



**UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE CIENCIA DE LOS MATERIALES**

**PROPIEDADES FÍSICAS DE MATERIALES HÍBRIDOS ORGANO-
INORGÁNICOS BASADOS EN REDES DE FOSFATO FUNCIONALIZADOS
CON COMPLEJOS DE METALES DE LA PRIMERA SERIE DE TRANSICIÓN**

**TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA
MENCIÓN CIENCIA DE LOS MATERIALES**

MARIANELA SALDÍAS PÉREZ

PROFESOR GUÍA:

Dr. EVGENIA SPODINE SPIRIDONOVA

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:

DR. VÍCTOR FUENZALIDA ESCOBAR

DR. VÍCTOR MANRÍQUEZ CASTRO

DR. JUAN COSTAMAGNA MARTRA

DR. JULIANO CASAGRANDE DENARDIN

SANTIAGO DE CHILE

ENERO 2013

Resumen

En este trabajo de tesis se presenta la síntesis, estudio estructural y magnético de materiales basados en redes inorgánicas de fosfato de oxovanadio: (V^VPO), ($V^{IV}PO$), ($V^{III}PO$) y oxovanadio (V^VO), funcionalizadas con metales de la primera serie de transición: Cu^{II} ($3d^9$), Fe^{III} ($3d^5$) y Mn^{II} ($3d^5$).

El método de síntesis hidrotermal permitió aislar ocho materiales, los cuales exhiben diferente dimensión estructural: $[\{ Mn(fen)_2 \} (VO_3)_2]_n$ (**1**) (**1D**), $[\{ Mn(bipy)(VO_3)_2 \} \{ VO_2(bipy) \} (VO_3)(V_2O_6)]_n$ (**2**) (**1D**), $[V_4O_{10}(fen)_2]_n$ (**3**) (**1D**), (materiales VO), $[Cu(bipy)(VO_2)(PO_4)]_n$ (**4**) (**1D**), $[Cu(fen)(VO_2)(H_2PO_4)(HPO_4)]_n$ (**5a**) (**1D**), $[\{ Cu(fen) \}_2 (VO)_3 (PO_4)_2 (HPO_4)_2] \cdot 2H_2O$ (**5b**) (**2D**), $[\{ Cu(fen) \}_2 (VO_4)(H_2PO_4)_2 (PO_4)(H_2O)_2]_n$ (**6**) (**1D**), $K_3[Fe_{3.26}V_{0.74}(OH)O(PO_4)_4(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ (**7**) (**3D**) y $[(VO)_3(\mu-PO_4)_2(bipy)(\mu-OH_2)] \cdot 1/3 H_2O$ (**8**) (**1D**), (materiales VPO).

El estudio de las propiedades magnéticas de los materiales híbridos (**1**), (**2**), (**4**), (**5b**), (**6**) y (**8**) se realizó en base a las mediciones de magnetización en función de la temperatura. Los ajustes de los datos de susceptibilidad magnética experimentales, utilizando modelos analíticos y método de diagonalización matricial, permitieron obtener las constantes de acoplamiento magnético, J , para cada sistema.

Para los compuestos (**1**) y (**2**) se observa un comportamiento antiferromagnético débil ($J < 1 \text{ cm}^{-1}$), el cual se debe principalmente al número de átomos puente entre los centros paramagnéticos de Mn^{II} . Los compuestos (**4**) y (**6**) también presentan comportamiento antiferromagnético débil. Para (**4**) la constante de acoplamiento indica una interacción magnética más intensa que para el caso de (**6**), favorecida por factores geométricos, específicamente, por la disposición $Cu_{ec}-Cu_{ec}$. Para los sistemas (**5b**) y (**8**) las constantes J también reflejan la naturaleza antiferromagnética presente en ambos casos, siendo este fenómeno debido a la presencia de dos especies paramagnéticas, Cu^{II} y V^{IV} . En (**5b**), los valores de J más negativos indican que los caminos más favorecidos para el acoplamiento magnético se producen entre centros de igual naturaleza (Cu-Cu y V-V). En (**8**) el valor de $J > 100 \text{ cm}^{-1}$ también indica que la intensidad del acoplamiento magnético entre la dupla $V_{ec}-V_{ec}$ está favorecido por la simetría orbital.

En resumen, se logró relacionar factores geométricos con los fenómenos magnéticos cooperativos observados.

Agradecimientos

El presente trabajo de investigación fue realizado con el apoyo de becas y financiamiento de proyectos de investigación:

- ❖ Beca para Estudios de Doctorado en Chile CONICYT N° 21050162
- ❖ Beca de Apoyo a la Realización de Tesis Doctoral CONICYT N° AT-24100001
- ❖ Beca para pasantías cortas al extranjero. Programa de Movilidad Doctoral. Servicio de cooperación y de acción cultural de la Embajada de Francia en Santiago.
- ❖ Proyecto de Colaboración Internacional Chile/Francia ECOS-CONICYT C08E02.
- ❖ Programa de colaboración LIA-MIF CNRS 836
- ❖ Programa de Financiamiento Basal FB0807. CEDENNA
- ❖ Proyecto FONDECYT 1080318
- ❖ Proyecto FONDECYT 1080316

ÍNDICE DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Revisión Bibliográfica.....	2
1.1.1. Modificación de la red inorgánica.....	2
1.1.2. Características de los compuestos inorgánicos basados en redes fosfato.....	3
1.1.3. Interacción magnética.....	5
1.1.3.a Modelos analíticos para sistemas que presentan iones con $S = \frac{1}{2}$	7
1.1.3.b Modelos analíticos para sistemas que presentan iones con $S = \frac{5}{2}$	9
1.1.4. Propiedades magnéticas: Susceptibilidad magnética molar en función de la temperatura.....	9
1.2. Características de los materiales híbridos organo-inorgánicos.....	10
1.2.1. Síntesis de los materiales organo-inorgánicos.....	11
1.2.2.a Materiales inorgánicos basados en unidades fosfato P-O y sus propiedades magnéticas.....	12
1.2.3. Materiales híbridos organo-inorgánicos basados en unidades fosfato P-O y sus propiedades magnéticas.....	17
1.2.4. Materiales organo-inorgánicos basados en unidades de fosfato de oxovanadio V-P-O y sus propiedades magnéticas.....	21
1.2.4. a Materiales organo-inorgánicos basados en la red inorgánica V^VPO	21
1.2.4. b Materiales organo-inorgánicos basados en la red inorgánica $V^{IV}PO$	27
1.2.5. Materiales organo-inorgánicos basados en unidades de oxovanadio V-O y sus propiedades magnéticas.....	31
2. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.....	34
2.1. Hipótesis.....	34
2.2. Objetivos.....	34
2.2.1. Objetivos generales.....	34
2.2.2. Objetivos específicos.....	34
3. MÉTODOS EXPERIMENTALES Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	36
3.1. Método de Síntesis.....	36
3.1.1. Aspectos Generales de Síntesis.....	36
3.1.2. Síntesis de los sistemas con base inorgánica oxovanadio VO.....	36
3.1.2.1. Síntesis del compuesto $[Mn(fen)_2(VO_3)_2]_n$ (1).....	36
3.1.2.2. Síntesis del compuesto $[\{ Mn(bipy)(VO_3)_2 \} \{ VO_2(bipy) \} (VO_3)(V_2O_6)]_n$ (2).....	37
3.1.3. Síntesis de los sistemas con base inorgánica fosfato de oxovanadio VPO.....	37
3.1.3.1. Síntesis del compuesto $[Cu(bipy)(VO_2)(PO_4)]_n$ (4).....	37
3.1.3.2. Síntesis del compuesto $[Cu(fen)(VO_2)(H_2PO_4)(HPO_4)]_n$ (5).....	38
3.1.3.3. Síntesis del compuesto $[\{ Cu(fen) \}_2 (VO_4)(H_2PO_4)_2 (PO_4)(H_2O)_2]_n$ (6).....	40
3.1.3.4. Síntesis del compuesto $K_3[Fe_{3,26}V_{0,74}(OH)O(PO_4)_4(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ (7).....	38
3.1.3.5. Síntesis del compuesto $[(VO)_3(\mu-PO_4)_2(bipy)(\mu-OH_2)] \cdot \frac{1}{3} H_2O$ (8).....	39
3.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	40
3.2.1. Espectroscopia infrarroja FT-IR.....	40
3.2.2. Análisis elemental y espectrometría de masas (ICP).....	40
3.2.3. Microscopía electrónica de barrido y análisis por energía dispersiva de rayos X (SEM-EDXS).....	40
3.2.4. Difracción de rayos-X de monocristal.....	41
3.2.5. Análisis termogravimétrico (TGA).....	41

