones del tipo van der Waals entre átomos de hidrógeno de grupos metilo de ligandos orgánicos de especies vecinas (2,5216(6) Å). Además se observan interacciones entre átomos de hidrógeno y carbono (2,967(7) Å) de grupos metilo vecinos.

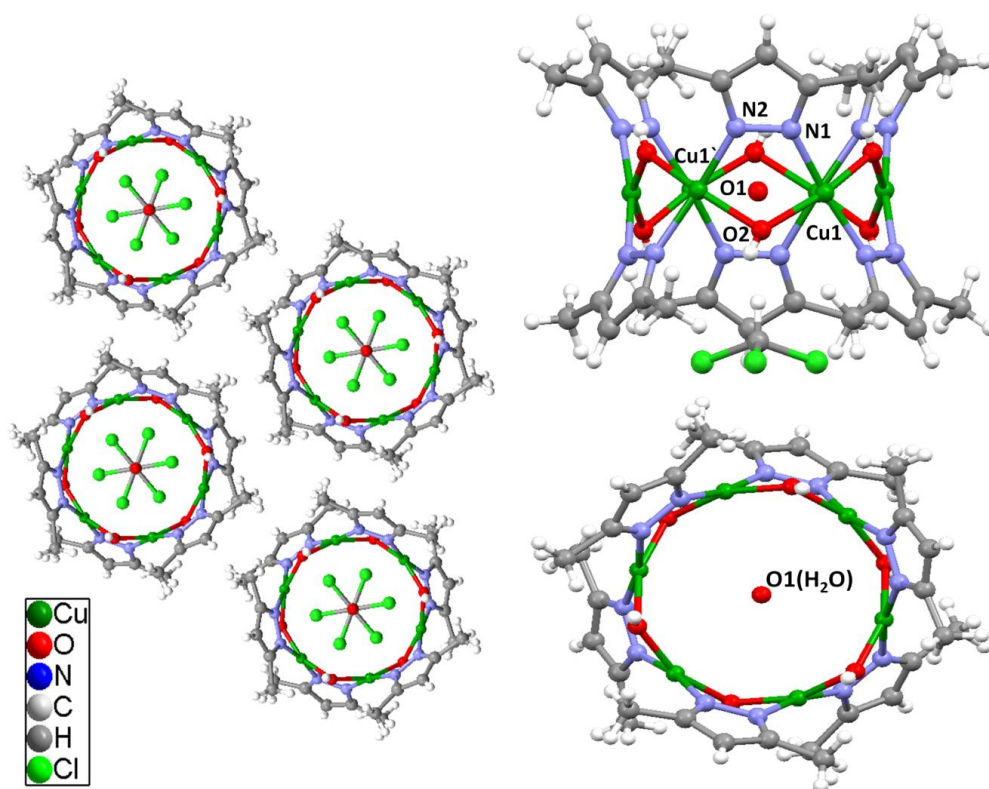


Figura 82: Estructura y empaquetamiento cristalino del compuesto $[\text{Cu}_6(\mu_2\text{OH})_6(3,5\text{-pzMe}_2)_6(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{CHCl}_3$ (**10**).

6.3.3. Propiedades Magnéticas

6.3.3.1. Estudio de la Magnetización *dc* a temperatura variable y campo variable para $[\text{Cu}_6(\mu_6\text{O})(\mu_2\text{H}_2\text{O})(\mu_3\text{OCH}_3)_2(\mu_2\text{OCH}_3)_2(3,5\text{-pzMe}_2)_6]$ (9)

La dependencia de la magnetización *dc* en función de la temperatura, expresada como la susceptibilidad por la temperatura, $\chi_M(T)$ para (9), indica que para este sistema existen interacciones antiferromagnéticas entre los átomos de Cu^{II} . Los valores de susceptibilidad molar muestran un máximo a una temperatura de 3,7 K para (9). Las medidas de susceptibilidad molar por la temperatura en función de la temperatura, $\chi_M T(T)$ a 300 K es de $1,59 \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}$, siendo menor que el esperado para seis centros de Cu^{II} no acoplados, ya que el valor de $\chi_M T$ por centro de Cu^{II} es $0,375 \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}$, y el valor total de $\chi_M T$ para el sistema sería $2,25 \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}$. Al bajar la temperatura el valor de $\chi_M T$ disminuye hasta llegar a un valor de $0,23 \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}$ a 2 K, Figura S24. Anexo 1.

El ajuste de los datos magnéticos experimentales se realizó a partir de los datos de $\chi(T)$, ya que en estas medidas se observa de mejor manera el ordenamiento magnético a bajas temperaturas. Se utilizó el programa *Magprop (DAVE)* [90] para realizar el ajuste de los datos magnéticos. De acuerdo a su estructura es posible definir que el compuesto presenta muchos caminos de intercambio magnético distintos. El complejo está formado por dos triángulos isósceles diferentes el uno del otro, y los centros de Cu^{II} de cada una de las unidades trinucleares se encuentran unidas entre sí, a través de distintos ligandos puente ($\mu_6\text{-O}^{2-}$; $\mu_2\text{-H}_2\text{O}$; $\mu_2\text{-3,5-pzMe}_2$).

Al analizar la estructura cristalina se puede observar que las dos unidades trinucleares del complejo, forman triángulos isósceles, y estas unidades presentan dos distancias cobre-cobre muy parecidas ($\text{Cu}_1\text{-Cu}_2 = \text{Cu}_1\text{-Cu}_3 = 3,111 \text{ \AA}$ y $\text{Cu}_4\text{-Cu}_5 = \text{Cu}_5\text{-Cu}_6 = 3,095 \text{ \AA}$). Además estos arreglos poseen los mismos ligandos puente ($\mu_3\text{-OCH}_3$; $\mu_2\text{-3,5-pzMe}_2$), por lo que se puede considerar para el ajuste de los datos magnéticos experimentales, a estos dos caminos de intercambio como uno solo, $J_{T1} =$

$J_1 = J_3$. Entre los centros de $\text{Cu}_2\text{-Cu}_3$ y $\text{Cu}_4\text{-Cu}_6$ existen como ligandos puente dos grupos metoxo, con diferentes modos de coordinación ($\mu_3\text{-OCH}_3$; $\mu_2\text{-OCH}_3$). En relación a los ligandos $\mu_2\text{-OCH}_3$, uno de ellos, el que une a los centros de $\text{Cu}_4\text{-Cu}_6$, se encuentra fuera del plano que forma los dos centros de cobre. Este tipo de distorsiones ha sido estudiado y se ha informado que favorecen interacciones del tipo ferromagnéticas ^[62]. Tomando en consideración lo analizado anteriormente, se definieron dos constantes de intercambio magnético para cada uno de estos puentes, $J_{T2} = J_2$ y $J_{T3} = J_4$.

Existen tres tipos de ligandos puentes que unen a los centros de Cu^{II} , entre las unidades trinucleares. Al revisar las distancias de los caminos de intercambio se observa que tres de ellas son más cortas ($\text{Cu}_1\text{-Cu}_5$ (J_5), $\text{Cu}_2\text{-Cu}_4$ (J_6), $\text{Cu}_3\text{-Cu}_6$ (J_7)), por lo que estas fueron las consideradas en el ajuste de los datos magnéticos experimentales. La constante de intercambio magnética entre $\text{Cu}_1\text{-Cu}_5$ (J_5) se denominó J_{i1} . Los centros $\text{Cu}_2\text{-Cu}_4$ y $\text{Cu}_3\text{-Cu}_6$ presentan el mismo ligando puente y además la misma distancia intermetálica, por lo que esta interacción se cuantificó con una sola constante de intercambio magnética ($J_{i2} = J_6 = J_7$).

El ajuste de los datos magnéticos, considerando los caminos de intercambio magnético definidos anteriormente a partir de la estructura del complejo, permiten definir cinco constantes de intercambio magnético; J_{T1} , J_{T2} , J_{T3} , J_{i1} , J_{i2} . Se logró obtener un buen ajuste de los datos magnéticos experimentales con un valor fijo para $g = 2.1$, con $J_{T1} = -76.5 \text{ cm}^{-1}$; $J_{T2} = -85.0 \text{ cm}^{-1}$; $J_{T3} = +4.1 \text{ cm}^{-1}$; $J_{i1} = -14.6 \text{ cm}^{-1}$; $J_{i2} = -7.1 \text{ cm}^{-1}$. Figura 83.

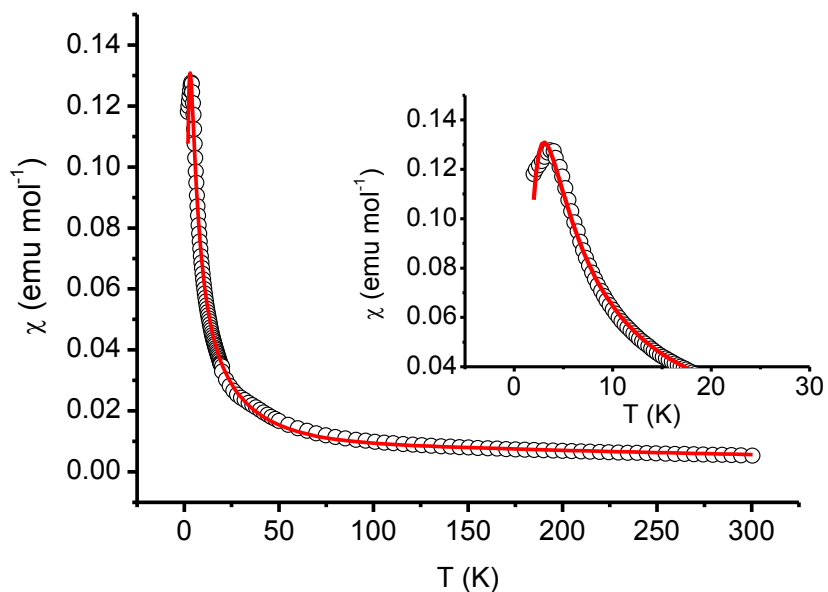


Figura 83: Ajuste de los datos magnéticos experimentales, $\chi(T)$, para el compuesto **(9)**. Línea roja, ajuste considerando un modelo de triángulo isósceles, J_{T1} , J_{T2} , J_{T3} , y una J entre triángulos a través de del ligando acuo (J_{i1}), y dos J entre triángulos a través del ligando pirazolato (J_{i2}).

6.3.3.2. Estudio de la Magnetización dc a temperatura variable y campo variable para $[\text{Cu}_6(\mu_2\text{OH})_6(3,5\text{-pzMe}_2)_6(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{CHCl}_3$ (**10**)

La dependencia de la magnetización dc en función de la temperatura, expresada como el producto de la susceptibilidad por la temperatura, $\chi_M T(T)$, para **(10)**, muestra que para el sistema existen interacciones antiferromagnéticas entre los átomos de Cu^{II} . El valor de $\chi_M T$ a 300 K es de 0,44 $\text{emu mol}^{-1} \text{K}$. Este valor es muchísimo menor que el esperado para seis centros de Cu^{II} no acoplados, ya que el valor de $\chi_M T$ por centro de Cu^{II} es 0.375 $\text{emu mol}^{-1} \text{K}$, siendo el valor total de $\chi_M T$ para el sistema de 2,25 $\text{emu mol}^{-1} \text{K}$. Al bajar la temperatura el valor de $\chi_M T$ disminuye hasta llegar a un valor muy cercano a cero a 2 K. Este comportamiento es indicativo de que el sistema presenta un acoplamiento antiferromagnético muy fuerte.

Las medidas de magnetización a campo variable, deberían ser cero para este sistema ya que se encuentra fuertemente acoplado antiferromagnéticamente y existe un número par de centros paramagnéticos. Sin embargo, esto no se observa ya que las medidas de $M(H)$ muestran una pequeña señal, que indica la existencia de impurezas paramagnéticas en el compuesto, Figura S25, Anexo 1. Por este motivo se utilizó el término de impureza paramagnética en el ajuste de los datos. Figura 84.

Se realizó el ajuste de los datos experimentales utilizando un modelo de hexámero, ecuación 27, considerando iguales a todas la interacciones a primeros vecinos. Para ello, se utilizó el programa *Magprop (DAVE)*^[90].

$$\hat{H} = -J_1(S_1 \cdot S_2 + S_2 \cdot S_3 + S_3 \cdot S_4 + S_4 \cdot S_5 + S_5 \cdot S_6 + S_1 \cdot S_6) \quad (27)$$

Asumiendo un valor fijo de $g = 2,2$, se logró obtener un ajuste de los datos magnéticos en el rango de los 50 a los 300 K, incluyendo en este modelo el “*Temperature Independent Paramagnetism*”, (*TIP*). Los valores obtenidos fueron $J = -431.7 \text{ cm}^{-1}$; $TIP = 836 \times 10^{-6}$. Tomando en cuenta el mismo modelo anterior y considerando que existe impureza paramagnética en el sistema, se logró obtener un ajuste que logra reproducir en todo el rango de temperatura (2 – 300 K) el fenómeno magnético observado experimentalmente; los valores obtenidos del ajuste son $J = -411.1 \text{ cm}^{-1}$; $TIP = 709 \times 10^{-6}$; $\rho = 0.478 \%$. Figura 84.

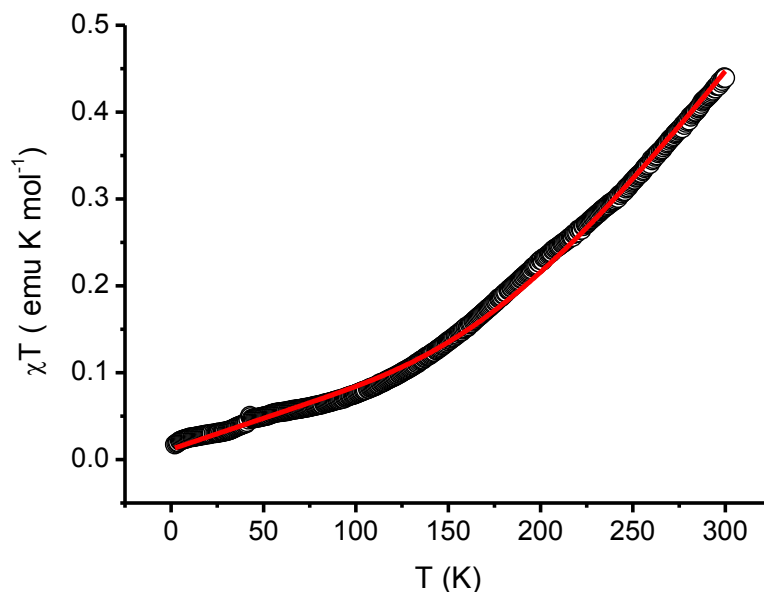


Figura 84: Dependencia de $\chi_M T(T)$ para $[\text{Cu}_6(\mu_2\text{OH})_6(3,5\text{-pzMe}_2)_6(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{CHCl}_3$, Línea roja (modelo hexámero + TIP + Impureza Paramagnética).

6.3.4. Cálculos Teóricos de las propiedades magnéticas de los sistemas hexanucleares de Cu^{II}

Se realizaron cálculos para obtener las constantes de intercambio magnético para los dos compuestos hexanucleares de Cu^{II} . Además, se determinaron las densidades de espín de estos sistemas.

En un compuesto polinuclear es muy complejo estudiar los distintos caminos de intercambio magnético debido al número de interacciones presentes, al número de centros metálicos diferentes acoplados entre sí, y al número, naturaleza y geometría de los ligandos puente que existen en la estructura. Para el cálculo de las constantes de acoplamiento magnético para estos sistemas se utilizaron sustituciones diamagnéticas, debido a los buenos resultados obtenidos en los cálculos de la constante de acoplamiento magnético utilizando sustituciones diamagnéticas en los sistemas de hierro.

Se consideraron las estructuras cristalinas obtenidas de los datos cristalográficos y de estas estructuras se seleccionan 2 centros de Cu^{II} y se reemplazan 4 centros de Cu^{II} por centros de Zn^{II}, de manera que se pueda estudiar la interacción magnética entre los dos centros de Cu^{II} que se mantienen en la estructura. Al igual que para el caso de los sistemas trinucleares de Fe^{III} y Cu^{II}, se utilizó la aproximación de “*Broken-symmetry*”. En la Figura 85, se muestra la estructura del sistema hexanuclear de Cu^{II}, y al lado se observa el modelo donde ya están reemplazados los centros de Cu^{II} por centros de Zn^{II}, para estudiar la interacción magnética que existe entre los centros de cobre unidos por el ligando μ_2 -metoxo.

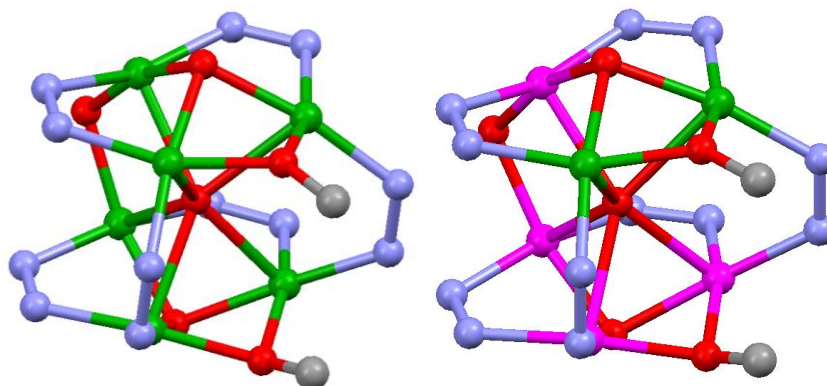


Figura 85: Comparación de la estructura cristalina original de **(9)**, y la estructura modelo utilizada para el cálculo de la constante de acoplamiento. Colores: Cu^{II}, Verde; Rosado, Zn^{II}.