3.2.6	Cálculo de estado de oxidación basado en suma de enlace valencia (BVS).....	41
3.2.7	Mediciones magnéticas.....	42
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	43
4.1.1	Caracterización estructural y térmica.....	43
4.1.1	Caracterización estructural de $[\text{Mn}(\text{fen})_2(\text{VO}_3)_2]_n$ (1).....	44
4.1.1.1	Caracterización termogravimétrica de $[\text{Mn}(\text{fen})_2(\text{VO}_3)_2]_n$ (1).....	44
4.1.2	Caracterización estructural de $\{\{\text{Mn}(\text{bipy})(\text{VO}_3)_2\}\{\text{VO}_2(\text{bipy})\}(\text{VO}_3)(\text{V}_2\text{O}_6)\}_n$ (2).....	45
4.1.2.1	Caracterización termogravimétrica de $[\{\text{Mn}(\text{bipy})(\text{VO}_3)_2\}\{\text{VO}_2(\text{bipy})\}(\text{VO}_3)(\text{V}_2\text{O}_6)]_n$ (2).....	46
4.1.3.	Caracterización estructural de $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{VO}_2)(\text{PO}_4)]_n$ (4).....	47
4.1.3.1	Caracterización termogravimétrica de $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{VO}_2)(\text{PO}_4)]_n$ (4).....	49
4.1.4.	Caracterización estructural de $[\text{Cu}(\text{fen})(\text{VO}_2)(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)]_n$ (5a).....	50
4.1.4.1	Caracterización termogravimétrica de $[\text{Cu}(\text{fen})(\text{VO}_2)(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)]_n$ (5a).....	51
4.1.5	Caracterización estructural de $[\{\text{Cu}(\text{fen})\}_2(\text{VO})_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5b).....	51
4.1.5.1	Caracterización termogravimétrica de $[\{\text{Cu}(\text{fen})\}_2(\text{VO})_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5b).....	53
4.1.6	Caracterización estructural de $[\{\text{Cu}(\text{fen})\}_2(\text{VO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (6).....	54
4.1.6.1	Caracterización termogravimétrica de $[\{\text{Cu}(\text{fen})\}_2(\text{VO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (6).....	56
4.1.7	Caracterización estructural de $\text{K}_3[\text{Fe}_{3,26}\text{V}_{0,74}(\text{OH})\text{O}(\text{PO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (7).....	57
4.1.7.1	Caracterización termogravimétrica de $\text{K}_3[\text{Fe}_{3,26}\text{V}_{0,74}(\text{OH})\text{O}(\text{PO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (6).....	60
4.2	Discusión de las síntesis de los materiales híbridos organo-inorgánicos.....	61
4.2.1	Materiales híbridos organo-inorgánicos basados en la red VO.....	61
4.2.2.	Síntesis de materiales híbridos con base inorgánica fosfato de oxovanadio VPO (V^{V}).....	65
4.2.3	Síntesis de materiales organo-inorgánicos con centros de V^{III} y V^{IV}	67
5	Caracterización magnética de los materiales híbridos organo-inorgánicos.....	71
5.1	Propiedades magnéticas de los materiales híbridos organo-inorgánico basados en la red VO.....	72
5.1.1	Ajuste de datos magnéticos experimentales de $[\{\text{Mn}(\text{fen})_2\}(\text{VO}_3)_2]_n$ (1).....	74
5.1.2	Ajuste de datos magnéticos experimentales de $[\{\text{Mn}(\text{bipy})(\text{VO}_3)_2\}\{\text{VO}_2(\text{bipy})\}(\text{VO}_3)(\text{V}_2\text{O}_6)]_n$ (2).....	77
5.2	Propiedades magnéticas de los materiales híbridos basados en redes oxovanadio VO.....	84
5.3	Propiedades magnéticas de los materiales híbridos organo-inorgánicos basados en la red VPO.....	82
5.3.1	Ajuste de datos magnéticos experimentales de $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{VO}_2)(\text{PO}_4)]_n$ (4).....	87
5.3.2	Ajuste de datos magnéticos experimentales de $[\{\text{Cu}(\text{fen})\}_2(\text{VO})_3(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5b).....	90
5.3.3	Ajuste de datos magnéticos experimentales de $[\{\text{Cu}(\text{fen})\}_2(\text{VO}_2)(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{PO}_4)]_n$ (6).....	94
5.3.4	Ajuste de datos magnéticos experimentales de $[(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_3(\mu_5\text{-PO}_4)_2(\text{bipy})(\mu\text{-OH}_2)] \cdot 1/3 \text{H}_2\text{O}$ (8).....	99
5.4	Discusión de las propiedades magnéticas de los materiales híbridos basados en redes fosfato de oxovanadio, $\text{V}^{\text{V}}\text{PO}$	101
5.5	Discusión de las propiedades magnéticas de los materiales híbridos basados en redes fosfato de oxovanadio (IV), $\text{V}^{\text{IV}}\text{PO}$	107

6.	CONCLUSIONES.....	111
7.	Referencias.....	114

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.	Resumen de los parámetros de interacción magnética del compuesto {K[(FeV)(PO ₄) ₂ (OH)(H ₂ O)]·H ₂ O} [60].....	16
Tabla 2.	Datos magnéticos para los compuestos (1), (2), (4), (5b), (6), (8).....	68
Tabla 1S.	Tabla de bandas características seleccionadas FT-IR para los materiales obtenidos.....	122
Tabla 2S.	Análisis elemental para los compuestos (1), (2), (4)-(8) por espectroscopía ICP y Análisis elemental, SEM-EDXS.....	123
Tabla 3S.	Parámetros cristalográficos y de refinamiento estructural para (1) y (2).....	124
Tabla 4S.	Distancias (Å) y ángulos (°) seleccionados para el compuesto (1).....	125
Tabla 5S.	Distancias (Å) y ángulos (°) seleccionados para el compuesto (2).....	126
Tabla 6S.	Parámetros cristalográficos y de refinación para los compuestos (4), (5a), (6).....	127
Tabla 7S.	Distancias (Å) y ángulos (°) seleccionados para el compuesto (4).....	128
Tabla 8S.	Distancias (Å) y ángulos (°) seleccionados para el compuesto (5a).....	129
Tabla 9S.	Distancias (Å) y ángulos (°) seleccionados para el compuesto (6).....	130
Tabla 10S.	Parámetros cristalográficos y de refinación para los compuestos (5b).....	131
Tabla 11S.	Distancias (Å) y ángulos (°) seleccionados para el compuesto (5b).....	132
Tabla 12S.	Parámetros cristalográficos y de refinación para los compuestos (7).....	133
Tabla 13S.	Distancias (Å) y ángulos (°) seleccionados para el compuesto (7).....	134
Tabla 14S.	Parámetros cristalográficos y de refinación para los compuestos (8).....	135
Tabla 15S.	Distancias (Å) y ángulos (°) seleccionados para el compuesto (8).....	136