6.3.4.1. Estudio Teórico de las Propiedades Magnéticas de $[\text{Cu}_6(\mu_6\text{O})(\mu_2\text{H}_2\text{O})(\mu_3\text{OCH}_3)_2(\mu_2\text{OCH}_3)_2(3,5\text{-pzMe}_2)_6]$ **(9)**

Este sistema es muy complejo ya que el número de centros metálicos y los ligandos presentes permite visualizar la existencia de 13 interacciones magnéticas. Se definió un Hamiltoniano de espín que presenta 13 constantes de acoplamiento, ecuación 28. Sin embargo, realizar el estudio magnético de un sistema con 13 acoplamientos magnéticos es imposible utilizando modelos analíticos. Nuevamente las

herramientas teóricas nos permiten estudiar el magnetismo de sistemas muy complicados, como lo es el sistema **(9)**.

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -J_1(S_1S_2 + S_1S_3) - J_2(S_2S_3) - J_3(S_4S_5 + S_5S_6) - J_4(S_4S_6) - J_5(S_1S_5) - J_6(S_2S_4) \\ & - J_7(S_3S_6) - J_8(S_1S_4) - J_9(S_1S_6) - J_{10}(S_2S_6) - J_{11}(S_3S_4) - J_{12}(S_2S_5) - J_{13}(S_3S_5) \end{aligned} \quad (28)$$

Las constantes de acoplamiento se definieron de acuerdo a los siguientes criterios: la distancia intermetálica existente entre los centros de cobre, las distorsiones que existen para cada centro paramagnético, y los ligandos orgánicos que unen a los átomos de Cu^{II}. Los resultados de los cálculos teóricos se muestran en la Tabla 18. En esta tabla se muestran los ligandos puentes que existen entre los centros magnéticos, la distancia entre los centros de cobre(II) y el valor de la constante de intercambio magnético obtenida del ajuste de datos experimentales:

Tabla 18: Resumen de las interacciones magnéticas definidas para (9).

Centros Paramagnéticos	Ligandos Puentes	Distancia Intermetálica (Å)	J_n	Valores Calculados (cm^{-1})	Valores Experimentales (cm^{-1})
$\text{Cu}_1\text{-Cu}_2$; $\text{Cu}_1\text{-Cu}_2'$	$\mu_3\text{-OCH}_3$; $\mu_2\text{-3,5-pzMe}_2$	3.111	J_1	-34.9	-76.5
$\text{Cu}_2\text{-Cu}_2'$	$\mu_3\text{-OCH}_3$; $\mu_2\text{-OCH}_3$	2.865	J_2	-149.2	-85.0
$\text{Cu}_3\text{-Cu}_4$; $\text{Cu}_3\text{-Cu}_4'$	$\mu_3\text{-OCH}_3$; $\mu_2\text{-3,5-pzMe}_2$	3.095	J_3	-55.6	-76.5
$\text{Cu}_3\text{-Cu}_3'$	$\mu_3\text{-OCH}_3$; $\mu_2\text{-OCH}_3$	2.830	J_4	+27.9	+4.1
$\text{Cu}_1\text{-Cu}_4$	$\mu_6\text{-O}^{2-}$; $\mu_2\text{-H}_2\text{O}$	3.060	J_5	-6.4	-7.1
$\text{Cu}_3\text{-Cu}_4$	$\mu_6\text{-O}^{2-}$; $\mu_2\text{-3,5-pzMe}_2$	3.383	J_6	-19.1	-14.6
$\text{Cu}_3\text{-Cu}_4'$	$\mu_6\text{-O}^{2-}$; $\mu_2\text{-3,5-pzMe}_2$	3.383	J_7	-19.1	-14.6
$\text{Cu}_1\text{-Cu}_3$	$\mu_6\text{-O}^{2-}$	4.346	J_8	-0.4	-
$\text{Cu}_1\text{-Cu}_3'$	$\mu_6\text{-O}^{2-}$	4.346	J_9	-0.4	-
$\text{Cu}_2\text{-Cu}_3$	$\mu_6\text{-O}^{2-}$	4.422	J_{10}	-0.5	-
$\text{Cu}_2\text{-Cu}_3$	$\mu_6\text{-O}^{2-}$	4.422	J_{11}	-0.7	-
$\text{Cu}_2\text{-Cu}_4$	$\mu_6\text{-O}^{2-}$	4.591	J_{12}	+3.2	-
$\text{Cu}_2\text{-Cu}_4$	$\mu_6\text{-O}^{2-}$	4.591	J_{13}	+3.5	-

Los cálculos teóricos reproducen la naturaleza de las constantes de intercambio magnético obtenidas del ajuste de los datos magnéticos experimentales. A través de los métodos teóricos se pudieron calcular interacciones magnéticas que por ajuste de los datos experimentales no podrían ser determinadas.

Los resultados indican que las interacciones magnéticas J_1 y J_3 , asociadas a los centros $\text{Cu}_1\text{-Cu}_2$; $\text{Cu}_1\text{-Cu}_2'$; $\text{Cu}_3\text{-Cu}_4$ y $\text{Cu}_3'\text{-Cu}_4$ son las más antiferromagnéticas, lo cual se explica por los ligandos orgánicos que los unen ($\mu_3\text{-OCH}_3$; $\mu_2\text{-3,5-pzMe}_2$). Estos tipos de ligandos puente favorecen las interacciones antiferromagnéticas, como se observa para el sistema $[\text{Cu}_6\text{Cl}(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{pz})_9]$ (Kamiyama et al. ^[114]). En este trabajo

se informa que el valor de la constante de intercambio magnético entre los centros de Cu^{II} , unidos a través de ligandos pirazolatos y $\mu_3\text{-OCH}_3$, es $J = -66.4 \text{ cm}^{-1}$.

Las interacciones magnéticas J_2 y J_4 , están relacionadas con los centros de cobre(II) que están asociados al ligando $\mu_2\text{-OCH}_3$. En este caso uno de los ligandos puente se encuentra fuera del plano que forman los centros de Cu ($\text{Cu3-Cu3}'$), lo cual hace que esta interacción sea ferromagnética ^[62]. En cambio para el otro par de centros paramagnéticos ($\text{Cu3-Cu3}'$), donde el ligando puente $\mu_2\text{-OCH}_3$, no se encuentra distorsionado, la constante de intercambio magnético es antiferromagnética.

La constante de intercambio magnética, J_5 (Cu1-Cu4 ; ligandos puentes, $\mu_6\text{-O}^{2-}$; $\mu_2\text{-H}_2\text{O}$) es antiferromagnética, al igual que para J_6 a la J_7 , que están asociadas a los ligandos $\mu_6\text{-O}^{2-}$ y $\mu_2\text{-3,5-pzMe}_2$. Tabla 18. Para el caso de las constantes de acoplamiento magnético J_8 a J_{11} , son antiferromagnéticas débiles, mientras que J_{12} y J_{13} son ferromagnéticas. Esto podría indicar que las interacciones magnéticas entre centros de cobre, donde solo el ligando $\mu_6\text{-O}^{2-}$ es puente entre los centros paramagnéticos, favorece el acoplamiento ferromagnético. Sin embargo, son necesarios más estudios para poder establecer claramente alguna relación magneto-estructural para ligandos del tipo $\mu_6\text{-O}^{2-}$.

Respecto a las densidades de espín, al igual que en el caso de los sistemas trinucleares de Cu^{II} , los valores obtenidos de los cálculos teóricos varían entre $0.60e^-$ y $0.68e^-$ ^[113]. En la Figura 86, se muestra las superficies de la densidad de espín, del estado ferromagnético, para la configuración que se utilizó para calcular J_4 . Estas superficies de la densidad de espín muestran que la mayor parte de la densidad de espín se localiza sobre los centros metálicos, y parte de ella sobre los ligandos por medio de un mecanismo de deslocalización de la densidad de espín.

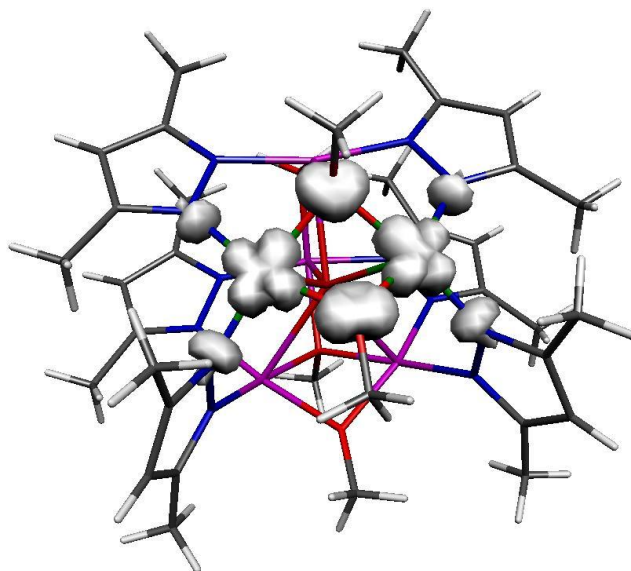


Figura 86: Densidad de espín de las configuraciones ferromagnéticas para calcular J_4 , para la estructura **(9)**. El color gris corresponde a la densidad de espín alfa y el color azul corresponde a la densidad de espín beta.

6.3.4.2. Estudio Teórico de las Propiedades Magnéticas de $[\text{Cu}_6(\mu_2\text{OH})_6(3,5\text{-pzMe}_2)_6(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{CHCl}_3$ (**10**)

En este sistema al igual que en el caso anterior, se tomó la estructura cristalina y se reemplazaron centros de Cu^{II} por centros diamagnéticos de Zn^{II} . En esta estructura se puede observar que las distancias entre los centros de cobre a primeros vecinos es la misma, $\text{Cu}_n\text{-Cu}_{n+1} = 3.199 \text{ \AA}$, al igual que para las distancias intermetálicas a segundos vecinos, $\text{Cu}_n\text{-Cu}_{n+2} = 5.539 \text{ \AA}$.

Con estos antecedentes se calcularon las constantes de intercambio magnético a primeros y segundos vecinos. La Figura 87, muestra las interacciones magnéticas que se calcularon. Las constantes de acoplamiento magnético calculadas son $J_1 = -412.52 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{Cu}_n\text{-Cu}_{n+1}$) y $J_2 = -3.78 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{Cu}_n\text{-Cu}_{n+2}$). La constante de intercambio magnético calculada J_1 , es similar al valor de J obtenida del ajuste de datos experimentales, $J_{\text{exp}} = -411.1 \text{ cm}^{-1}$. Mohamed et al. ^[58] informan un sistema similar hexanuclear de cobre del tipo rueda, $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2][\text{trans-Cu}_6(\text{OH})_6(3,5-$

Bis(trifluoromethyl)pyrazole)₆Cl]. La constante de acoplamiento obtenida por estos autores del ajuste de datos magnéticos es de -650 cm^{-1} .

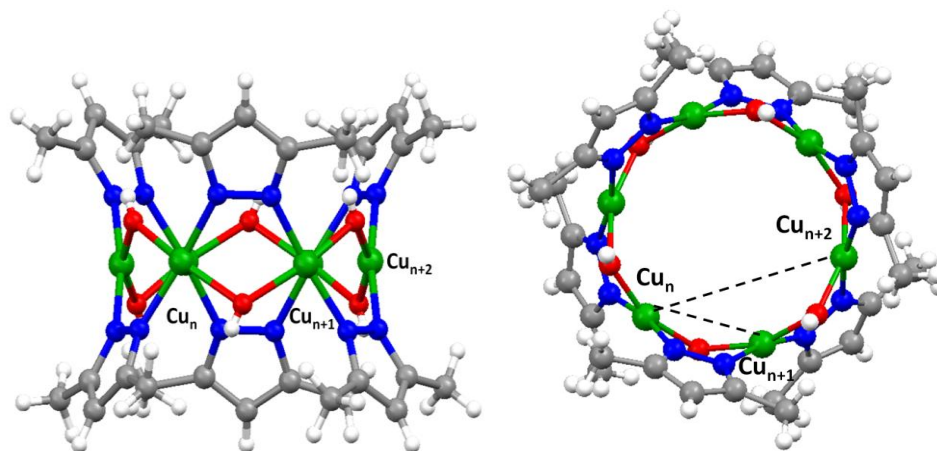


Figura 87: Interacciones magnéticas a primeros y segundos vecinos que se calcularon para este sistema.

Las densidades de espín son del mismo orden de magnitud que para los otros sistemas de Cu^{II} calculados ($0.60e^-$ a $0.68e^-$). En la Figura 88, se muestran las superficies de la densidad de espín del estado antiferromagnético, para la configuración que se utilizó para calcular J_1 . Las superficies de la densidad de espín muestran que la mayor parte de la densidad de espín se localiza sobre los centros metálicos y parte de ella sobre los ligandos, por medio de un mecanismo de deslocalización.

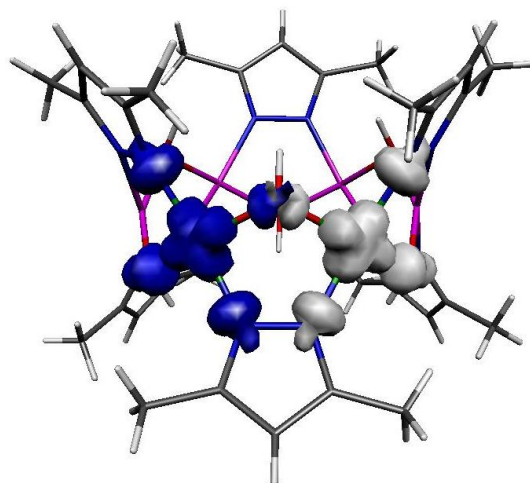


Figura 88: Densidad de espín para la configuración antiferromagnética para calcular J_1 .
El color gris corresponde a la densidad de espín alfa y el color azul corresponde a la densidad de espín beta.

7. Conclusiones

En relación con los sistemas trinucleares de Fe^{III}, el arreglo de cadena iónica, [M₃O(CH₃CO₂)₆(CH₃CONH₂)₃][MCl₄], no ha sido informado para los sistemas trinucleares oxo centrados de Fe^{III}, con aniones paramagnéticos.

Existe una relación de tamaño entre el volumen del catión y el volumen del anión para los compuestos de Fe^{III} estudiados. Cuando la relación de volúmenes es cercana a 5 el sistema adopta un grupo espacial trigonal (R3), en cambio cuando la relación es cercana a 10 el sistema cristalino se ordena en un grupo espacial de menor simetría (monoclínico, triclínico).

Los datos cristalográficos (distancias metálicas) confirman que el arreglo triangular de **(1)** y **(2)** es un triángulo equilátero.

Las medidas magnéticas *dc* muestran que los compuestos de Fe^{III} estudiados presentan un comportamiento global antiferromagnético.

Para **(1)**, la formación de la cadena iónica a lo largo de eje cristalográfico *c* es lo que induce el fenómeno de histéresis térmica, fenómeno que se observó también en las medidas *dc* para **(2)** y **(4)**.

Las medidas magnéticas *ac* para [Fe₃O(CH₃CO₂)₆(CH₃CONH₂)₃][FeCl₄] **(1)** y [Fe₃O(CH₃CO₂)₆(CH₃CONH₂)₃][FeBr₄] **(2)** revelan que el sistema presenta un ordenamiento ferromagnético a bajas temperaturas. Las medidas magnéticas *ac* a distintas frecuencias y aplicando un campo magnético *dc* (5 kOe), revelan que el sistema presenta un comportamiento magnético del tipo “*Single Chain Magnet*”.

Los cálculos DFT permitieron evaluar las interacciones intra e intermoleculares. Los resultados de los cálculos teóricos en presencia del anión paramagnético indican que el efecto de polarización de cargas del anión sobre la unidad trinuclear de hierro es débil.

Se obtuvo un nuevo compuesto trinuclear de Cu^{II} de fórmula $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{OH})(\text{pz})_3(\text{pzH})_3(\text{BF}_4)](\text{BF}_4)$ (**8**). El estudio teórico de las propiedades magnéticas de los sistemas trinucleares hidroxilo centrados de Cu^{II} , que incluye a (**8**), corrobora la naturaleza antiferromagnética de estos sistemas. Además, estos cálculos demuestran que el fenómeno magnético se debe a una contribución del ligando $\mu_3\text{OH}$, y también a una contribución de los ligandos orgánicos puente.

Los dos compuestos hexanucleares de Cu^{II} obtenidos presentan características únicas; el compuesto $[\text{Cu}_6(\mu_6\text{O})(\mu_2\text{O})(\mu_3\text{OCH}_3)_2(\mu_2\text{OCH}_3)_2(3,5\text{-pzMe}_2)_6]$ (**9**) es el primer complejo hexanuclear que presenta un ligando puente $\mu_6\text{O}^{2-}$ y el compuesto $[\text{Cu}_6(\mu_2\text{OH})_6(3,5\text{-pzMe}_2)_6(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{CHCl}_3$ (**10**) es el primer compuesto tipo “rueda” que tiene una molécula neutra en el centro.

Los dos compuestos presentan un comportamiento antiferromagnético. Los cálculos teóricos para estos compuestos permitieron calcular interacciones magnéticas que por métodos experimentales no podrían ser estimadas.

8. Referencias

1. D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain. *Molecular Nanomagnets.*, Ed. Oxford University Press, (2006), Great Britain, 395p.
2. C. Coulon, H. Miyasaka, R. Clérac. *Struct. Bond.*, (2006), 122, 163.
3. P. Dechambenoit, J.R. Long. *Chem. Soc. Rev.*, (2011), 40, 3249.
4. P. Jain, V. Ramachandran, R.J. Clark, H. Dong Zhou, B.H. Toby, N.S. Dalal, H.W. Kroto, A.K. Cheetham. *J. Am. Chem. Soc.*, (2009), 131, 13625.
5. H. Ling Sun, Z. Ming Wang, S. Gao. *Coord. Chem. Rev.*, (2010), 254, 1081.
6. T.F. Liu, D. Fu, S. Gao, Y.Z. Zhang, H.L. Sun, G. Su, Y.J. Liu. *J. Am. Chem. Soc.*, (2003), 125, 13976.
7. R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M.A. Novak. *Nature.*, (1993), 365, 141.
8. D. Gatteschi, R. Sessoli. *Angew. Chem. Int. Ed.*, (2003), 42, 268.
9. K. G. Alley, R. Bircher, H.U Güdel, B. Moubaraki, K.S. Murray, B.F. Abrahams, C. Boskovic. *Polyhedron.*, (2007), 26, 369.
10. E.J.L. McInnes, C. Anson, A.K. Powell, A. J. Thomson, S. Poussereaub, R. Sessoli. *Chem. Commun.*, (2001), 89.
11. L. Bogani, W. Wernsdorfer. *Nature Mat.*, (2008) 7, 179.
12. J. Kushmerick. *Nature.*, (2009), 462, 994.
13. J. Rebilly, T. Mallah. *Struct. Bond.*, (2006), 122, 103.
14. R.H Laye, E.J.L McInnes. *Eur. J. Inorg. Chem.* (2004), 2811.
15. W. Schmitt, M. Murugesu, J.C. Goodwin, J.P. Hill, A. Mandel, R. Bhalla, C.E. Anson, S.L. Heath, A.K. Powell. *Polyhedron.*, (2001), 20, 1687.
16. G. Aromí, E.K Breching. *Struct. Bond.*, (2006), 122, 1.
17. L.F. Jones, D.M. Low, M. Helliwell, J. Raftery, D. Collison, G. Aromí, J. Cano, T. Mallah, W. Wernsdorfer, E.K. Brechin, E.J.L. McInnes. *Polyhedron.*, (2006), 25, 325.
18. E.J.L. McInnes, C. Anson, A.K. Powell, A. J. Thomson, S. Poussereaub, R. Sessoli. *Chem. Commun.*, (2001), 89.
19. S. Bonhommeau, G. Molnar, A. Galet, A. Zwick, J.A. Real, J.J. McGarvey, A. Bousseksou. *Angew. Chem. Int. Ed.*, (2005), 44, 4069.

20. R.D. Cannon, R.P. White. *Prog. Inorg. Chem.*, (1988), 36, 195.
21. R.H Laye, E.J.L McInnes. *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2004), 2811.
22. S.T. Castro, W.E. Streib, J.S. Sun, G. Christou. *Inorg. Chem.*, (1996), 35, 4462.
23. A. Vlachos, V. Psycharis, C.P. Raptopoulou, N. Lalioti, Y. Sanakis, G. Diamantopoulos, M. Fardis, M. Karayanni, G. Papavassiliou, A. Terzis. *Inorg. Chim. Acta.*, (2004), 357, 3162.
24. J.B. Vicent, H.R. Chang, K. Folting, J.C. Huffman, G. Christou, D.N. Hendrickson. *J. Am. Chem. Soc.*, (1987), 109, 5703.
25. P. Alborés, E. Rentschler. *Inorg. Chem.*, (2008), 47, 7960.
26. M.P. Yutkin, M.S. Zavakhina, A.V. Virovets, D.N. Dybtsev, V.P. Fedin, T. Kusamoto, H. Nishihara. *Inorg. Chem. Acta.*, (2011), 365, 513.
27. Y.Z. Zheng, M.L. Tong, W. Xue, W.X. Zhang, X.M. Cheng, F. Grandjean, G.J. Long. *Angew. Chem. Int. Ed.*, (2007), 46, 6076.
28. M. Verdaguer. *Electronica Molecular y Magnetismo Molecular*. Curso de Postgrado, Universidad de Chile, Santiago, Chile, (2008).
29. F.E. Mabbs, D.J. Machin. *Magnetism and Transition Metal Complexes.*, Ed. Dover Publications Inc., (1973), USA, 206p.
30. O. Kahn. *Molecular Magnetism.*, Ed. Wiley-VCH, (1993), Germany, 380p.
31. J.H. van Vleck. *Electronic and Magnetic Susceptibilities.*, Ed. Oxford University Press, (1965), England, 380p.
32. S. Kambe. *J. Phys. Soc. Japan.*, (1950), 5, 48.
33. S. M. Gorun. G.C. Papaefthymiou, R.B. Frankel, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, (1987), 109, 4244.
34. A.K. Boudalis, Y. Sanakis, C.P. Raptopoulou, A. Terzis, J.P. Tuchagues and S.P. Perlepes. *Polyhedron.*, (2005), 24, 1540.
35. D.N. Hendrickson. *Spin Frustration in Polynuclear Complexes. Research Frontiers in Magnetochemistry.*, Ed. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., (1993), USA, 415p.
36. S. Ferrer, F. Lloret, I. Bertomeu, G. Alzuet, J. Borrás, S. García-Granda, M. Lui-González, J.G. Haasnoot. *Inorg. Chem.*, (2002), 41, 5821.

37. B. Tsukerblat. *The nanoscopic spin frustrated cluster V₁₅: a unique polyoxometalate*. Third Workshop on Current Trends in Molecular and Nanoscale Magnetism. Orlando, Florida, USA, (2010).
38. B.S. Tsukerblat, M.I. Belinskii, V.E. Fainzil-Berg. *Sov. Sci. Rev. B Chem.*, (1987), 9, 337.
39. V. Psycharis, C.P. Raptopoulou, A.K. Boudalis, Y. Sanakis, M. Fardis, G. Diamantopoulos, G. Papavassiliou. *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2006), 3710.
40. E. Coronado, P. Delhaès, D. Gatteschi, J.S. Miller. *Molecular Magnetism: From Molecular Assemblies to the Devices*. Ed. Kluwer Academic Publishers Group, (1996), The Netherlands, 590p.
41. S. Mossin, B.L. Tran, D. Adhikari, M. Pink, F.W. Heinemann, J. Sutter, R.K. Szilagyi, K. Meyer, D.J. Mindiola. *J. Am. Chem. Soc.*, (2012), 134, 13651.
42. S.G. Shova, I.G. Cadelnic, M. Gdaniec, Y.A. Simonov, T.C. Jovmir, V.M. Meriacre, G. Filoti, C.I. Turta. *J. Struct. Chem.*, (1998), 39, 747.
43. A.C. Sudik, A.P. Côté, O.M. Yaghi. *Inorg. Chem.*, (2005), 44, 2998.
44. E.Y. Fursova, G.V. Romaneko, V.I. Ovcharenko. *Russ. Chem. Bull.*, (2005), 54, 811.
45. D. Ogrin, A.R. Barron. *J. Chem. Crystallogr.*, (2009), 39, 68.
46. V. Amani, N. Safari, H.R. Khavasi. *Spectrochim. Acta A.*, (2012), 85, 17.
47. F. Marchetti, F. Marchetti, B. Melai, G. Pampaloni, S. Zacchini. *Inorg. Chem.*, (2007), 46, 3378.
48. C. Di Nicola, Y.Y. Karabach, A.M. Kirillov, M. Monari, L. Pandolfo, C. Pettinari, A.J.L. Pombeiro. *Inorg. Chem.*, (2007), 46, 221.
49. S. Ferrer, J.G. Haasnoot, J. Reedijk, E. Müller, M. Biagini Cingi, M. Lanfranchi, A.M. Manotti Lanfredi, J. Ribas. *Inorg. Chem.*, (2000), 39, 1859.
50. S. Ferrer, F. Lloret, E. Pardo, J.M. Clemente, M. Liu-González, S. Garía-Granda. *Inorg. Chem.*, (2012), 51, 985.

51. B. Sarkar, M.S. Ray, YZ Li, Y. Song, A. Figuerola, E. Ruiz, J. Cirera, J. Cano, A. Ghosh. *Chem. Eur. J.*, (2007), 13, 9297.
52. J.H. Zhou, Z. Liu, Y.Z. Li, Y. Song, X.T. Chen, X.Z. You. *J. Coord. Chem.*, (2006), 59, 147.
53. J. Yoon, E.I. Solomon. *Inorg. Chem.*, (2005), 44, 8076.
54. P. Mukherjee, M.G.B. Drew, M. Estrader, C. Diaz, A. Ghosh. *Inorg. Chim. Acta.*, (2008), 361, 161.
55. Q. Zhou, Y. Liu, R. Wang, J. Fu, J. Xu, J. Lou. *J. Coord. Chem.*, (2009), 62, 311.
56. J. Sletten, A. Sorensen, M. Julve, Y. Journaux. *Inorg. Chem.*, (1990), 29, 5054.
57. A.A. Mohamed, S. Ricci, A. Burini, R. Galassi, C. Santini, G.M. Chiarella, D.Y. Melgarejo, J.P. Fackler. *Inorg. Chem.*, (2011), 50, 1014.
58. A.A. Mohamed, A. Burini, R. Galassi, D. Paglialunga, J.R. Galán-Mascarós, K.R. Dunbar, J.P. Fackler, *Inorg. Chem.*, (2007), 46, 2348.
59. E.V. Govor, A.B. Lysenko, D. Quiñonero, E.B. Rusanov, A.N. Chernega, J. Moellmer, R. Staudt, H. Krautscheid, A. Frontera, K. Domasevitch. *Chem. Commun.*, (2007), 47, 1764.
60. R. Rentschler, D. Gatteschi, A. Cornia, A.C. Fabretti, A.-L. Barra, O.I. Shchegolikhina, A.A. Zhdanov. *Inorg. Chem.*, (1996), 35, 4427.
61. E. Ruiz, J. Cano, S. Alvarez, A. Caneschi, D. Gatteschi. *J. Am. Chem. Soc.*, (2003), 125, 6791.
62. E. Ruiz, P. Alemany, S. Alvarez, J. Cano. *J. Am. Chem. Soc.*, (1997), 119, 1297.
63. E. Ruiz, P. Alemany, S. Alvarez, J. Cano. *Inorg. Chem.*, (1997), 36, 3683.
64. J. Cano, P. Alemany, S. Alvarez, M. Verdaguer, E. Ruiz. *Chem. Eur. J.*, (1998), 4, 476.
65. E. Ruiz, J. Cano, S. Alvarez, P. Alemany. *J. Am. Chem. Soc.*, (1998), 120, 11122.
66. E. Ruiz, J. Cano, P. Alemany, S. Alvarez, M. Verdaguer. *Phys. Rev. B.*, (2000), 61, 54.

67. E. Ruiz, A. Rodriguez-Fortea, P. Alemany, S. Alvarez. *Polyhedron.*, (2001), 20, 1323.
68. E. Ruiz, A. Rodriguez-Fortea, J. Cano, S. Alvarez. *J. Phys. Chem. Solids.*, (2004), 65, 799.
69. T. Cauchy, E. Ruiz, S. Alvarez. *J. Am. Chem. Soc.*, (2006), 128, 15722.
70. SHELXTL Version 5.1; Brucker AXS. Madison, WI, USA, (1998).
71. C.F. Macrae, I.J. Bruno, J.A. Chisholm, P.R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P.A. Wood, *J. Appl. Cryst.*, (2008), 41, 466.
72. K. Brandenburg, DIAMOND, Version 3.1e, Crystal Impact GbR. Bonn, Germany. (2007).
73. G. A. Bain, J.F. Berry. *J. Chem. Educ.*, (2008), 85, 532.
74. A.D. Becke. *J. Chem. Phys.*, (1993), 98, 5648.
75. A. Schaefer, C. Huber, R. Ahlrichs. *J. Chem. Phys.*, (1994), 100, 5829.
76. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, H. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, in *Gaussian 09 (Revision D.2)*, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, USA, (2009).
77. U. Varetto, MOLEKEL Version, Swiss National Supercomputing Centre: Luganno, Switzerland.

78. B. Izzo, M.T. Klein, C. LaMarca, N.C. Scrivner. *Ind. Eng. Chem. Res.*, (1999), 38, 1183.
79. R. Xu, X. Xu, M. Wang, X. Yang, X. Wang, L. Lu, W. Ma. *Chinese J. Struct. Chem.*, (2009), 28, 703.
80. K. Nakamoto. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part II: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry.*, Ed. Wiley and Sons, (2008), USA, 484p.
81. A. Bondi. *J.Chem.Phys.*, (1964), 68, 441.
82. W. Hibbs, P.J. van Koningsbruggen, A.M. Arif, W.W. Shum, J.S. Miller. *Inorg. Chem.*, (2003), 42, 5645.
83. F. Degang, W. Guoxiong, T. Wenxia. *Polyhedron.*, (1993), 12, 2459.
84. A.M. Bond, R.J.H. Clark, D.G. Humphrey, P. Panayiotopoulos, B.W. Skelton, A.H. White. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1998), 1845.
85. R.J. Thundathil, E.M. Holt, S.L. Holt, K.J. Watson. *J. Am. Chem. Soc.*, (1977), 99, 1818.
86. A.M. Dutta, S.K. Maji, S. Dutta. *J. Molec. Struct.*, (2012), 1027, 87.
87. N. Domingo, P. Gerbier, J. Gómez, D. Ruiz-Molina, D.B. Amabilino, J. Tejada, J. Veciana. *Polyhedron.*, (2003), 22, 2355.
88. R. Singh, A. Banerjee, E. Colacio, K.K. Rajak. *Inorg. Chem.*, (2009), 48, 4753.
89. K.I. Turte, G.S. Shova, V.M. Meriacre, M. Gdaniec, A. Simonov, J. Lipkowsky, J. Bartoolme, F. Wagner, G. Filoti. *J. Struct. Chem.*, (2002), 43, 108.
90. R.T. Azuah, L.R. Kneller, Y. Qiu, P.L.W. Tregenna-Piggott, C.M. Brown, J.R.D. Copley, R.M. Dimeo. *J. Res. Natl. Inst. Stan. Technol.*, (2007), 114, 341.
91. B.S. Tsukerblat. *Inorg. Chim. Acta.*, (2008), 361, 3760.
92. M. François, M.I. Saleh, P. Rabu, M. Souhassou, B. Malaman, J. Steinmetz. *Sol. State Sci.*, (2005), 7, 1236.
93. D. Long, P. Kögerler, L.J. Farrugia. L. Cronin. *Chem. Asian J.*, (2006), 1, 352.
94. M. Tong, X. Chen, Z. Sun, D.N. Hendrickson. *Transition Metal Chem.*, (2001), 26, 195.
95. D. Piñero, P. Baran, R. Boca, R. Herchel, M. Klein, R.G. Raptis, F. Renz, Y. Sanakis. *Inorg. Chem.*, (2007), 46, 10981.

96. W.M.C. Sameera, D.M. Piñero, R. Herchel, Y. Sanakis, J.E. McGrady, R.G. Raptis, E.M. Zueva. *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2012), 3500.
97. C.P. Raptopoulou, Y. Sanakis, A.K. Boudalis, V. Psycharis. *Polyhedron.*, (2005), 24, 711.
98. A.K. Boudalis, Y. Sanakis, F. Dahan, M. Hendrich and J.P. Tuchagues. *Inorg. Chem.*, (2006), 45, 443.
99. M.Ding, B. Wang, Z. Wang, J. Zhang, O. Fuhr, D. Fenske, S. Gao. *Chem. Eur. J.*, (2012), 18, 915.
100. H.L. Sun, Z.M. Wang, S. Gao. *Coord. Chem. Rev.*, (2010), 254, 1081.
101. S.M.J. Aubin, Z. Sun, L. Pardi, J. Krzystek, K. Folting, L. Brunel, A.L. Rheingold, G. Christou, D.N. Hendrickson. *Inorg. Chem.*, (1999), 38, 5329.
102. P. Alborés, E. Rentschler. *Polyhedron.*, (2009), 28, 1912.
103. C. Dendrinou-Samara, S. Katsamakos, C. Raptopoulou, A. Terzis, V. Tangoulis, D.P. Kessissoglou. *Polyhedron.*, (2007), 26, 763.
104. E. Ruiz, J. Cano, S. Alvarez, P. Alemany. *J. Comput. Chem.*, (1999), 20, 1391.
105. E. Ruiz. *Struct. Bonding.*, (2004), 113, 71.
106. J.M. Mouesca. *J. Chem. Phys.*, (2000), 113, 10505.
107. O. Kahn, B. Briat. *J. Chem. Soc. Trans.*, (1976), 72, 268.
108. O. Kahn, B. Briat. *J. Chem. Soc. Trans.*, (1976), 72, 1441.
109. L. Noodleman. *J. Chem. Phys.*, (1981), 74, 5737.
110. L. Noodleman, E.R. Davidson. *Chem. Phys.*, (1986), 109, 131.
111. T. Afrati, C. Dendrinou-Samara, C. Raptopoulou, A. Terzis, V. Tangoulis, A. Tsipis, D.P. Kessissoglou. *Inorg. Chem.*, (2008), 47, 7545.
112. G.X. Liu, W. Guo, S. Nishihara, X.M. Ren. *Inorg. Chim. Acta.*, (2011), 368, 165.
113. Y. Takano, Y. Kitagawa, T. Onishi, Y. Yoshioka, K. Yamaguchi, N. Koga, H. Iwamura. *J. Am. Chem. Soc.*, (2002), 124, 450.
114. A. Kamiyama, T. Kajiwara, T. Ito. *Chem. Lett.*, (2002), 980.