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Representación esquemática de la evolución de la dimensión en materiales.....	2
Figura 2.	Representación poliédrica de tipos de conectividad entre los poliedros de Fe.....	4
Esquema 1.	Diagrama de niveles magnéticos para un sistema de $S = \frac{1}{2}$	6
Esquema 2.	Modelo de cadena regular para centros con $S = \frac{1}{2}$	7
Esquema 3.	Modelo de cadena alternada para centros con $S = \frac{1}{2}$	7
Figura 3.	Dependencia de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura.....	10
Figura 4a)	Vista de la fase $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ monoclinica. b) Fase $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
	ortorrómbica.....	13
Figura 4c)	Fase anhidra FePO_4 monoclinica. d) Fase anhidra FePO_4	
	ortorrómbica.....	13
Figura 5.	Vista poliédrica del cluster (izquierda). Representación del cluster tipo mariposa desde el punto de vista magnético (derecha).....	14
Figura 6.	Unidad básica de $\{\text{K}[(\text{FeV})(\text{PO}_4)_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}$; representación poliédrica laminar del compuesto.....	15
Figura 7.	$\chi(T)$ para $\{\text{K}[(\text{FeV})(\text{PO}_4)_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}$. $\chi^{-1}(T)$ en el inserto; se observa la extrapolación de los datos magnéticos para obtener la constante.....	15
Figura 8.	Dependencia $\chi^{-1}(T)$ para el compuesto $\{\text{K}[(\text{FeV})(\text{PO}_4)_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}$	16
Figura 9.	En $\{\text{K}[(\text{FeV})(\text{PO}_4)_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}$ las posiciones de los centros Fe, V no están definidas dentro de cluster.....	20
Figura 10.	Representación poliédrica de la cadena $[\text{Fe}(\text{fen})(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}]$	18
Figura 11.	Curva experimental $\chi(T)$ y $\chi^{-1}(T)$ para $[\text{Fe}(\text{fen})(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}]$	18
Figura 12.	Vista de las unidades A y B diméricas constituyentes de $[\{\text{Cu}(\text{fen})\}_2(\mu\text{-H}_2\text{PO}_4\text{-O, O})_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2][\{\text{Cu}(\text{fen})\}_2(\mu\text{-H}_2\text{PO}_4\text{-O, O})(\mu\text{-H}_2\text{PO}_4\text{-O})(\mu\text{-HPO}_4\text{-O})_2(\text{H}_2\text{O})_9]$	19
Figura 13.	Curvas $\chi(T)$ y $\chi^{-1}(T)$ del compuesto en estudio referencia [33].....	20
Figura 14.	a) Unidad tetranuclear de $[\{\text{Cu}(\text{bipy})\}_4\text{V}_4\text{O}_{11}(\text{PO}_4)_2]_{\infty} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (A). b) Unidad dimérica de $[\{\text{Cu}(\text{fen})\}_2(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{VO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (B) y c) Unidad tetranuclear de $[\{\text{Cu}(\text{fen})\}_2(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{PO}_3)(\text{V}_2\text{O}_5)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (C).....	22
Figura 15.	Curva $\chi^{-1}(T)$ y $\chi^{-1}(T)$ (inserto) de compuesto $[\text{Cu}(\text{bipy})\}_4\text{V}_4\text{O}_{11}(\text{PO}_4)_2]_{\infty} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (A).....	22
Esquema 4.	Unidad tetranuclear de ajuste para $[\text{Cu}(\text{bipy})\}_4\text{V}_4\text{O}_{11}(\text{PO}_4)_2]_{\infty} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (A).....	23
Figura 16.	Comparación de la curva $\chi^{-1}(T)$ experimental y obtenida por cálculos DFT utilizando un modelo romboédrico para $[\{\text{Cu}(\text{bipy})\}_4\text{V}_4\text{O}_{11}(\text{PO}_4)_2]_{\infty} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (A).....	23
Esquema 5.	Unidad tetranuclear de ajuste con interacción diagonal.....	24
Esquema 6.	Dímero de Cu^{II} enlazados por puentes 1,1-oxo-vanadio.....	24
Figura 17.	Dos vistas de $\text{Cu}^{\text{II}} \cdots \text{Cu}^{\text{II}}$ en la estructura $[\{\text{Cu}(\text{fen})\}_2(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{PO}_3)(\text{V}_2\text{O}_5)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (C).....	25
Figura 18.	Dependencia de χ^{-1} y $\chi^{-1}(T)$ en función de la temperatura para $[\{\text{Cu}(\text{fen})\}_2(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{PO}_3)(\text{V}_2\text{O}_5)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (C).....	25
Figura 19.	Caminos de intercambio considerados para el cálculo de J utilizando la expresión 5.....	26
Figura 20.	Representación del sistema tubular $[(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_3(\mu_5\text{-PO}_4)_2(\text{bipy})(\mu\text{-OH}_2)] \cdot \frac{1}{3} \text{H}_2\text{O}$	28
Figura 21.	Tipo de puentes enlazando centros de V^{IV}	28
Figura 22.	Representación poliédrica del compuesto $[\{\text{Cu}_2(\text{bisterpy})\} \text{V}_3\text{O}_5(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)]$	29

Figura 23.	Dependencia de la susceptibilidad magnética χ , momento magnético μ e inverso de la susceptibilidad χ^{-1} en función de la temperatura para $[\{\text{Cu}_2(\text{bisterpy})\}\text{V}_3\text{O}_5(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)]$	29
Figura 24.	Puentes de unión entre centros de Cu^{II} y V^{IV} en $[\{\text{Cu}_2(\text{bisterpy})\}\text{V}_3\text{O}_5(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)]$	30
Figura 25.	Estructura molecular de $[\text{Mn}(\text{bipy})_2]_2\text{V}_4\text{O}_{12}$	31
Figura 26.	$\chi(T)$ y $\chi T(T)$ para $[\text{Mn}(\text{bipy})_2]_2\text{V}_4\text{O}_{12}$	32
Figura 27.	Estructura tipo cadena de $[\text{Mn}(\text{fen})_2(\text{VO}_3)_2]_n$ (1) expandiéndose en el eje b	43
Figura 28.	Curva termogavimétrica compuesto (1).....	44
Figura 29.	Estructura tipo cadena de $[\{\text{Mn}(\text{bipy})(\text{VO}_3)_2\}\{\text{VO}_2(\text{bipy})\}(\text{VO}_3)(\text{V}_2\text{O}_6)]_n$ (2).....	45
Figura 30.	Termograma del compuesto (2).....	47
Figura 31a.	Estructura extendida tipo cadena de $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{VO}_2)(\text{PO}_4)]_n$ (4).....	48
Figura 31b.	Interacción π - π stacking intracadena entre anillos de ligandos bipy en $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{VO}_2)(\text{PO}_4)]_n$ (4).....	48
Figura 32.	Termograma del compuesto (4).....	49
Figura 33.	Estructura extendida tipo cadena de $[\text{Cu}(\text{fen})(\text{VO}_2)(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)]_\infty$ (5a).....	50
Figura 34.	a) Estructura bidimensional $[\{\text{Cu}(\text{fen})_2(\text{VO})_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5b).....	51
Figura 34.	b) Unidad básica de la estructura laminar de $[\{\text{Cu}(\text{fen})_2(\text{VO})_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5b).....	52
Figura 35.	Termograma del compuesto (5b).....	54
Figura 36.	a) Esfera de coordinación de geometría octaédrica para el átomo de V.....	55
Figura 36.	b) Estructura de $[\{\text{Cu}(\text{fen})_2(\text{VO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (6).....	55
Figura 37.	Termograma del compuesto (6).....	56
Figura 38.	Estructura tridimensional de $\text{K}_3[\text{Fe}_{3,26}\text{V}_{0,74}(\text{OH})\text{O}(\text{PO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (7).....	58
Figura 39.	Unidad asimétrica de $\text{K}_3[\text{Fe}_{3,26}\text{V}_{0,74}(\text{OH})\text{O}(\text{PO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	59
Figura 40.	Cluster M_4O_2 ; Esquema poliédrico del cluster.....	60
Figura 41.	Estructura molecular de $[\{\text{Mn}(\text{fen})_2\}_2\text{V}_4\text{O}_{12}] \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$	61
Figura 42.	Vista de la estructura tipo cadena de $[\text{V}_4\text{O}_{10}(\text{fen})_2]_n$	61
Figura 43.	Vista del compuesto $[\{\text{Mn}(\text{bipy})\}(\text{VO}_3)_2](\text{H}_2\text{O})_{1,16}$ (a). Vista del compuesto $[\{\text{Mn}(\text{bipy})_{0,5}\}(\text{VO}_3)_2](\text{H}_2\text{O})_{0,62}$ (b).....	63
Figura 44.	Diagrama de distribución (arriba), y predominancia de las especies de fosfato (abajo).....	64
Figura 45.	Estructura unidimensional de $[\text{Cu}(\text{fen})(\text{VO}_2)(\text{PO}_4)]_n$	66
Figura 46.	Estructura laminar de $[\{\text{Cu}(\text{fen})_2(\text{VO}_2)_3(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})\}]$	66
Figura 47.	Representación poliédrica del sistema laminar publicada por Finn y Zubieta [2].....	68
Figura 48.	Dependencia de $\chi(T)$ a 1KOe para los compuestos (1) y (2).....	73
Figura 49.	Curvas experimentales $\chi T(T)$ y $\chi^{-1}(T)$ para los compuestos (1) y (2).....	73
Figura 50.	Línea color verde indica la distancia entre los centros de Mn^{II} interactuantes en $[\{\text{Mn}(\text{fen})_2\}(\text{VO}_3)_2]_n$ (1).....	75
Figura 51.	Ajuste sobre los datos experimentales $\chi T(T)$ para $[\text{Mn}(\text{fen})_2(\text{VO}_3)_2]_n$ (1).....	76
Figura 52.	Línea color verde indica los cuatro centros de Mn^{II} interactuantes para la estructura (2).....	77
Figura 53.	Línea color negro indica el camino de intercambio magnético intradimérico para Mn^{II} , definido para (2).....	78
Figura 54.	Ajuste utilizando la ecuación (9) para $[\{\text{Mn}(\text{bipy})(\text{VO}_3)_2\}\{\text{VO}_2(\text{bipy})\}(\text{VO}_3)(\text{V}_2\text{O}_6)]_n$ (2).....	78