9. Anexos

9.1 Anexo 1

Tabla S1: Datos cristalográficos de los compuestos **(1)** - **(10)**.

Formula Empírica	C ₁₈ H ₃₃ Cl ₄ Fe ₄ N ₃ O ₁₆ (1)	C ₁₈ H ₃₃ Br ₄ Fe ₄ N ₃ O ₁₆ (2)	C ₁₈ H ₃₃ F ₄ Fe ₃ N ₃ O ₁₆ B ₁ (3)	C ₁₈ H ₃₃ Cl ₄ Fe ₃ Ga ₁ N ₃ O ₁₆ (4)
Peso Molecular	912,7	1089,8	839,7	925,9
Temperatura	120 K	120 K	120 K	125 K
Longitud de Onda	Mo, 0,71073 Å	Mo, 0,71073 Å	Mo, 0,71073 Å	Mo, 0,71073 Å
Sistema Cristalino y Grupo Espacial	Trigonal, R3	Trigonal, R3	Monoclinico, P2 ₁ /n	Trigonal, R3
Celda Unidad	a = b = 15,3756 (2) Å, c = 12,8829(3) Å, α = 90°, β = 90°, γ = 120°	a = b = 15,9870(4) Å, c = 12,9357(6) Å, α = 90°, β = 90°, γ = 120°	a = 8,0519(8) Å, b = 26,236(2) Å, c = 17,0781(13) Å, α = 90°, β = 92,56°, γ = 90°	a = b = 15,6365(6) Å, c = 12,8586(7) Å, α = 90°, β = 90°, γ = 120°
Volumen	2637,60(8) Å ³	2863,1(2) Å ³	3607,2(6) Å ³	2722,72(4) Å ³
Z	3	3	4	3
Coefficiente de Absorción	1,988 mm ⁻¹	1,913 mm ⁻¹	3,408 mm ⁻¹	2,235 mm ⁻¹
Color	rojo oscuro	rojo oscuro	rojo oscuro	rojo oscuro
Índices Limites	-18<=h<=18, -18<=k<=18, -15<=l<=15	-20<=h<=20, -20<=k<=20, -17<=l<=17	-20<=h<=20, -20<=k<=20, -17<=l<=17	-19<=h<=19, -19<=k<=19, -16<=l<=16
Reflexiones recogidas, únicas	12617, 2062	10518, 2656	39112, 5116	10380, 2249
Data / parámetros	2083 /140	2941/139	8286, 489	2485, 174
Calidad del ajuste en F ²	1,194	1,150	1,039	0,972
Índices Finales de R [$I > 2\sigma(I)$]	Rf = 0,0500, wR = 0,1201	Rf = 0,0453, wR = 0,1165	Rf = 0,0704, wR = 0,1636	Rf = 0,0386, wR = 0,0995

Formula Empírica	C ₁₉ H _{44,5} Fe ₃ N _{2,5} O ₂₀ (5)	C ₁₈ H ₃₃ Cl ₄ Fe ₂ Cr ₂ N ₃ O ₁₆ (6)	C ₃₆ H ₇₅ Cl ₄ Fe ₄ N ₃ O ₁₆ (7)
Peso Molecular	795,6	906,3	1297,4
Temperatura	293 K	120 K	120 K
Longitud de Onda	Mo, 0,71073 Å	Mo, 0,71073 Å	Mo, 0,71073 Å
Sistema Cristalino y Grupo Espacial	Triclínico, P-1	Trigonal, R3	Triclínico, P-1
Celda Unidad	a = 8,2637(17) Å, b = 12,501(3) Å, c = 15,751(3) Å, α = 88,11°, β = 79,04°, γ = 89,36°	a = b = 15,536 Å, c = 12,749 Å, α = 90°, β = 90°, γ = 120°	a = 11,8569(5) Å, b = 20,1202(3) Å, c = 31,1868(12) Å, α = 93,25°, β = 90,10°, γ = 100,08°
Volumen	1596,5 Å ³	2664,8 Å ³	7312,8 Å ³
Z	2	3	4
Coeficiente de Absorción	1,374 mm ⁻¹	6,122 mm ⁻¹	1,340 mm ⁻¹
Color	rojos oscuro	rojo oscuro	rojo oscuro
Índices Límites	-10 ≤ h ≤ 10, -16 ≤ k ≤ 16, -20 ≤ l ≤ 20	-20 ≤ h ≤ 20, -18 ≤ k ≤ 20, -16 ≤ l ≤ 16	-15 ≤ h ≤ 15, -25 ≤ k ≤ 25, -40 ≤ l ≤ 40
Reflexiones recogidas, únicas	13326, 4362	5469, 2237	192689, 14613
Data / parámetros	6792 / 423	2696 / 153	33219 / 1482
Calidad del ajuste en F ²	1,052	1,030	1,619
Índices Finales de R [I > 2σ(I)]	Rf = 0,0765, wR = 0,2034	Rf = 0,0581, wR = 0,1258	Rf = 0,2016, wR = 0,4912

Formula Empírica	C ₁₈ H ₂₁ B ₂ Cu ₃ F ₈ N ₁₂ O ₁ (8)	C ₃₄ H ₅₄ Cu ₆ N ₁₂ O ₆ (9)	C ₃₁ H ₅₁ Cl ₃ Cu ₆ N ₁₂ O ₇ (10)
Peso Molecular	785,7	1108,1	1191,4
Temperatura	293 K	293 K	293 K
Longitud de Onda	Mo, 0,71073 Å	Mo, 0,71073 Å	Mo, 0,71073 Å
Sistema Cristalino y Grupo Espacial	Monoclínico P2 ₁ /c	Monoclínico P2 ₁ /m	Trigonal R-3
Celda Unidad	a = 16,477(3) Å; b = 10,477(2) Å; c = 17,669(4) Å $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 107,09^\circ$	a = 9,9429(8) Å; b = 22,7410(16) Å; c = 10,5329(4) Å $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 111,94^\circ$	a = 20,174(7) Å; b = 20,174(7) Å; c = 10,222(5) Å $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$
Volumen	2915,4 Å ³	2209,1 Å ³	3603 Å ³
Z	4	2	6
Coeficiente de Absorción	5,092 mm ⁻¹	2,932 mm ⁻¹	2,821 mm ⁻¹
Color	verde oscuro	verde	morado
Índices Límites	-22 ≤ h ≤ 18, -13 ≤ k ≤ 14, -24 ≤ l ≤ 23	-12 ≤ h ≤ 12, -29 ≤ k ≤ 29, -13 ≤ l ≤ 13	-22 ≤ h ≤ 23, -24 ≤ k ≤ 24, -13 ≤ l ≤ 13
Reflexiones recogidas, únicas	28023, 4158	76087, 2616	6185, 1259
Data / parámetros	7733 / 413	5190 / 290	1836 / 98
Calidad del ajuste en F ²	1,016	1,033	1,049
Índices Finales de R [$I > 2\sigma(I)$]	Rf = 0,0684, wR = 0,1266	Rf = 0,0769, wR = 0,1652	Rf = 0,0773, wR = 0,2074

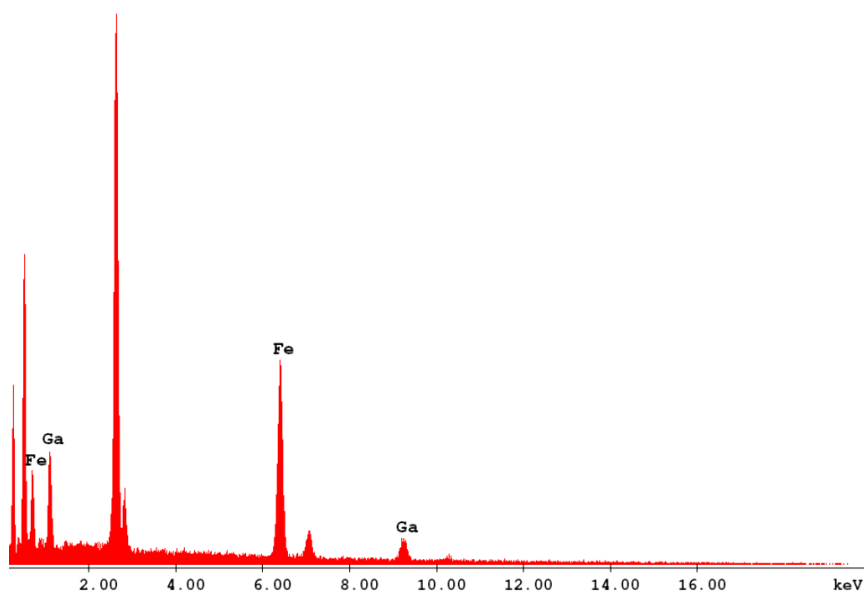


Figura S1: SEM-EDX para el compuesto $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3][\text{GaCl}_4] \cdot [\text{Fe}_2\text{GaO}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3][\text{FeCl}_4]$ (**4**).

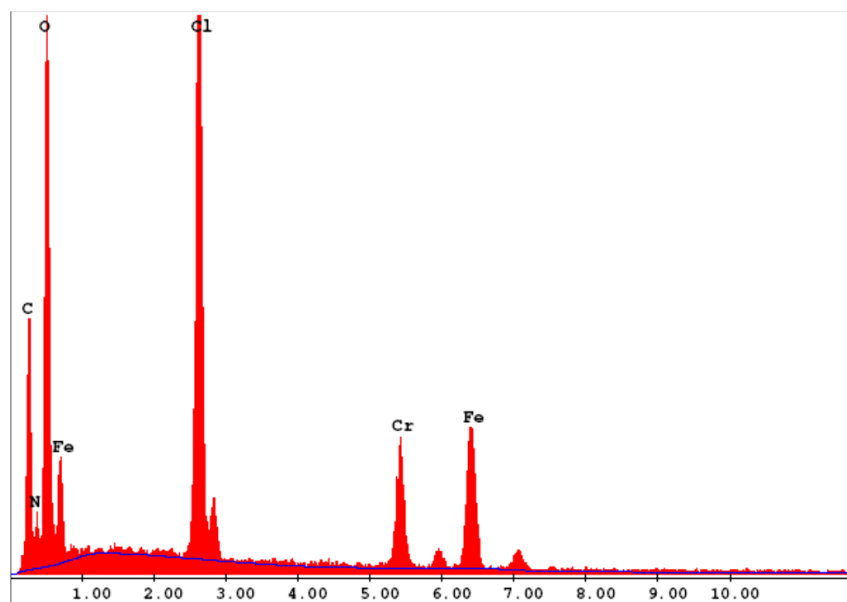


Figura S2: SEM-EDX para el compuesto $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3][\text{FeCl}_4] \cdot [\text{Cr}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3][\text{CrCl}_4] \cdot [\text{Fe}_2\text{CrO}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3][\text{CrCl}_4] \cdot [\text{Fe}_1\text{Cr}_2\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3][\text{FeCl}_4]$ (**6**).

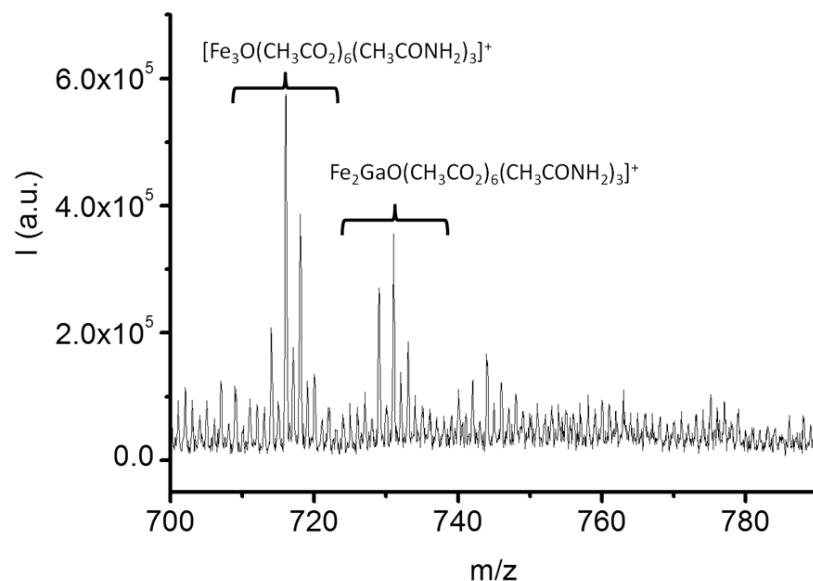


Figura S3: Espectroscopia de masas para $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3][\text{GaCl}_4] \cdot [\text{Fe}_2\text{GaO}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3][\text{FeCl}_4]$ (**4**).

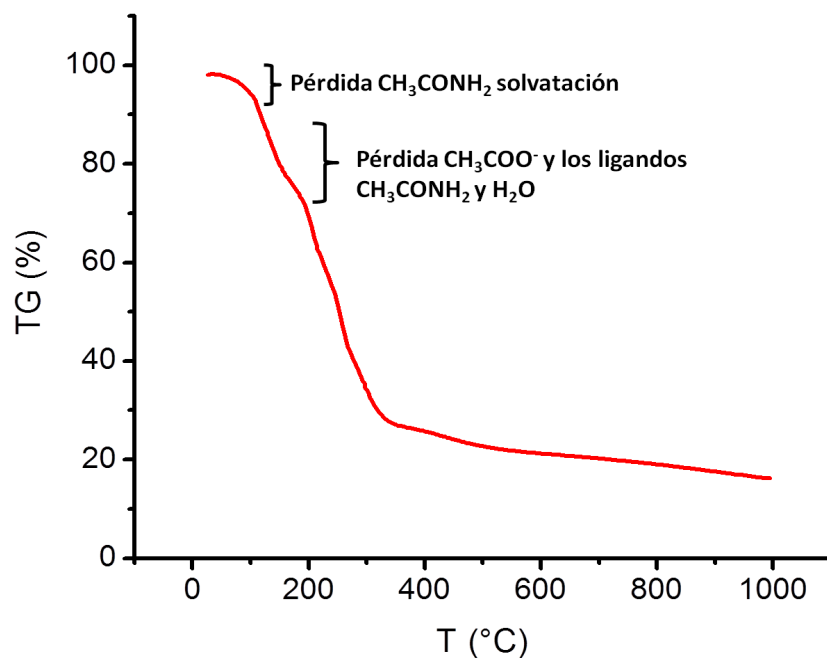


Figura S4: Termograma de $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2(\text{H}_2\text{O})][\text{CH}_3\text{CO}_2] \cdot [\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_1(\text{H}_2\text{O})_2][\text{CH}_3\text{CO}_2] \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2$ (**5**).

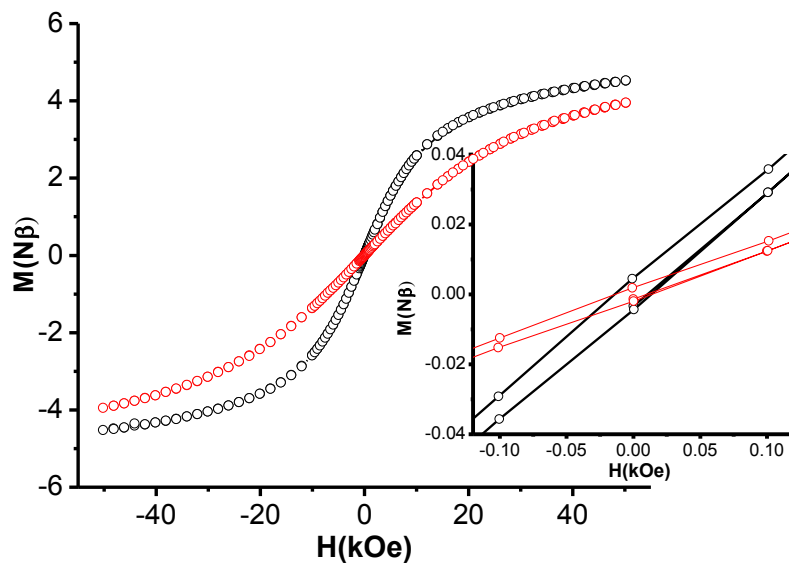


Figura S5: Medidas de magnetización *dc* a 2 y 5 K, para **(2)** a campo variable entre -50 kOe a 50 kOe.