Figura 55. Unidad básica del compuesto molecular $[\{\text{Mn}(\text{bipy})_2\}_2(\text{V}_4\text{O}_{12})]$	79
Esquema 7. Modelo tetranuclear de Mn^{II} para el ajuste de $[\{\text{Mn}(\text{bipy})(\text{VO}_3)_2\}\{\text{VO}_2(\text{bipy})\}(\text{VO}_3)(\text{V}_2\text{O}_6)]_n(2)$	80
Esquema 8. Modelo tetranuclear de Mn^{II} considerando caminos de superintercambio diagonal.....	81
Figura 56. Ajuste utilizando cálculo matricial MAGPROP en código DAVE sobre curva $\chi T(T)$ para $[\{\text{Mn}(\text{bipy})(\text{VO}_3)_2\}\{\text{VO}_2(\text{bipy})\}(\text{VO}_3)(\text{V}_2\text{O}_6)]_n(2)$	81
Figura 57. Dependencia de $\chi(T)$ a 1KOe para los compuestos (4), (5b), (6) y (8).....	83
Figura 58. Curvas de la dependencia $\chi T(T)$ y $\chi^{-1}(T)$. a y b) para (4), c y d) para (5b).....	84
Figura 59. Curvas de la dependencia $\chi T(T)$ y $\chi^{-1}(T)$. e y f) para (6), g y h) para (8).....	85
Figura 60. Posibles caminos de intercambio magnético entre centros de Cu^{II} en (4).....	87
Figura 61. Camino de intercambio magnético intradimérico definido por el puente 1,3- PO_4 para (4).....	88
Figura 62. Ajuste de los datos magnéticos de $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{VO}_2)(\text{PO}_4)]_n(4)$	89
Figura 63. Diversas conectividades entre centros de Cu^{II} y V^{IV} presentes en la estructura (5b).....	90
Figura 64. Unidad tetranuclear formada por centros de Cu^{II} y V^{IV} presentes en la estructura (5b).....	91
Esquema 9. Modelo tetranuclear con $S = \frac{1}{2}$ con contribución de un centro desacoplado.....	92
Figura 65. Ajuste de los datos magnéticos de $[\{\text{Cu}(\text{fen})\}_2(\text{VO})_3(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}(5b)$	93
Esquema 10. Ángulo de distorsión del puente.....	94
Figura 66. Posibles caminos de intercambio magnético entre centros de Cu^{II} en (6).....	95
Figura 67. Camino de intercambio magnético intradimérico definido para (6).....	95
Figura 68. Ajuste de los datos magnéticos de (5) utilizando la ecuación (4).....	96
Figura 69. Caminos de intercambio magnético entre los centros de Cu^{II} para (5).....	97
Figura 70. Ajuste utilizando la expresión analítica de una cadena alternada para (6) (con $0 < \alpha < 0,4$).....	98
Figura 71. Entorno de coordinación de los centros de V^{IV} y estructura de $[(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_3(\mu_5\text{-PO}_4)_2(\text{bipy})(\mu\text{-OH}_2)] \cdot \frac{1}{3} \text{H}_2\text{O}(8)$	99
Figura 72. χT en función de la temperatura para $[(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_3(\mu_5\text{-PO}_4)_2(\text{bipy})(\mu\text{-OH}_2)] \cdot \frac{1}{3} \text{H}_2\text{O}$	100
Figura 73. Estructura informada por Moreno y colaboradores.....	102
Esquema 11. Ángulo diedro de un sistema dinuclear de Cu^{II}	103
Figura 74. Estructura unidimensional de $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\mu, \eta^2\text{-HPO}_4)(\mu, \eta^1\text{-H}_2\text{PO}_4)(\mu, \eta^2\text{-H}_2\text{PO}_4)]_n$ [59].....	105
Figura 75. Unidad dimérica constituyente del compuesto (4).....	105
Figura 76. Unidad básica de la estructura unidimensional $[\{\text{Cu}(\text{bipy})\}_4(\text{V}_4\text{O}_9)(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$	106
Figura 77. Unidad básica del compuesto (6).....	106
Figura 78. Estructura laminar de $[\{\text{Cu}(\text{bipy})\}_2(\text{VO})_3(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	107
Figura 79. Ajuste de los datos magnéticos de $[\{\text{Cu}(\text{bipy})\}_2(\text{VO})_3(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	108
Esquema 12. Modelo tetranuclear de $S = \frac{1}{2}$ considerando interacción magnética diagonal.....	108
Esquema 13. Modelo tetranuclear de $S = \frac{1}{2}$ con contribución de un ión desacoplado.....	109
Figura 80. En azul: datos magnéticos experimentales y en rojo, ajuste utilizado en la referencia [13].....	110

ÍNDICE FIGURAS ANEXO

Figura 1S. Espectro EDXS para el compuesto (1).....	137
Figura 2S. Espectro EDXS para el compuesto (2)	137
Figura 3S. Espectro EDXS para el compuesto (4)	138
Figura 4S. Espectro EDXS para el compuesto (5a)	138
Figura 5S. Espectro EDXS para el compuesto (5b)	139
Figura 6S. Espectro EDXS para el compuesto (6)	139
Figura 7S. Espectro EDXS para el compuesto (7)	140
Figura 8S. Espectro EDXS para el compuesto (8)	140
Figura 9S. Espectro EPR de polvo para el compuesto (4)	141
Figura 10S. Espectro EPR de polvo para el compuesto (6)	141
Figura 11S. Mecanismo de oxolación en los procesos de nucleación de sistemas fosfatos de oxovanadio.....	142
Figura 12S. Mecanismo de condensación de sistemas fosfato de oxovanadio.....	142

Introducción

Los materiales magnéticos juegan un papel relevante en nuestra vida diaria. Dependiendo del tipo de comportamiento que estos exhiban se pueden encontrar variadas aplicaciones, las que incluyen: rodamientos antifricción, dispositivos médicos, separadores magnéticos, altavoces, micrófonos, sensores, dispositivos de almacenamiento de datos, motores y generadores [1].

Por este motivo, existe un gran desarrollo en las últimas décadas de las aplicaciones de materiales magnéticos. La creciente demanda de nuevos materiales magnéticos, dirigidos especialmente hacia el almacenamiento de información y la nanociencia [2,3], se basa en la gran viabilidad comercial de estos materiales.

A fin de diseñar materiales con propiedades magnéticas macroscópicas de interés tecnológico, es necesario el entendimiento de cómo surge el magnetismo desde las unidades constitutivas. Aunque muchos de los principios generales del comportamiento magnético están bien establecidos, aún no se ha logrado una plena comprensión de los fenómenos a nivel de los materiales híbridos nanoestructurados [4].

Las redes inorgánicas de fosfato son altamente atractivas en la búsqueda de nuevos materiales, debido a su estabilidad estructural y diversas conectividades. Un ejemplo de ello es la utilización de LiFePO_4 como electrodo positivo para baterías de litio, por su capacidad de operación a varios ciclos de trabajo, ligereza de sus componentes y resistencia a la descarga [5]. Sin embargo, la rápida degradación y la sensibilidad a altas temperaturas requieren de la inclusión de dispositivos adicionales para utilizarse como producto de consumo, lo cual ha llevado a una intensa investigación en los derivados de los fosfatos de hierro. En este sentido, las modificaciones a esta red inorgánica a través de la funcionalización con moléculas orgánicas y/o centros metálicos secundarios, lleva a la continua investigación en búsqueda de las potenciales aplicaciones en el área almacenamiento y producción energética [6-9].

1.1 Revisión bibliográfica.

1.1.1 Modificación de la red inorgánica.

Los fragmentos inorgánicos pueden dar lugar a precursores o “building blocks” para construir sistemas híbridos organo-inorgánicos. Así, estos bloques básicos estructurales al modificarse con cationes de metales transición, compuestos de coordinación y compuestos orgánicos como se mencionó anteriormente, les confiere flexibilidad, diversidad estructural, control geométrico al material sintetizado y como consecuencia, nuevas propiedades físicas y químicas [10].

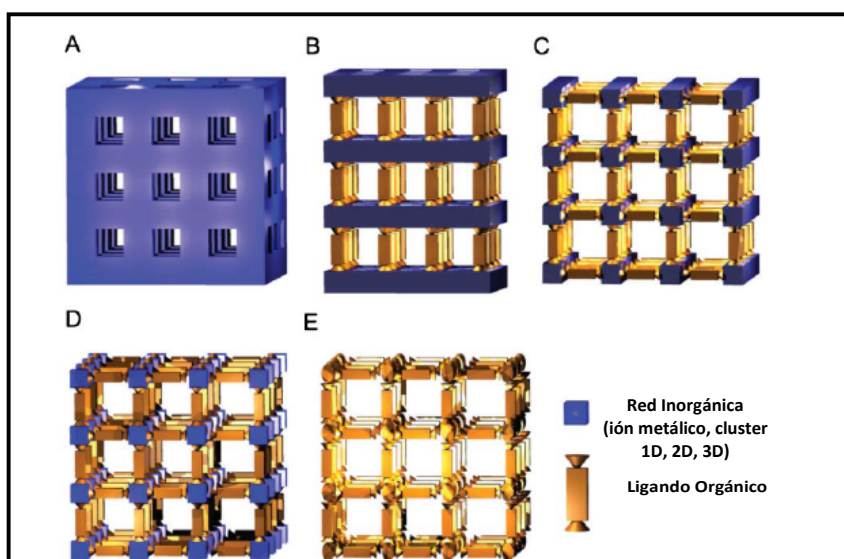


Figura 1. Representación esquemática de la evolución de la dimensión en materiales con base inorgánica de redes abiertas. A) Compuesto inorgánico 3D; B) Material híbrido organo-inorgánico 2D con base inorgánica, enlazada a ligandos orgánicos. C) Material híbrido organo-inorgánicos 1D basado en cadenas inorgánicas enlazadas a entidades orgánicas. D) Polímeros de coordinación basados en especies 0D unidas por ligandos orgánicos. E) Material puramente orgánico.

El rol de las moléculas orgánicas en la modificación de estructuras inorgánicas ha sido estudiado extensamente, enfocado en la obtención de nuevos compuestos híbridos organo-

inorgánicos. Dependiendo de la estructura, carga y presencia de sitios heterometálicos, las moléculas orgánicas pueden actuar como:

a) compensador de carga y/o director estructural; b) como ligando al centro del metal secundario, formando un complejo catiónico y c) como un ligando enlazado covalentemente directo a la matriz inorgánica, como un grupo terminal o como pilar [11]. Como consecuencia, los sistemas organo-inorgánicos poseen características electrónicas y estructurales particulares, correspondientes a la naturaleza de los metales de transición y moléculas orgánicas presentes.

Dependiendo de la interconectividad entre las unidades básicas, ya sea a través de enlaces covalentes o de interacciones electrostáticas, existen entidades del tipo molecular 0D, o estructuras extendidas de tipo cadena 1D, laminar 2D, y redes en tres dimensiones 3D [12-15].

1.1.2 Características de los compuestos inorgánicos basados en redes fosfato

Desde hace más de cuatro décadas, existe un trabajo progresivo en base a compuestos sintéticos del tipo aluminofosfatos e investigación en calcoxenita natural $\text{Fe}^{\text{III}}_{24}\text{AlO}_6(\text{PO}_4)_{17}(\text{OH})_{12}\cdot 75\text{H}_2\text{O}$, lo cual ha demandado un gran esfuerzo científico con el fin de sintetizar y caracterizar fosfatos con estructuras abiertas. [16,17]. Los fosfatos de estructura abierta presentan características estructurales similares a materiales como las zeolitas, conocidas por su amplia aplicación en la industria por sus propiedades catalíticas, de intercambio iónico, separación, y remoción de contaminantes [18]. Adicionalmente, la incorporación de iones paramagnéticos de metales de transición permitió los primeros trabajos donde se informan las propiedades magnéticas en materiales de estructura abierta. Como ejemplo se puede mencionar el ordenamiento ferromagnético débil, cercano a los 5 K, exhibido por dos estructuras de fosfato de oxovanadio $[(\text{VO})_3(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2-(\text{PO}_4)_2]\cdot \text{C}_3\text{N}_2\text{H}_{12}$ y $\text{K}_4[\text{V}_{10}\text{O}_{10}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4(\text{PO}_4)_7]\cdot \text{CNH}_5\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [19, 20].

Entre las estructuras basadas en fosfatos, los fosfatos de hierro son particularmente atractivos por sus diversos diseños estructurales y por su topología, además de las variaciones de las propiedades magnéticas relacionadas con el tipo de conectividades entre los poliedros de Fe y los de fosfato.

Un factor importante es el hecho de que la mayoría de las estructuras basadas en fosfato de Fe son obtenidas por síntesis hidrotermal entre los 110-180°C, en medio ácido y utilizando

diferentes fuentes de Fe y solventes. Dependiendo del tipo de reacción utilizada, se ha podido aislar una gran variedad de materiales compuestos por enlaces tipo Fe-F-Fe, Fe-O-Fe y Fe-O-P-O-Fe [21]. Aunque los puentes no influyen mayormente en la topología final de estas estructuras, desde el punto de vista magnético son de crucial importancia, donde una fuerte interacción entre centros de Fe^{III} se produce a través de los puentes flúor u oxígeno, mientras la interacción magnética más débil ocurre a través del puente fosfato [21].

Para iones Fe^{III} con ángulos puente Fe-X-Fe entre los $90\text{-}180^\circ$, (donde X es O, F, Cl) se ha predicho un superintercambio de carácter antiferromagnético. Sin embargo, en presencia de valencia mixta $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$, los cationes enlazados entre sí con un ángulo puente cercano a los 180° presentan un intercambio magnético que es principalmente antiferromagnético; sin embargo, para un ángulo cercano a 90° se observan interacciones ferromagnéticas [22].