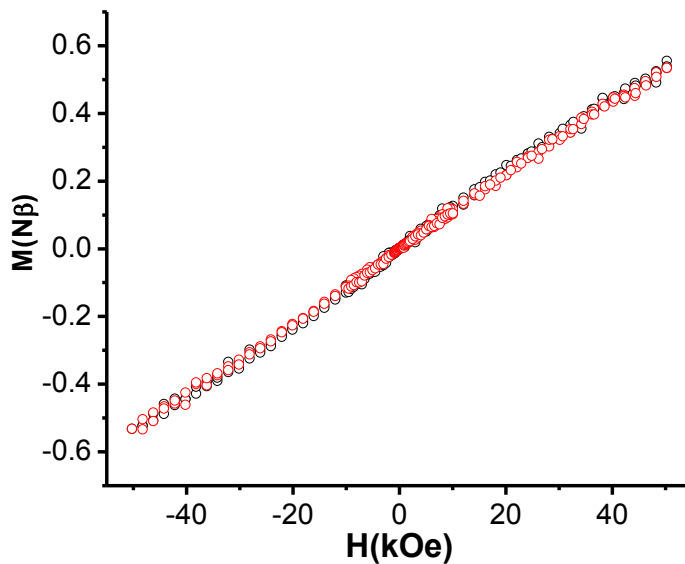


Figura S6: Medidas de magnetización *dc* a 2 y 5 K, para **(3)** a campo variable entre -50 kOe a 50 kOe.

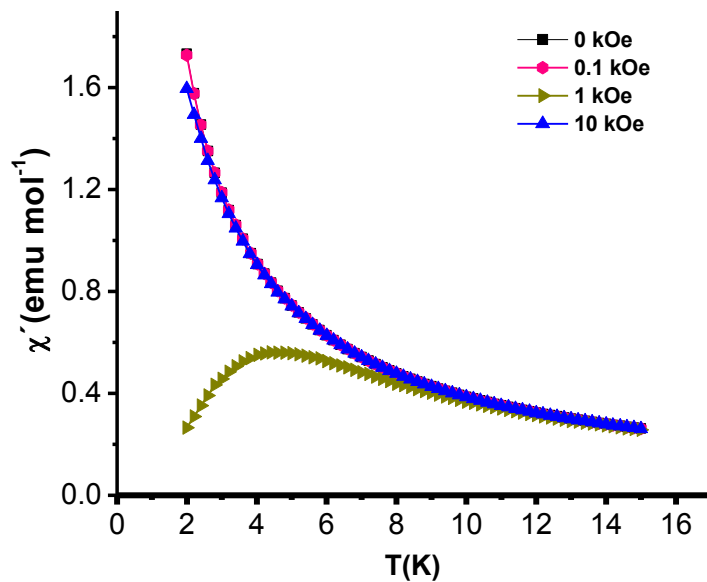


Figura S7: Medidas de susceptibilidad ac en fase respecto a la temperatura a distintos campos para **(2)**.

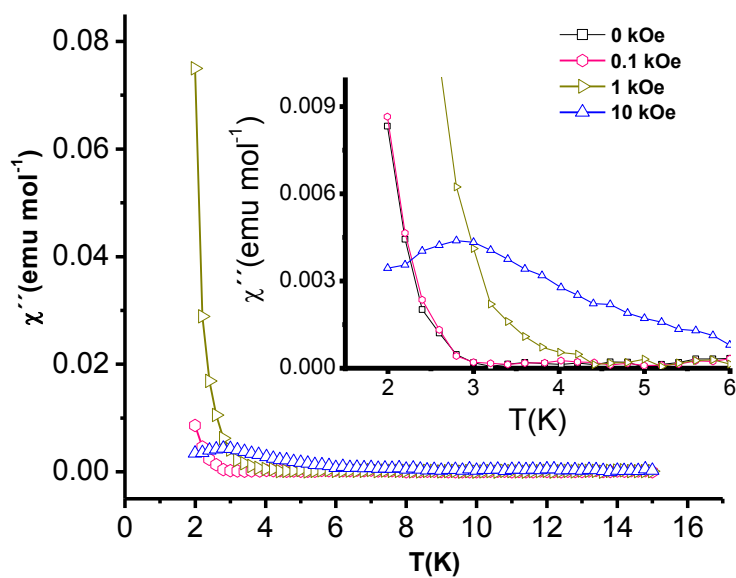


Figura S8: Medidas de susceptibilidad ac fuera de fase respecto a la temperatura a distintos campos para **(2)**.

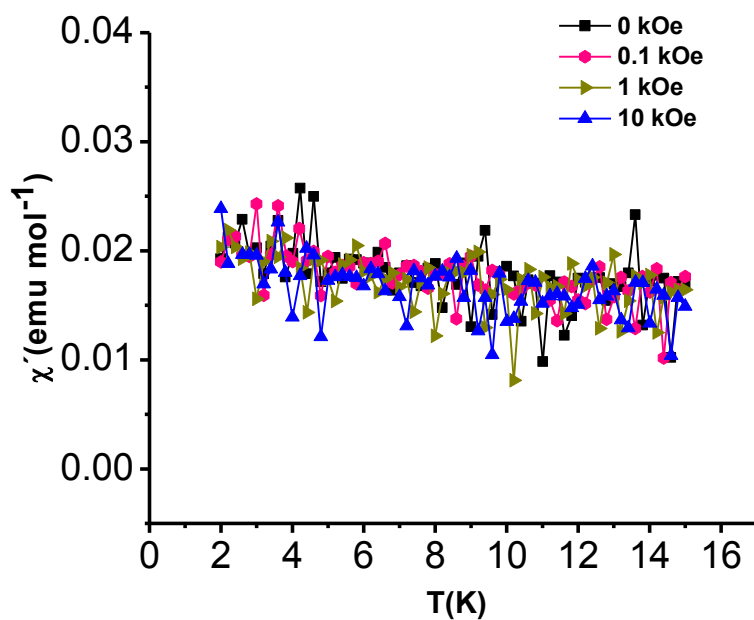


Figura S9: Medidas de susceptibilidad ac en fase respecto a la temperatura a distintos campos para **(3)**.

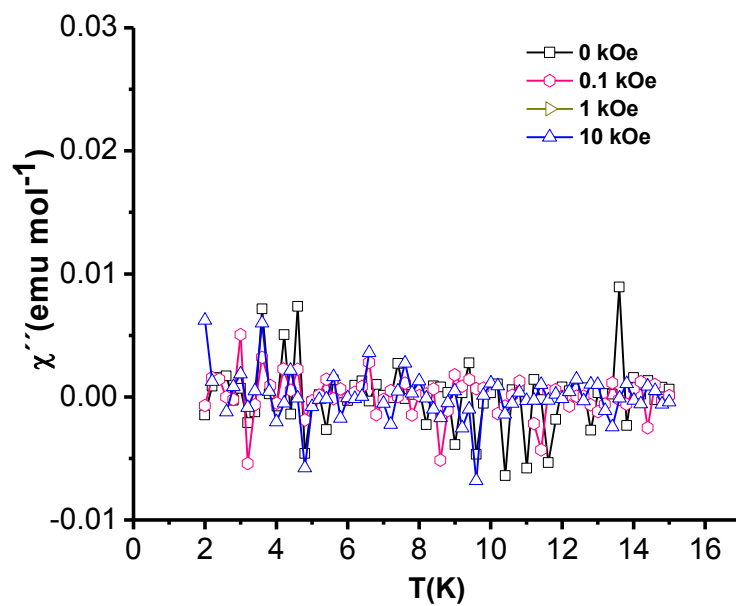


Figura S10: Medidas de susceptibilidad ac fuera de fase respecto a la temperatura a distintos campos para **(3)**.

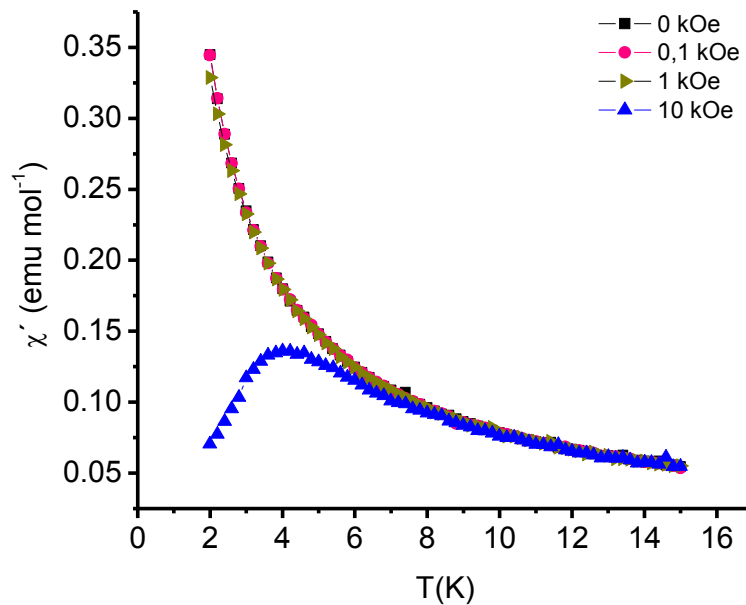


Figura S11: Medidas de susceptibilidad χ' en fase respecto a la temperatura a distintos campos para **(4)**.

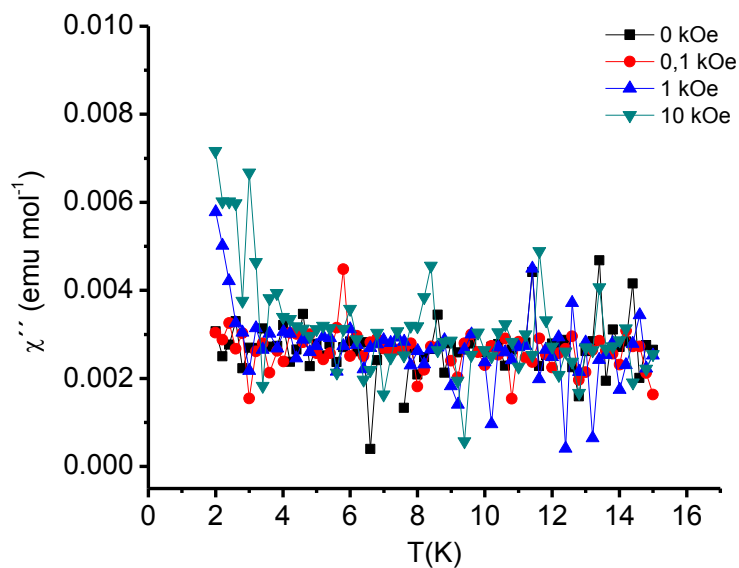


Figura S12: Medidas de susceptibilidad χ'' fuera de fase respecto a la temperatura a distintos campos para **(4)**.

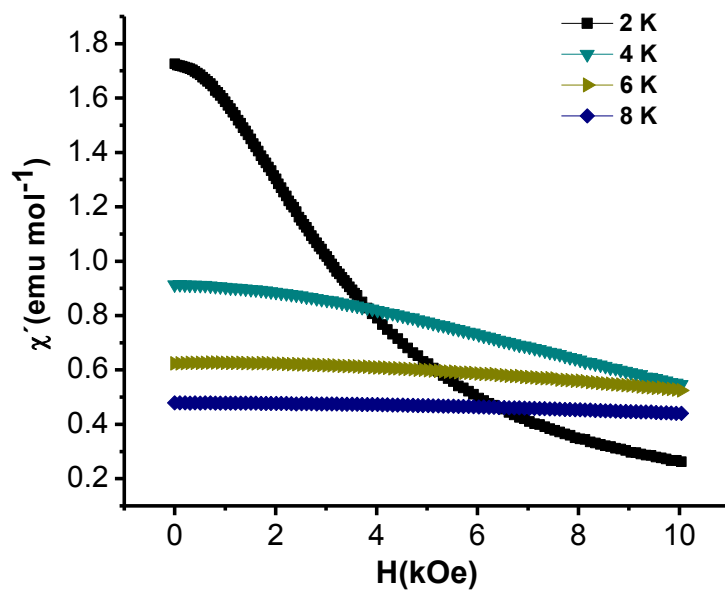


Figura S13: Medidas de susceptibilidad *ac* en fase respecto al campo *dc* a distintas temperaturas (2).

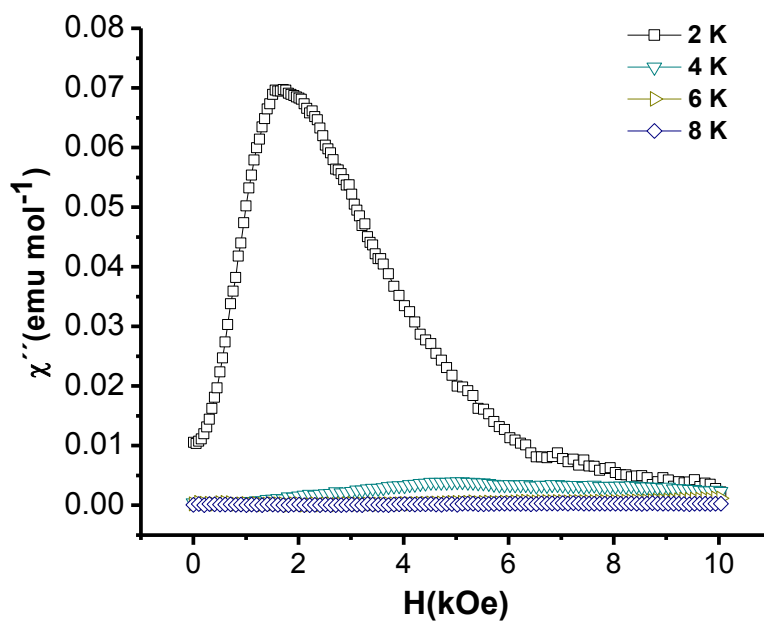


Figura S14: Medidas de susceptibilidad *ac* fuera de fase respecto al campo *dc* a distintas temperaturas (2).

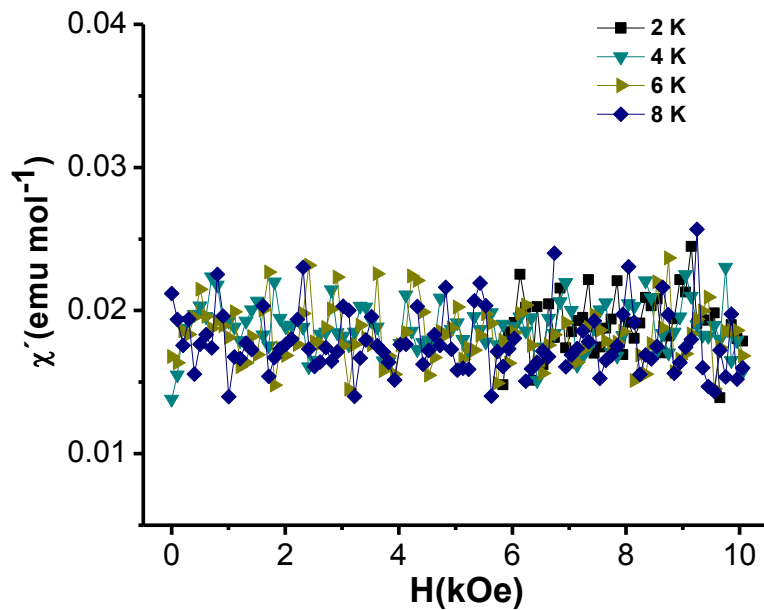


Figura S15: Medidas de susceptibilidad χ' en fase respecto al campo dc a distintas temperaturas (3).

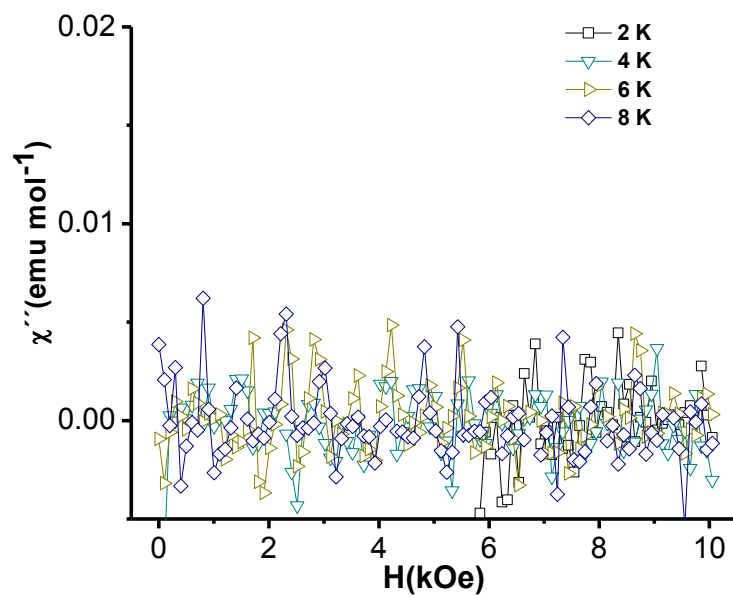


Figura S16: Medidas de susceptibilidad χ'' fuera de fase respecto al campo dc a distintas temperaturas (3).

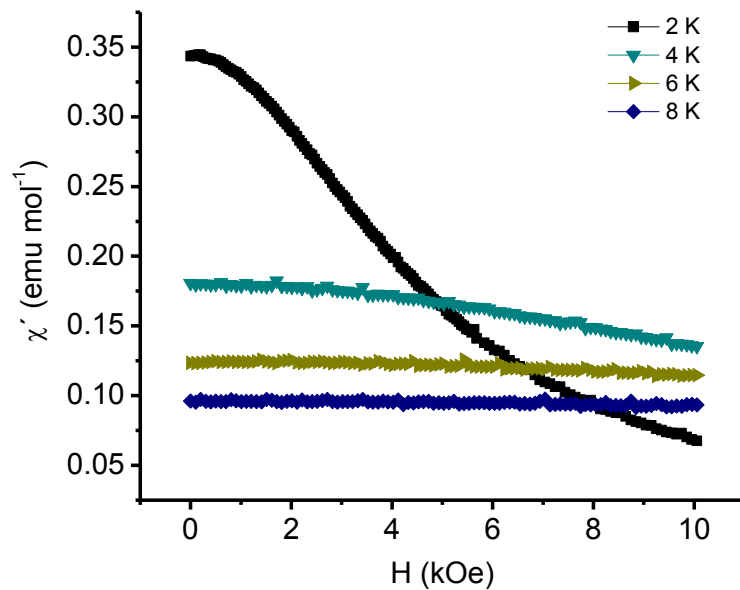


Figura S17: Medidas de susceptibilidad *ac* en fase respecto al campo *dc* a distintas temperaturas (4).

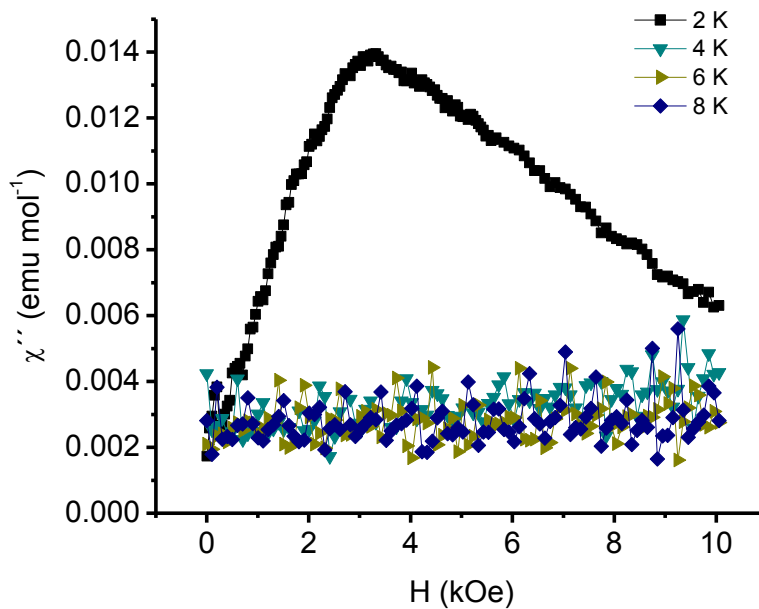


Figura S18: Medidas de susceptibilidad *ac* fuera de fase respecto al campo *dc* a distintas temperaturas (3).

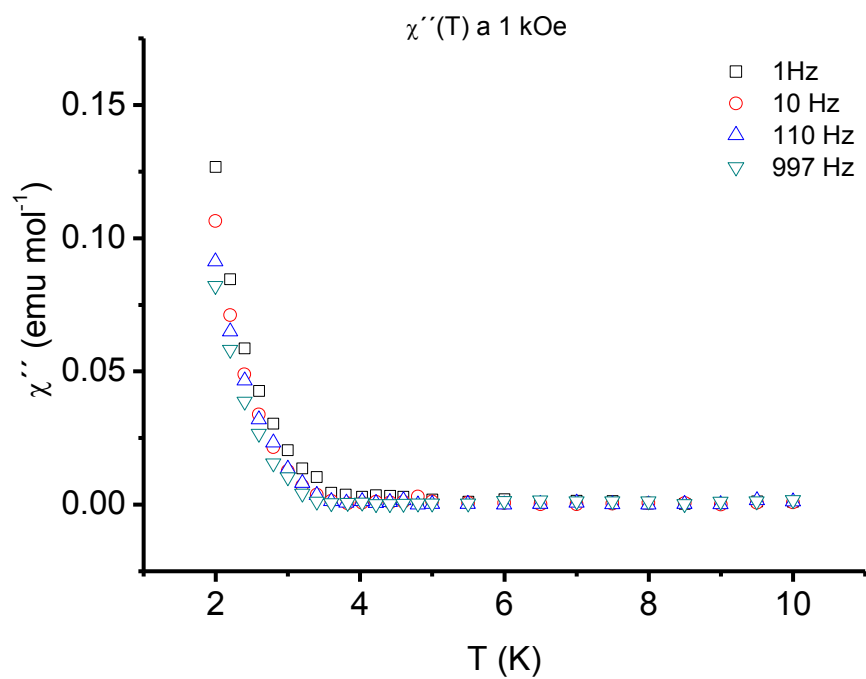
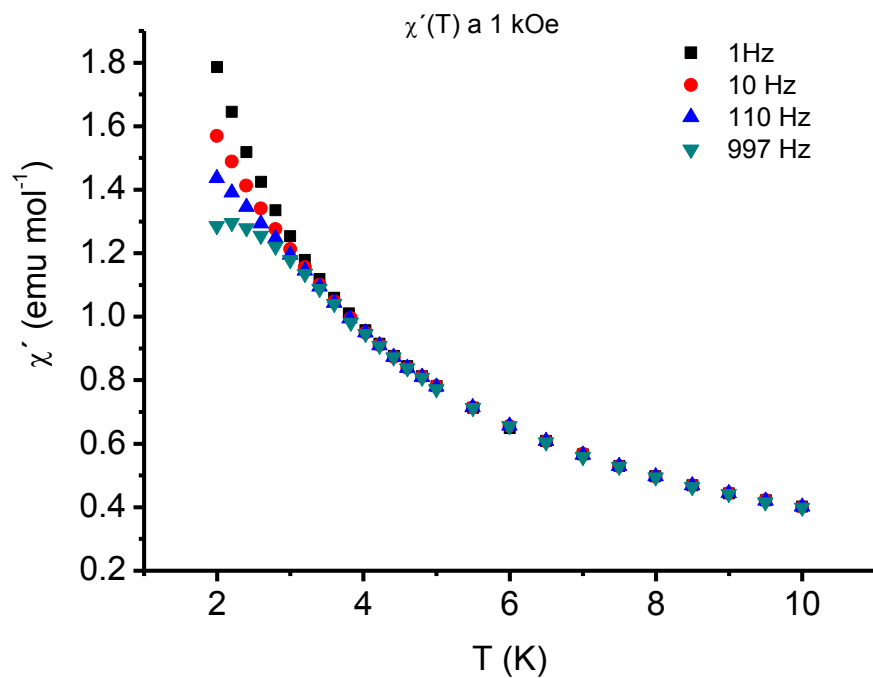


Figura S19: Dependencia de la susceptibilidad ac en fase y fuera de fase con la frecuencia en función de la temperatura, a un campo dc de 1 kOe para **(1)**.

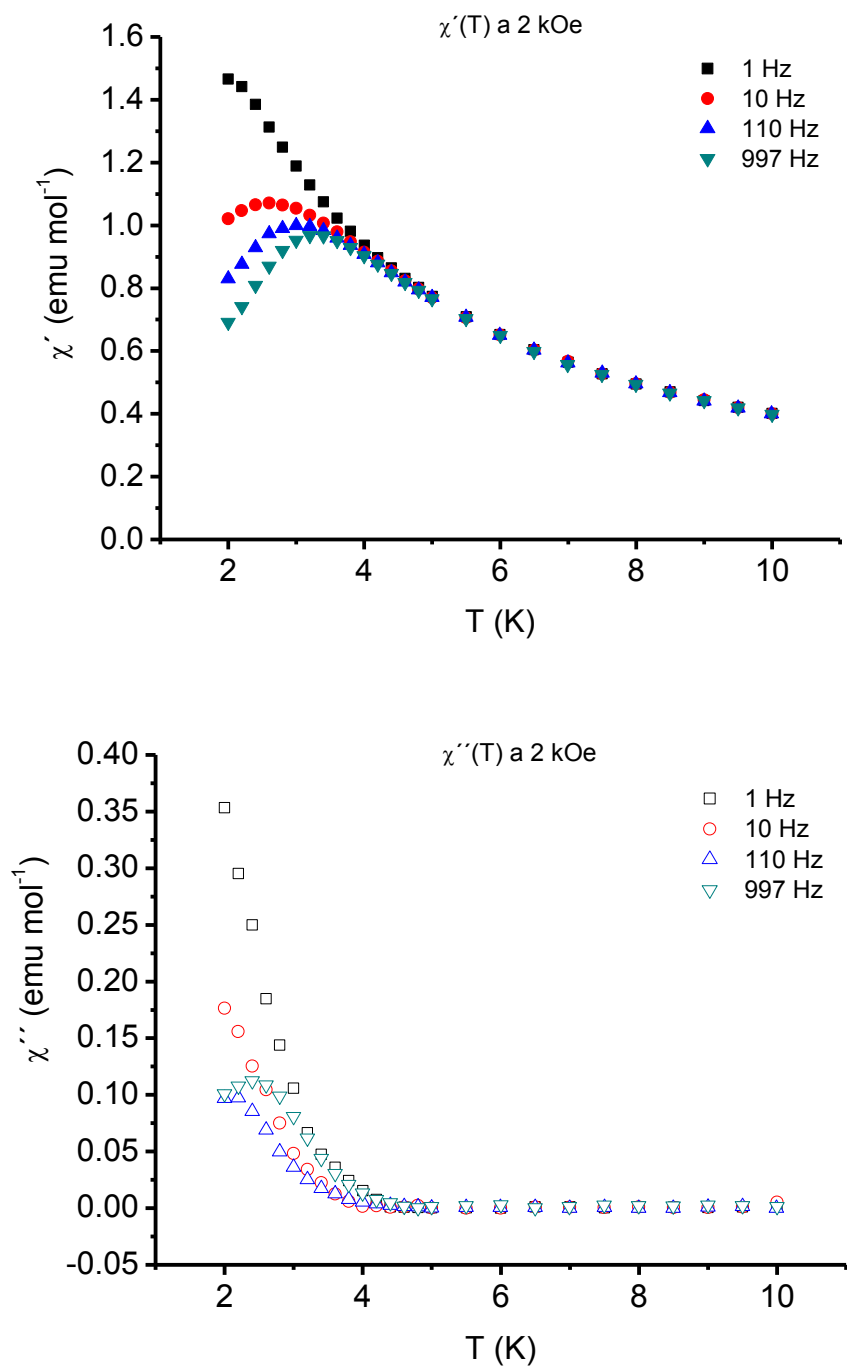


Figura S20: Dependencia de la susceptibilidad ac en fase y fuera de fase con la frecuencia en función de la temperatura, a un campo *dc* de 2 kOe para **(1)**.

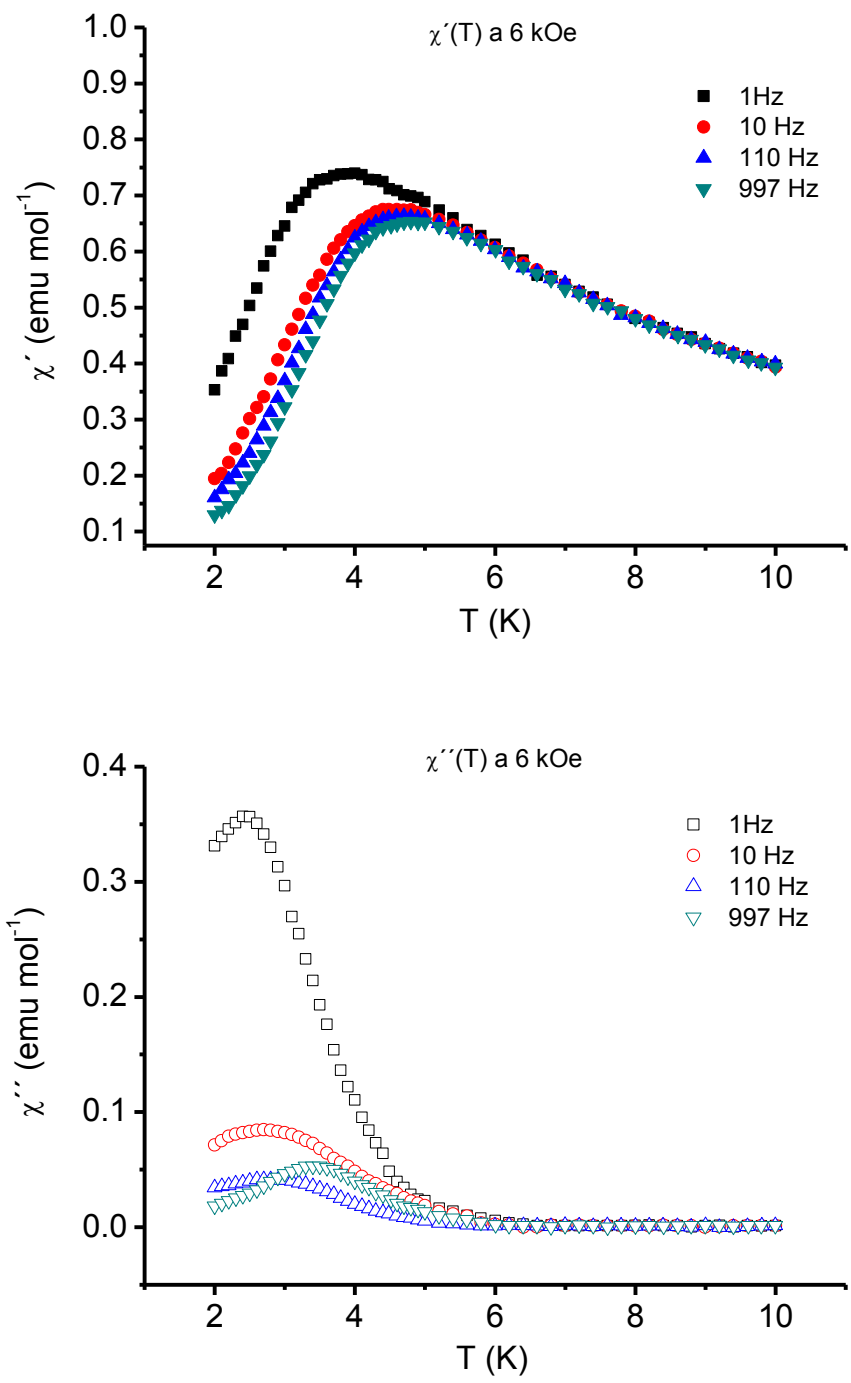


Figura S21: Dependencia de la susceptibilidad ac en fase y fuera de fase con la frecuencia en función de la temperatura, a un campo *dc* de 6 kOe para **(1)**.

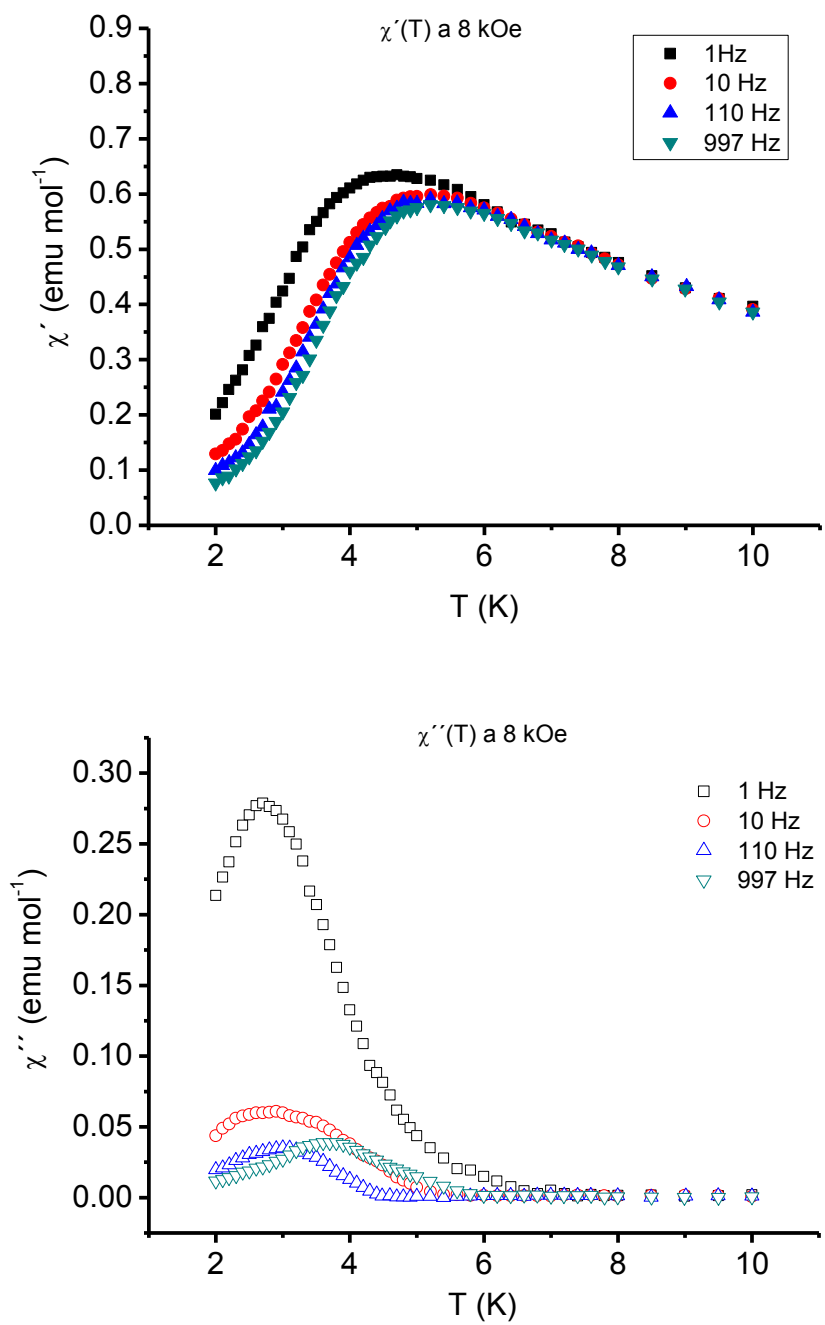


Figura S22: Dependencia de la susceptibilidad ac en fase y fuera de fase con la frecuencia en función de la temperatura, a un campo dc de 8 kOe para **(1)**.