Maspoch y colaboradores [21] clasificaron los fosfatos de hierro de acuerdo a los grupos precursores o “building blocks” que se encuentran dentro de la red cristalina, como : 1) Unidades de octaedros de Fe aislados; 2) Clusters conectados Fe-X-Fe; 3) Cadenas conectadas Fe-X-Fe y 4) Láminas conectadas Fe-X-Fe.

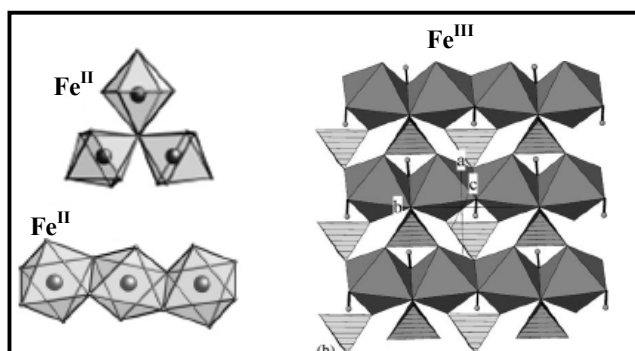


Figura 2. Representación poliédrica de tipos de conectividad entre los poliedros de Fe.

La mayoría de estos compuestos presentan comportamiento antiferromagnético de distintas intensidades, dependiendo de cuánto la conectividad entre los centros metálicos favorece el solapamiento de los orbitales magnéticos [23,24].

1.1.3. Interacción magnética

Todos los materiales que poseen metales de transición con una configuración electrónica 3d incompleta presentan un momento magnético asociado al número de electrones no apareados de cada centro. Así, los orbitales atómicos parcialmente ocupados darán lugar a los orbitales magnéticos del material, los que pueden solaparse con los de un átomo vecino directamente (intercambio directo), ó a través de un átomo o molécula puente (super intercambio). Esta interacción magnética se produce a través del sólido, generando una respuesta magnética cooperativa específica.

Se ha demostrado la existencia de intercambio magnético entre centros paramagnéticos que se encuentran a distancias mayores a los 3 Å, el cual se produce a través de la intervención de puentes diamagnéticos que no presentan electrones desapareados [13, 14, 17, 25-27]. Dicha interacción se denomina *superintercambio magnético*, y genera fenómenos cooperativos como el antiferromagnetismo y ferromagnetismo. La interacción antiferromagnética se origina por el alineamiento antiparalelo de los momentos magnéticos de spin de cada centro paramagnético, mientras que el ordenamiento ferromagnético se genera por el alineamiento paralelo de los mismos. Estos ordenamientos magnéticos comprometen toda la estructura cristalina, llevando a una respuesta magnética global del sólido. Ambos fenómenos siguen la Ley de Curie-Weiss (1) la cual relaciona la susceptibilidad magnética con la temperatura en forma lineal, por sobre la temperatura de ordenamiento. La constante de Weiss θ toma valores negativos en el caso antiferromagnético, y positivo en el caso ferromagnético.

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (1)$$

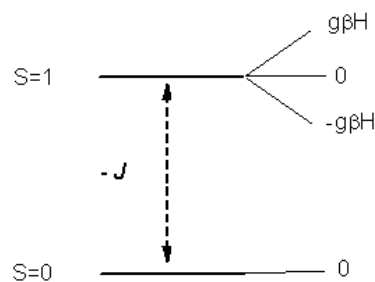
$$C = \frac{N\beta^2\mu_e^2}{3kT} \quad (2)$$

Donde:

C: constante de Curie, θ : constante de Weiss, N: constante de Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23}$),
 β : magnéton de Bohr ($9,273 \cdot 10^{-21}$ erg/G), k: constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-16}$ erg/K
($1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K))
T: temperatura en K, μ_e : momento magnético efectivo en magnetones de Bohr (μ_B).

Los puentes fosfato tienen átomos de P^V , y son puentes diamagnéticos los cuales participan en la transmisión del fenómeno magnético, fenómeno que ha sido estudiado en trabajos experimentales y teóricos [13,14, 23-27]

En los materiales híbridos organo-inorgánicos el fenómeno cooperativo más común es la interacción *antiferromagnética*, y es originada por la interacción antiparalela entre los momentos magnéticos de los centros vecinos. (Esquema 1)



Esquema 1

1. 1. 3. a. Modelos analíticos para sistemas que presentan iones con $S = \frac{1}{2}$

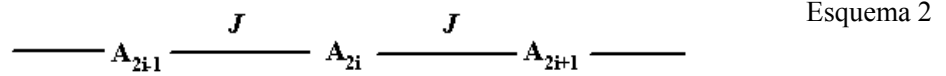
i) El caso más simple es el sistema dinuclear con dos centros A y B con spin $S_A = S_B = \frac{1}{2}$, donde el estado base $S=0$ (singlete) con un valor de J negativo indica interacción antiferromagnética. J es la constante de acoplamiento magnético, la cual refleja la diferencia de energía entre el estado singlete y triplete. El Hamiltoniano de espín isotrópico de Heisenberg, Dirac y van Vleck (HDVV) [28] para dos centros interactuantes A y B se define como:

$$\hat{H} = -J\hat{S}_A \cdot \hat{S}_B \tag{3}$$

Luego, la expresión de susceptibilidad magnética asociada a un sistema dinuclear con $S = \frac{1}{2}$ en términos de J , desarrollada por Bleaney Bowers [28] es:

$$\chi = \frac{2Ng^2\beta^2}{kT} \cdot \frac{e^{\frac{J}{kT}}}{1 + 3e^{\frac{J}{kT}}} \tag{4}$$

ii) Cuando la interacción magnética ocurre en sistemas con más de dos centros magnéticos interactuantes, y en un caso más particular, para una estructura de tipo unidimensional cuyos centros paramagnéticos se encuentran equidistantes a lo largo de la cadena (Esquema 2), la expresión del Hamiltoniano HDVV [28], válido para $S = \frac{1}{2}$, se adapta para incluir la interacción magnética isotrópica entre iones vecinos, como sigue:



$$\hat{H} = -J \sum_{i=1}^{n-1} \hat{S}_{A_i} \cdot \hat{S}_{A_{i+1}} \quad (5)$$

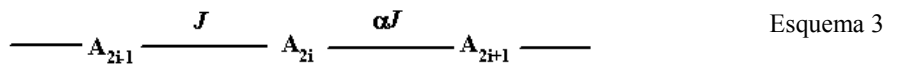
Siendo la expresión de la susceptibilidad magnética para una cadena regular con iones de $S = \frac{1}{2}$ en términos de J igual a:

$$\chi = \frac{Ng^2 \beta^2}{kT} \cdot \frac{A + Bx + Cx^2}{1 + Dx + Ex^2 + Fx^3} \quad x = \frac{|J|}{kT} \quad (6)$$

Donde:

$$A = 0,25; B = 0,074975; C = 0,075235; D = 0,9931; E = 0,1721135; F = 0,757825$$

iii) Cuando la interacción magnética ocurre en sistemas unidimensionales, presentando centros paramagnéticos distanciados de manera alternada a lo largo de la cadena (Esquema 3), la expresión del Hamiltoniano HDVV [28], válido para centros con $S = \frac{1}{2}$, se adapta para incluir la interacción isotrópica entre iones vecinos con el parámetro de alternancia α :



$$\hat{H} = -J \sum_{i=1}^{n/2} [\hat{S}_{A_{2i}} \cdot \hat{S}_{A_{2i-1}} + \alpha \hat{S}_{A_{2i}} \cdot \hat{S}_{A_{2i+1}}] \quad (7)$$

y la expresión de susceptibilidad para sistemas con acoplamiento magnético unidimensional alternado, válida para $S = \frac{1}{2}$ derivada de la expresión de Bonner y Fisher es [28] :

$$\chi = \frac{Ng^2\beta^2}{kT} \cdot \left(\frac{A + Bx + Cx^2}{1 + Dx + Ex^2 + Fx^3} \right) \quad x = \frac{|J|}{kT} \quad (8)$$