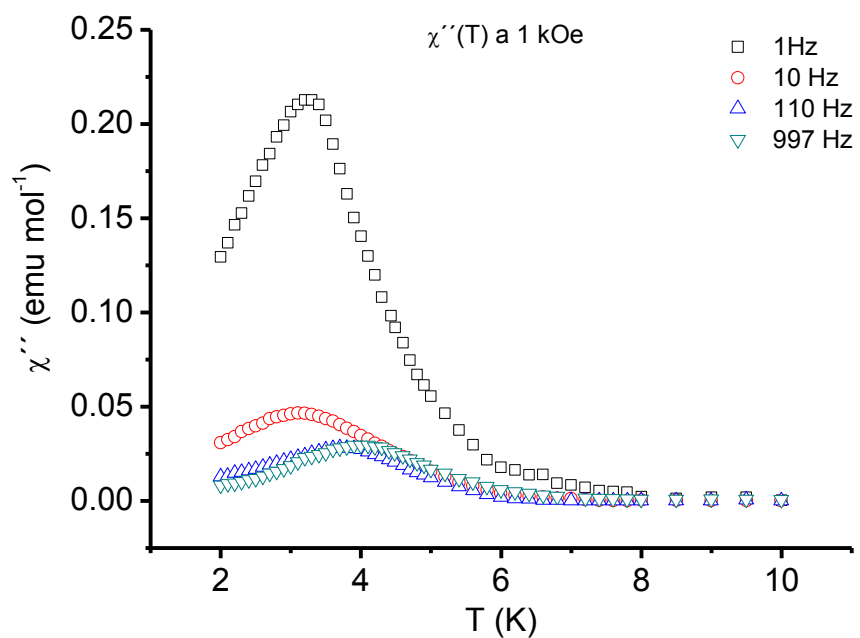
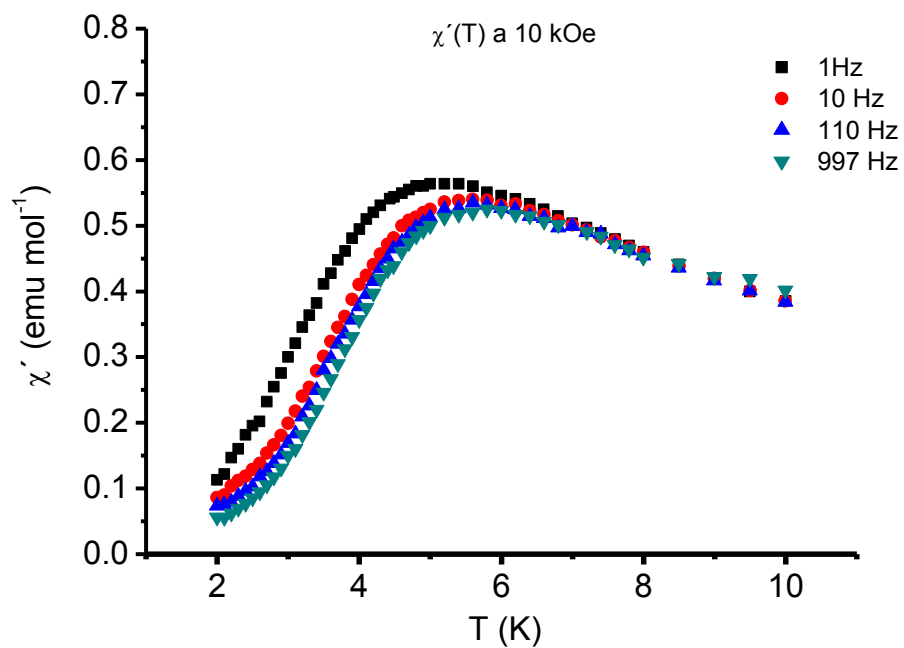


Figura S23: Dependencia de la susceptibilidad ac en fase y fuera de fase con la frecuencia en función de la temperatura, a un campo dc de 10 kOe para **(1)**.

Tabla S2: Valores de las densidades de espín para los estados antiferromagnético y ferromagnético de los sistemas trinucleares **(1)**, **(2)**, **(3)**, HEDROX, HUKFAU, YAXBIJ, NIBSOH.

(1)	AF1	F		
Fe	4,29	4,31		
Fe	-4,27	4,31		
Fe	4,29	4,31		
$\mu_3\text{-O}$	0,17	0,54		
(2)	AF1	F		
Fe	4,28	4,31		
Fe	-4,26	4,31		
Fe	4,28	4,31		
$\mu_3\text{-O}$	0,17	0,54		
(3)	AF1	AF2	AF3	F
Fe	-4,27	4,29	4,29	4,32
Fe	4,28	-4,26	4,28	4,31
Fe	4,29	4,29	-4,26	4,31
$\mu_3\text{-O}$	0,18	0,17	0,17	0,55
HEDROX	AF1	AF2	AF3	F
Fe	-4,26	4,29	4,29	4,31
Fe	4,28	-4,26	4,28	4,31
Fe	4,29	4,29	-4,27	4,31
$\mu_3\text{-O}$	0,20	0,14	0,19	0,57
HUFKAU	AF1	AF2	AF3	F
Fe	-4,28	4,30	4,30	4,33
Fe	4,31	-4,28	4,31	4,33
Fe	4,30	4,30	-4,28	4,33
$\mu_3\text{-O}$	0,17	0,17	0,17	0,55
YAXBIJ	AF1	AF2	AF3	F
Fe	-4,25	4,28	4,28	4,31
Fe	4,28	-4,25	4,28	4,30
Fe	4,28	4,28	-4,25	4,30
$\mu_3\text{-O}$	0,17	0,18	0,17	0,57
NIBSOH	AF1	AF2	AF3	F
Fe	-4,28	4,30	4,30	4,32
Fe	4,30	-4,27	4,30	4,32
Fe	4,29	4,29	-4,26	4,31
$\mu_3\text{-O}$	0,18	0,19	0,15	0,55

Tabla S3: Valores de las densidades de espín para los estados antiferromagnético y ferromagnético de los sistemas trinucleares **(8)**, *HUKDUM*, *HUKDOG*, *HOHQUR*, *ILEGEM*, *QOPJIP*, *DEFSEN* y *RITXUO*.

HUKDUM	AF1	AF2	AF3	F
Cu1	-0.66	0.67	0.67	0.67
Cu2	0.67	-0.67	0.67	0.68
Cu3	0.67	0.66	-0.66	0.67
μ_3 -OH(O)	0.07	0.1	0.062	0.23
HUKDOG	AF1	AF2	AF3	F
Cu1	-0.68	0.68	0.68	0.69
Cu2	0.67	0.67	-0.67	0.68
Cu3	0.66	-0.66	0.66	0.67
μ_3 -OH(O)	0.09	0.06	0.09	0.24
HOHQUR	AF1	AF2	AF3	F
Cu1	-0.62	0.62		0.63
Cu2	0.65	-0.64		0.65
Cu3	0.61	0.62		0.63
μ_3 -OH(O)	0.07	0.07		0.19
ILEGEM	AF1	AF2	AF3	F
Cu1	-0.61	0.62	0.61	0.63
Cu2	0.63	-0.62	0.63	0.64
Cu3	0.63	0.63	-0.62	0.65
μ_3 -OH(O)	0.12	0.11	0.11	0.21
QOPJIP	AF1	AF2	AF3	F
Cu1	-0.63	0.63	0.63	0.64
Cu2	0.66	-0.65	0.65	0.66
Cu3	0.63	0.63	-0.63	0.64
μ_3 -OH(O)	0.06	0.11	0.06	0.23
DEFSEN	AF1	AF2	AF3	F
Cu1	-0.62	0.63	0.63	0.63
Cu2	0.64	-0.64	0.65	0.65
Cu3	0.64	0.64	-0.64	0.65
μ_3 -OH(O)	-0.121	0.11	0.11	0.22
RITXUO	AF1	AF2	AF3	F
Cu1	-0.61	0.61	0.61	0.61
Cu2	0.60	-0.61	0.61	0.61
Cu3	0.59	0.59	-0.59	0.60
μ_3 -OH(O)	0.12	0.12	-0.12	0.14

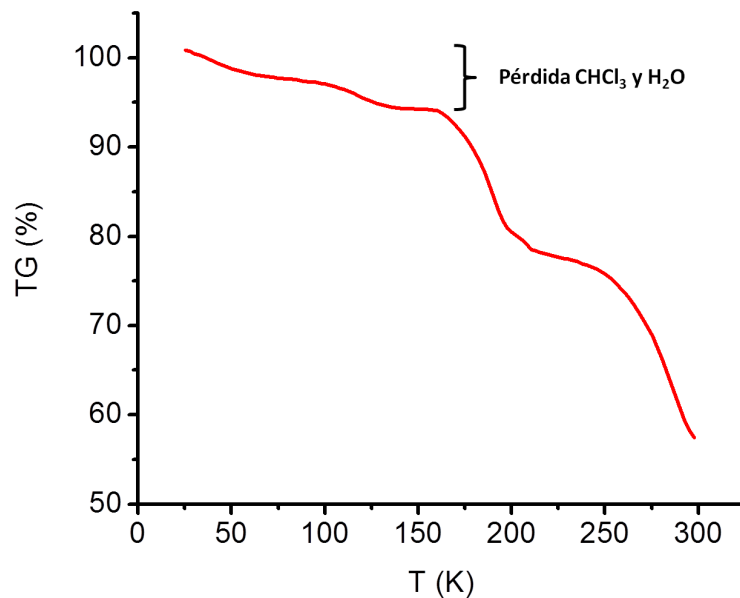


Figura S23: Termograma de $[\text{Cu}_6(\mu_2\text{OH})_6(3,5\text{-pzMe}_2)_6(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{CHCl}_3$ (**10**)

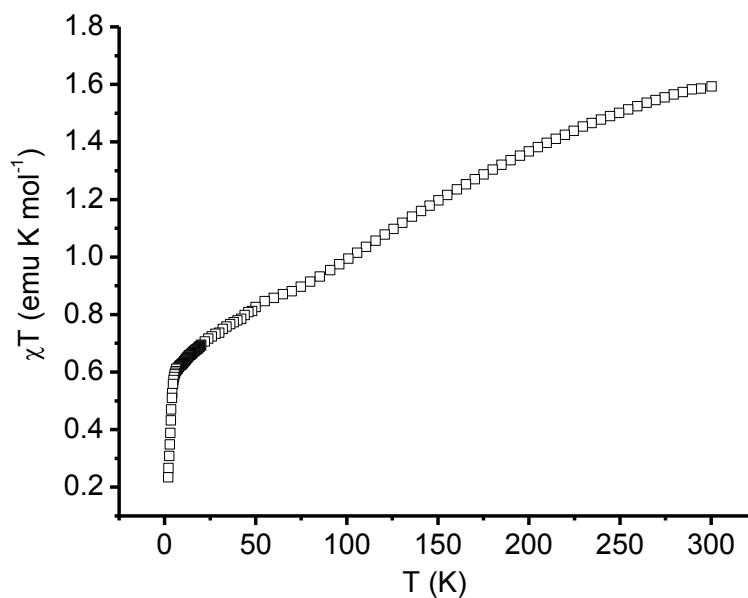


Figura S24: Dependencia de $\chi_M T(T)$ para $[\text{Cu}_6(\mu_6\text{O})(\mu_2\text{H}_2\text{O})(\mu_3\text{OCH}_3)_2(\mu_2\text{OCH}_3)_2(3,5\text{-pzMe}_2)_6]$ (**9**).

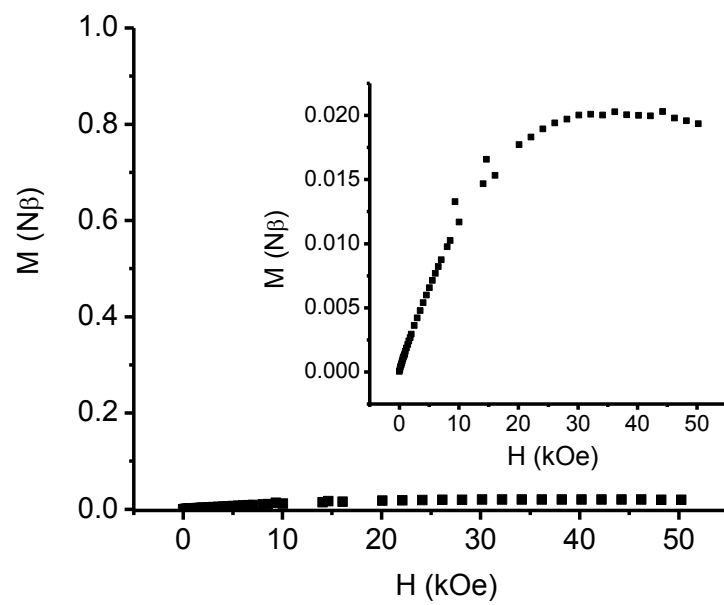


Figura S25: Medidas de magnetización *dc* a campo variable a 2 K para **(6)**.

9.2 Anexo 2

Compuestos Adicionales Sintetizados y Caracterizados.



De la reacción solvotermal de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con thmeH_3 en acetonitrilo se obtuvieron dos productos cristalinos. Uno de ellos corresponde al compuesto trinuclear, $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{CO-NH}_2)_3][\text{FeCl}_4]$ (**1**) y el otro es un compuesto mononuclear de Fe^{III} , $[\text{NH}_4]_2[\text{FeCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$. Los datos cristalográficos del compuesto $[\text{NH}_4]_2[\text{FeCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ se muestran a continuación.

Tabla S4: Datos cristalográficos de $[\text{NH}_4]_2[\text{FeCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$.

Formula Empírica	$\text{H}_{10}\text{Cl}_5\text{Fe}_1\text{N}_2$
Peso Molecular	269,2
Temperatura	293 K
Longitud de Onda	Mo, 0,71073 Å
Sistema Cristalino y Grupo Espacial	Ortorrómbico Pnma
Celda Unidad	$a = 13,7207(2)$ Å, $b = 9,9353(1)$ Å, $c = 7,0416(9)$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Volumen	$959,9$ Å ³
Z	4
Coefficiente de Absorción	$3,986$ mm ⁻¹
Color	rojo
Índices Límites	$-17 \leq h \leq 18$, $-12 \leq k \leq 12$, $-9 \leq l \leq 9$
Reflexiones recogidas, únicas	6587, 1048
Data / parámetros	1166 / 53
Calidad del ajuste en F^2	0,918
Índices Finales de R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_f = 0,0246$, $wR = 0,0719$

Las moléculas de $[\text{NH}_4]_2[\text{FeCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ están unidas entre sí por medio de puentes de hidrógeno entre los hidrógenos de la molécula de agua coordinada y un átomo de Cl de la siguiente molécula (distancia $\text{Cl}\cdots\text{H}$: 2,281 Å). Este arreglo forma una cadena en zig-zag a lo largo del eje *b* de la celda cristalina. También es posible observar que los cationes amonio conectan las cadenas por puentes de hidrógeno (enlace $\text{H}_2\cdots\text{Cl}_1$: 2,707 Å y enlace $\text{H}_3\cdots\text{Cl}_4$: 2,559 Å). (Ver Figura S26). Este compuesto ya fue reportado por McElearney et al. pero fue obtenido por evaporación lenta de una solución de NH_4Cl y $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en una relación molar 1,13:1.