Con los parámetros en función de:

$$A = 0,25; B = -0,068475 + 0,13194\alpha$$

$$C = 0,0042563 - 0,03167\alpha + 0,12278\alpha^2 - 0,29943\alpha^3 + 0,21814\alpha^4; D = 0,035255 + 0,65210\alpha$$

$$E = -0,00089418 - 0,10209\alpha + 0,87155\alpha^2 - 0,18472\alpha^3$$

$$F = 0,045230 - 0,0081910\alpha + 0,83234\alpha^2 - 2,6181\alpha^3 + 1,92813\alpha^4$$

1.1.3. b. Modelos analíticos para sistemas que presentan iones con $S = 5/2$

i) El acoplamiento magnético para un sistema dinuclear con $S_A = S_B = 5/2$, descrito con el Hamiltoniano (3), se expresa a través de la ecuación para susceptibilidad magnética igual a [28]:

$$\chi = \frac{Ng^2\beta^2 S(S+1)}{kT} \cdot \frac{e^{\frac{J}{kT}} + 5e^{\frac{3J}{kT}} + 14e^{\frac{6J}{kT}} + 30e^{\frac{10J}{kT}} + 55e^{\frac{15J}{kT}}}{1 + 3e^{\frac{J}{kT}} + 5e^{\frac{3J}{kT}} + 7e^{\frac{6J}{kT}} + 9e^{\frac{10J}{kT}} + 11e^{\frac{15J}{kT}}} \quad (9)$$

ii) Cuando la interacción magnética se produce a través del sólido, involucrando el acoplamiento entre más de dos centros paramagnéticos con $S = 5/2$ equidistantes entre sí (Esquema 2), el Hamiltoniano isotrópico de la expresión (5) se escala para incluir la interacción de n iones vecinos, siendo la expresión correspondiente a la susceptibilidad magnética para una estructura tipo cadena regular con n centros de $S = 5/2$ [28]:

$$\chi = \frac{Ng^2\beta^2 S(S+1)}{3kT} \cdot \frac{1+u}{1-u} \quad u = \coth \left[\frac{JS(S+1)}{kT} \right] - \left[\frac{JS(S+1)}{kT} \right]^{-1} \quad (10)$$

Estos modelos analíticos que describen algunos casos de fenómenos de superintercambio magnético a través del sólido para centros con spines iguales se utilizan para entender más precisamente los fenómenos magnéticos locales, los que colectivamente se expresan en la respuesta global del material.

La validez de los ajustes magnéticos sobre los datos de susceptibilidad magnética experimental, utilizando las expresiones analíticas, se determina utilizando el factor de acuerdo:

$$R = \frac{\sum [(\chi_M T)_{exp} - (\chi_M T)_{calc}]^2}{\sum [(\chi_M T)_{exp}]^2} \quad (11)$$

1.1.4. Propiedades magnéticas: Susceptibilidad magnética molar en función de la temperatura

Las gráficas de susceptibilidad magnética, χ , expresada en emu mol^{-1} ($\text{emu mol}^{-1} = 4\pi \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ (S.I)), en función de la temperatura, T (K), entregan la información crucial para definir qué tipo de intercambio magnético existe dentro del material híbrido en estudio, así como la influencia de la temperatura frente al ordenamiento magnético en el sólido. Comúnmente se expresan en

La curva que entrega mayor información respecto de la transmisión del fenómeno magnético es la curva del producto de la susceptibilidad por la temperatura en función de T, $\chi T(T)$ (Figura 3a). Información relevante se puede obtener con el valor de χT a altas temperaturas (300 K), que permite inferir el momento magnético en la región donde los centros interactuantes se encuentran desacoplados por influencia de la temperatura. En el otro extremo a bajas temperaturas, el valor de χT entrega información sobre el estado magnético basal en la zona de ordenamiento magnético. Un parámetro directamente relacionado al producto χT es el valor del momento magnético efectivo que se puede calcular, a través de la siguiente expresión (12), [28]:

$$\mu_{ef} = 2,828 \sqrt{\frac{\chi T}{n}} \quad (12)$$

Por ejemplo, para un compuesto con comportamiento antiferromagnético débil, la curva del inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura $\chi^{-1}(T)$ (Figura 3b) permite obtener el

valor de la constante de Weiss por extrapolación de los datos χ^{-1} (T), con un valor negativo. El signo negativo de la constante θ indica que las interacciones magnéticas intermoleculares son de carácter antiferromagnéticas, y el signo positivo las ferromagnéticas. La figura 3a muestra la caída de los valores de χT a bajas temperaturas producto del ordenamiento antiferromagnético débil de la muestra.

$$y = \frac{1}{\chi} = \frac{(T - \theta)}{C} \quad (13)$$

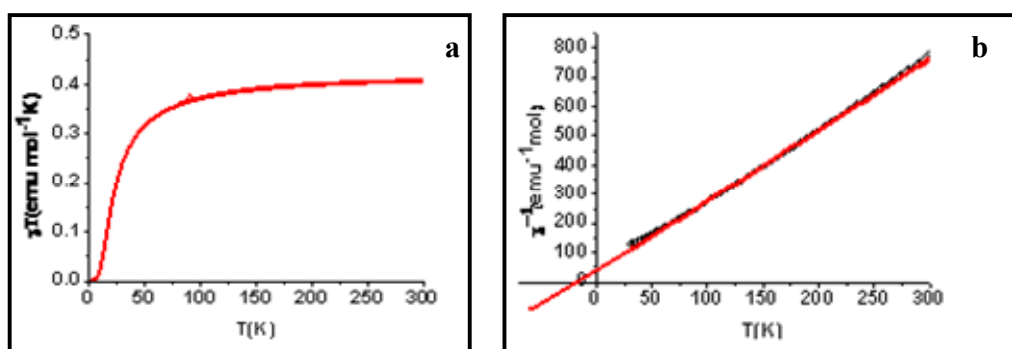


Figura 3. Dependencia de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura.

a) Curva $\chi T(T)$ y b) $\chi^{-1}(T)$.

1.2. Características de los materiales híbridos organo-inorgánicos

Gran parte de la investigación en magnetismo molecular sobre sistemas magnéticos ha sido basada en polímeros de coordinación y redes híbridas organo-inorgánicas [29,30]. Los materiales híbridos organo-inorgánicos basados en redes inorgánicas de fosfato y fosfato de oxovanadio han sido intensamente estudiados. Estas dos familias P-O y V-P-O, se caracterizan por encontrarse funcionalizadas con cationes de metales de transición, que poseen electrones no apareados, y/o con complejos de estos mismos, los cuales se pueden comunicar entre sí dentro de la red cristalina a través de los puentes inorgánicos u orgánicos diamagnéticos, los cuales transmiten el fenómeno magnético, dando así lugar al superintercambio magnético. La comprensión del fenómeno de acoplamiento magnético en los materiales derivados de P-O y V-P-O depende, por un lado, de las características estructurales del material, como por ejemplo tipo

de conectividad (monodentado, polidentado) de los grupos fosfato $\{PO_4\}$, en conjunto con la versatilidad estructural de las especies derivadas de oxovanadio $\{V_xO_y\}$ (V^V).

También se debe considerar que la diversa interconectividad entre los metales de transición y la dimensionalidad proporcionada, en gran medida por la red inorgánica, confiere propiedades fisicoquímicas de interés en el área de magnetismo y asimismo, en el área de la catálisis, electroquímica, magnetismo y nanociencia, entre otras.

Diversos estudios magnéticos de materiales híbridos funcionalizados con cationes de metales de transición, tales como el Cu^{II} y el Mn^{II} han sido informados en la literatura. [13-53].