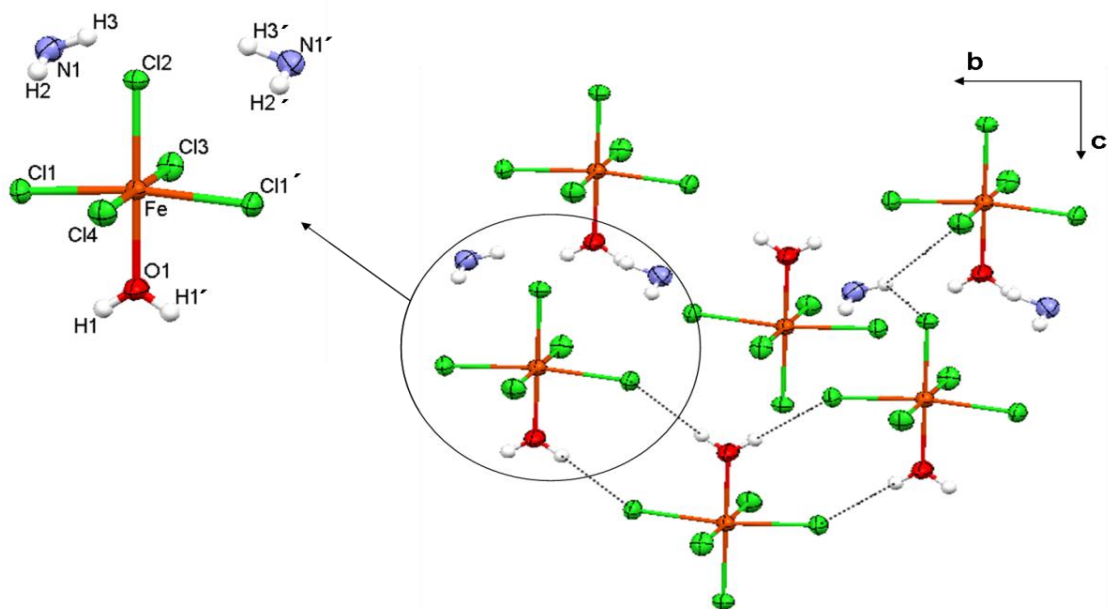
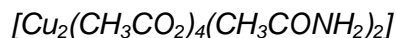


Figura S26: Empaquetamiento cristalino del compuesto $[\text{NH}_4]_2[\text{FeCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ a lo largo del eje *b*.



Este compuesto cristaliza en un sistema cristalino ortorrómbico, en grupo espacial Pbca. Los datos cristalográficos de este compuesto se muestran en la Tabla S5.

Tabla S5: Datos cristalográficos de $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2]$.

Formula Empírica	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{Cu}_2\text{N}_2\text{O}_{10}$
Peso Molecular	485,4
Temperatura	150 K
Longitud de Onda	Mo, 0,71073 Å
Sistema Cristalino y Grupo Espacial	Ortorrómbico Pbca
Celda Unidad	a = 13,5998(9) Å; b = 9,2965(6) Å; c = 14,6124(9) Å $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Volumen	1847,5 Å ³
Z	4
Coefficiente de Absorción	2,355 mm ⁻¹
Color	Verde
Índices Límites	-17 ≤ h ≤ 17, -12 ≤ k ≤ 12, -18 ≤ l ≤ 19
Reflexiones recogidas, únicas	12409, 1944
Data / parámetros	2106 / 123
Calidad del ajuste en F ²	1,087
Índices Finales de R [I > 2σ(I)]	Rf = 0,0233, wR = 0,0643

Esta estructura corresponde a un dímero de Cu^{II}, en el cual los centros de Cu presentan geometría de pirámide de base cuadrada. La geometría de los centros de Cu^{II} se encuentra levemente distorsionada, ya que el centro metálico se encuentra 0,193 Å sobre el plano formado por los oxígenos de los ligandos acetatos ecuatoriales. Existe un ligando acetamida en la posición axial por cada centro Cu^{II}. Ver Figura S26.

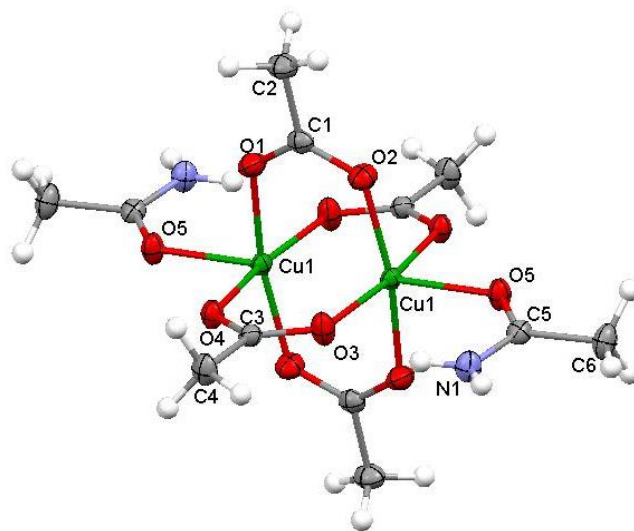


Figura S26: Unidad básica del compuesto, $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2]$.

La disposición espacial de este compuesto muestra que el empaquetamiento cristalino está estabilizado por una red de interacciones de puentes de hidrógeno que existen entre las unidades dinucleares. Esto hace que se forme una especie de cadena en forma de zig-zag, la cual se encuentra unida entre sí por éstos puentes de hidrógeno, $\text{H4A-O1} = 2,610(1) \text{ \AA}$ y $\text{H6A-O2} = 2,628(1) \text{ \AA}$. (Ver Figura S27).

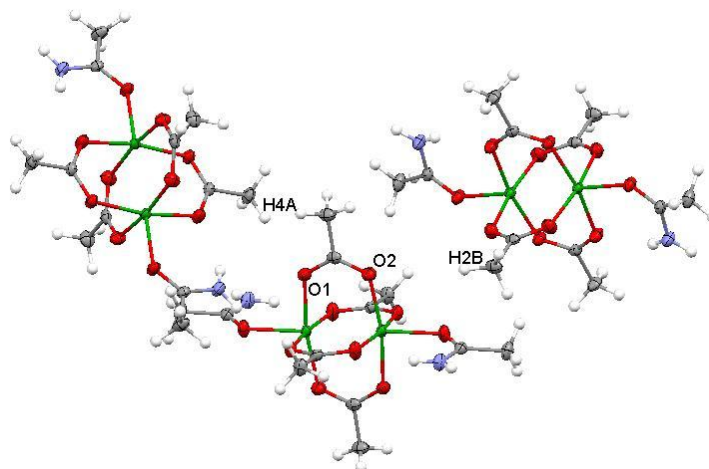
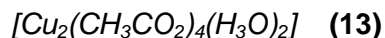


Figura S27: Interacciones de puente de hidrógeno entre los dímeros de Cu^{II} , compuesto $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2]$.



Este compuesto cristaliza en un sistema cristalino monoclinico, en grupo espacial C2/c. Los datos cristalográficos de este compuesto se muestran en la Tabla S6.

Formula Empírica	C ₈ H ₂₀ Cu ₂ O ₁₀
Peso Molecular	403,3
Temperatura	150 K
Longitud de Onda	Mo, 0,71073 Å
Sistema Cristalino y Grupo Espacial	Monoclinico C 2/c
Celda Unidad	a = 13,1016(11) Å; b = 8,5193(7) Å; c = 13,7600(9) Å α = γ = 90° β = 116,86°
Volumen	1370,1 Å ³
Z	4
Coefficiente de Absorción	4,300 mm ⁻¹
Color	Verde
Índices Limites	-16<=h<=16, -10<=k<=11, -17<=l<=17
Reflexiones recogidas, únicas	4799, 1471
Data / parámetros	1518 / 101
Calidad del ajuste en F ²	1,134
Índices Finales de R [I>2sigma(I)]	Rf = 0,0207, wR = 0,0575

Tabla S6: Datos cristalográficos de $[Cu_2(CH_3CO_2)_4(CH_3CONH_2)_2]$.

Esta estructura corresponde a un dímero de Cu^{II}, donde los centros de Cu presentan geometría de pirámide de base cuadrada. La geometría de los centros de Cu^{II} se encuentra levemente distorsionada, ya que el centro metálico se encuentra 0,187 Å sobre el plano formado por los oxígenos de los ligandos acetatos ecuatoriales. En este caso el desplazamiento del plano es menor debido al cambio de ligando axial, que en este caso es una molécula de H₂O y en el caso anterior es una molécula de acetamida. Ver Figura S28.

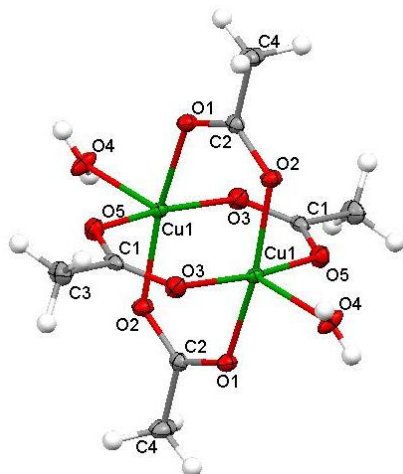


Figura S28: Unidad básica del compuesto, $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Este compuesto forma una red de interacciones de puente de hidrógeno entre los hidrógenos de las moléculas de H_2O , con los oxígenos de los dímeros adyacentes. Se puede mencionar a modo de ejemplo, el puente de hidrogeno que se forma entre el H7 (H_2O) y un oxígeno de un ligando acetato, $\text{H7-O1} = 2,164 \text{ \AA}$. En la Figura S29 se ve el empaquetamiento cristalino para este compuesto.

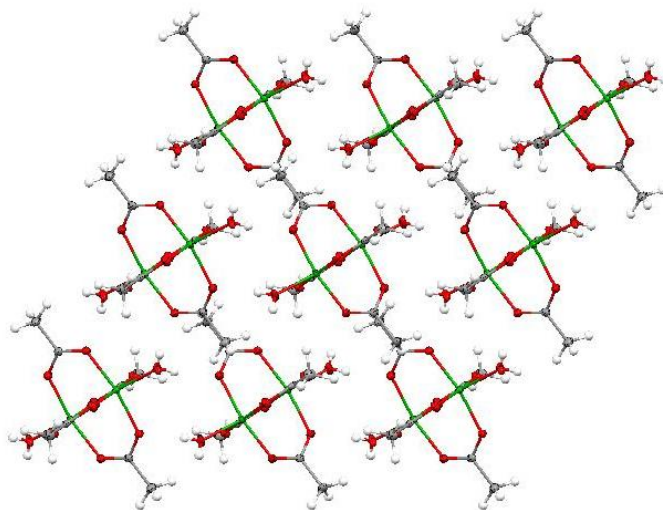


Figura S29: Empaquetamiento cristalino del compuesto $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$.

9.3 Anexo 3

Comparación de la funcional B3LYP versus la funcional CAM-B3LYP

Se hicieron cálculos DFT para los sistemas **(1)** y **(2)**, utilizando una funcional híbrida con una corrección espacial, CAM-B3LYP, para poder comparar esta funcional con la B3LYP en la evaluación de la constante de intercambio magnético intermolecular y la intramolecular. Los resultados muestran que las constantes de intercambio magnético intramolecular se encuentran subestimadas respecto a la funcional B3LYP, para ambos compuestos, y la constante de intercambio magnético intermolecular para compuestos **(1)** y **(2)** es casi cero, es decir, están también subestimadas respecto de las obtenidas con la funcional B3LYP. Tabla S7.

Tabla S7: Constantes de intercambio magnético calculadas para **(1)** y **(2)**, utilizando dos funcionales diferentes, B3LYP y CAM-B3LYP.

Estructuras	J_{B3LYP} (cm ⁻¹)	$J_{CAM-B3LYP}$ (cm ⁻¹)	J_{EXP} (cm ⁻¹)
$[Fe_3O(CH_3CO_2)_6(CH_3CONH_2)_3]^+$ (1)	-30,8	-23,8	-28,3
$[Fe_3O(CH_3CO_2)_6(CH_3CONH_2)_3]^+ [FeCl_4]^-$ (<i>Modelo 3</i>) J' (1)	-0,02	0,00	
$[Fe_3O(CH_3CO_2)_6(CH_3CONH_2)_3]^+$ (2)	-32,6	-25,2	-32,2
$[Fe_3O(CH_3CO_2)_6(CH_3CONH_2)_3]^+ [FeBr_4]^-$ (<i>Modelo 3</i>) J' (2)	-0,05	0,00	

Cálculo del Error de Superposición de Base

Los resultados de los cálculos, muestran que para **(1)** y **(2)**, el error de superposición de base, es muy bajo, por lo que se puede asegurar que los cálculos realizados a estos sistemas son correctos.

Sistema	Error de Superposición de Base (a.u.)
$[Fe_3O(CH_3CO_2)_6(CH_3CONH_2)_3][FeCl_4]$ (1)	0.0037608
$[Fe_3O(CH_3CO_2)_6(CH_3CONH_2)_3][FeBr_4]$ (2)	0.0035342

9.4 Anexo 4

Descripción **Magnética** **de**
[Fe₃O(CH₃CO₂)₆(CH₃CONH₂)₃][FeCl₄]·[Cr₃O(CH₃CO₂)₆(CH₃CONH₂)₃][CrCl₄]·
[Fe₂CrO(CH₃CO₂)₆(CH₃CONH₂)₃][CrCl₄]·[Fe₁Cr₂O(CH₃CO₂)₆(CH₃CONH₂)₃][FeCl₄] (6).

El sistema presenta un comportamiento global antiferromagnético. El valor de la susceptibilidad molar indican que el valor de $\chi_M T$ a 300 K es de 6.68 emu mol⁻¹ K para (6). Para (6) se observa que al bajar la temperatura el valor de $\chi_M T$ disminuye hasta llegar a un valor de 4,16 emu mol⁻¹ K a 3.7 K, donde existe una caída abrupta de la susceptibilidad. A continuación el valor de $\chi_M T$ continúa disminuyendo hasta alcanzar un valor de 2,43 emu mol⁻¹ K a los 2 K. Las medidas experimentales se ven en la Figura S30.

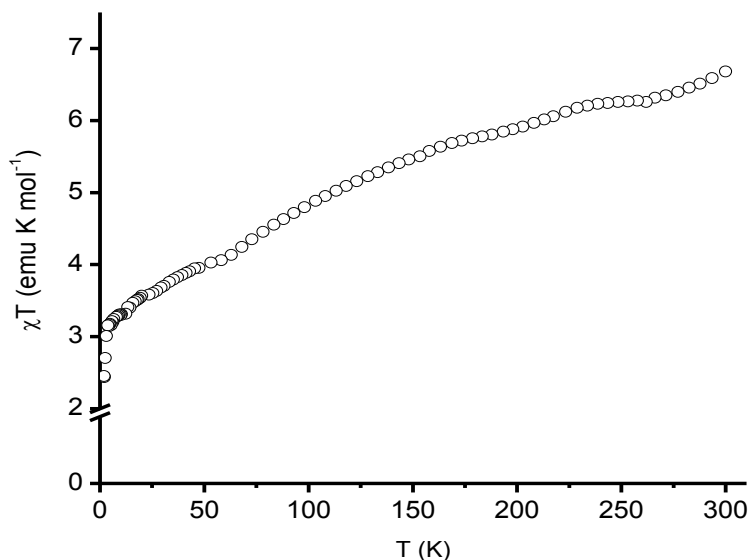


Figura S30: Datos experimentales de producto de la susceptibilidad por la temperatura, $\chi T(T)$, para (6).

Para **(6)**, se realizaron medidas de magnetización a campo variable entre 0 a 50 kOe a 2 K. A 50 kOe el valor de $M/N\beta$ tiende a 3,5 electrones. No se puede decir a que valor debería de llegar al saturar este sistema ya que no se sabe con exactitud cómo se distribuyen los centros de Fe^{III} y Cr^{III} en la red cristalina. Ver Figura S31.

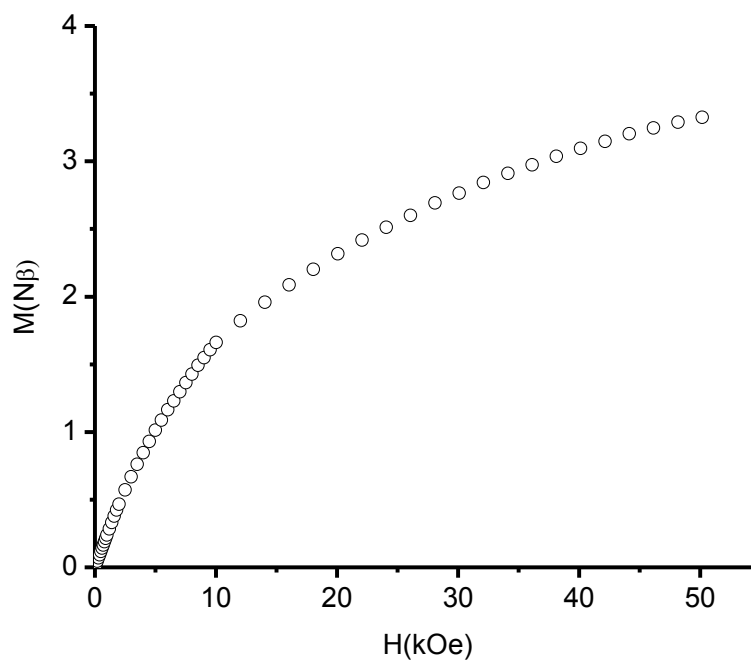


Figura S31: Medidas de magnetización DC a campo variable a 2 K para **(6)**.