Dependiendo de las características de cada material, es posible identificar desde el comportamiento del tipo Curie-Weiss hasta los fenómenos magnéticos cooperativos, como lo son el ferromagnetismo y antiferromagnetismo. En general, en casos de materiales funcionalizados con complejos de Cu^{II} , y enlazados estos a través de grupos $\{PO_4\}^{3-}$, $\{H_xPO_4\}^{n-}$, $\{V_xO_y\}^{n-}$ y/o $\{V_xPO_y\}$ se han identificado interacciones del tipo antiferromagnéticas, donde la temperatura de Curie varía según la especie, y cuyos momentos magnéticos a 300 K se encuentran cercanos al valor esperado para un sistema de $S = 1/2$, aislado magnéticamente ($\mu_B = 1,73$) [31-33]. Sin embargo, dependiendo de la naturaleza del puente inorgánico, del número de éstos, así como el tipo y disposición de los orbitales magnéticos que interactúan entre sí, es posible encontrar otras contribuciones magnéticas de menor intensidad, generando una interacción antiferromagnética global en el material, [34-35].

1.2.1 Síntesis de los materiales organo-inorgánicos

Una herramienta poderosa en la elaboración de los materiales organo-inorgánicos es la “Química Suave”, que contempla la síntesis a bajas temperaturas de reacción y presión autogenerada (*síntesis hidrotermal o solvotermal*). Comúnmente la reacción hidrotermal se realiza en un rango de temperaturas que van desde los 120-250 °C, generando presión autógena, con lo cual algunos aspectos fundamentales en la síntesis, como son las propiedades fisicoquímicas del solvente se modifican. Se ha evidenciado que bajo estas condiciones se logra la reducción de la viscosidad del agua, con lo que los procesos de difusión se ven favorecidos permitiendo la autoorganización de las especies químicas.

El incremento de la temperatura en este tipo de síntesis, tiende a generar fases condensadas de especies inorgánicas como los óxidos, lo que puede deberse al aumento de la presión autogenerada por el agua, como consecuencia del alza de temperatura.

En resumen, esta metodología de síntesis permite la obtención de una fase metaestable, que luego de sucesivas conversiones, forma un producto termodinámicamente estable con una nueva combinación de propiedades. Se ha informado la obtención de nuevos materiales organo-inorgánicos con la incorporación de algunos complejos de Cu^{II} [30-40], Mn^{II} [41-53], y en algunos casos complejos de Fe^{III} [54-56] dentro de redes de fosfato, oxovanadio y fosfovanadatos.

1.2.2 Materiales inorgánicos basados en unidades fosfato P-O v sus propiedades magnéticas

Los fosfatos de metales de transición son una clase de compuestos inorgánicos formados comúnmente por octaedros MO_6 , que comparten vértices y aristas con unidades tetraédricas $\{\text{PO}_4\}$. Desde el punto de vista magnético, particularmente los fosfatos de hierro han sido estudiados con detalle, y en numerosos casos presentan interacciones antiferromagnéticas, exhibiendo, además en algunos casos, frustración de spin [56,57].

Se han informado algunos trabajos donde se aborda el estudio estructural y magnético de sistemas basados en fosfatos de hierro (Fe^{III}) relacionando el empaquetamiento cristalino, definido por el entorno geométrico del metal de transición y del grupo fosfato, con la modificación del comportamiento magnético que exhiben. Como ejemplo de lo anterior se puede mencionar dos fases de fosfato de Fe^{III} anhidras, monoclinica y ortorrómbica de FePO_4 , sintetizadas por deshidratación hidrotérmica de su respectiva fase hidratada $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ monoclinica (Figura 4a); ortorrómbica (Figura 4b) [59]. La deshidratación da lugar a dos especies anhidras, que presentan esencialmente el mismo esqueleto Fe-P-O que sus correspondientes hidratos. Las estructuras monoclinica y ortorrómbica de $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ están construidas a partir de octaedros de Fe conectados por tetraedros $\{\text{PO}_4\}$, formando en ambos casos estructuras 3D (Figura 4a y 4b). La deshidratación lleva a la ruptura y pérdida de los enlaces Fe-O_w (H_2O), lo que transforma el entorno octaédrico de Fe^{III} presente en ambas fases hidratadas, a un entorno bipirámide trigonal en la fase anhidra monoclinica y a un entorno tetraédrico en la fase anhidra ortorrómbica (Figura 4c y 4d).

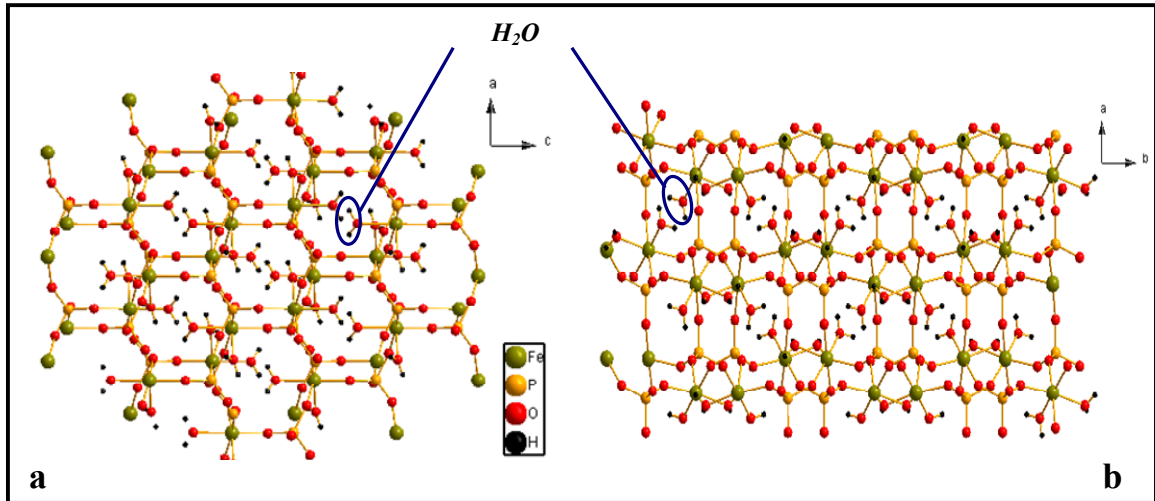


Figura 4. a) Vista de la fase $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ monoclinica. b) Fase $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ortorrómbica. Las moléculas de agua se encuentran coordinadas al átomo de Fe^{III} , hidrógenos en color negro.

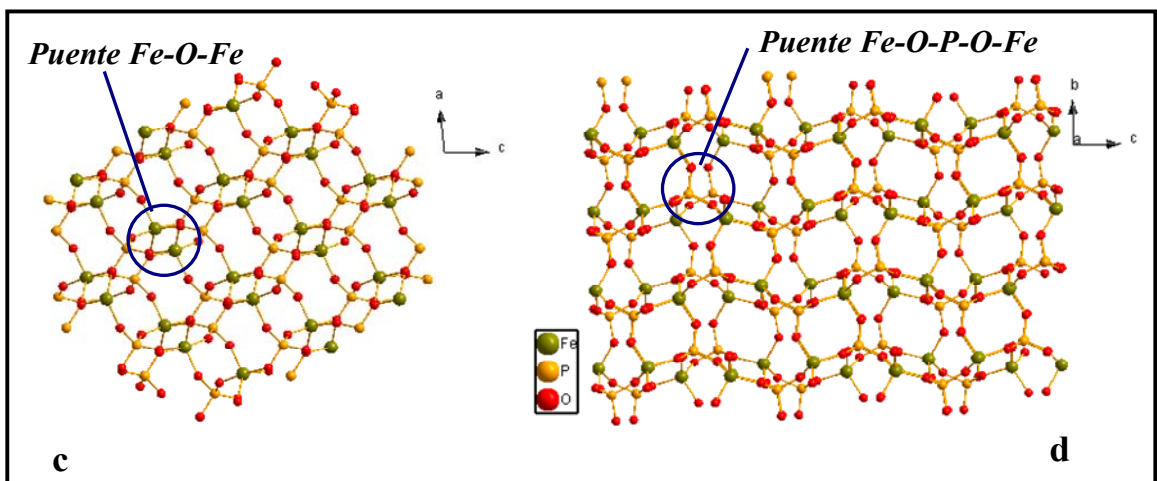


Figura 4. c) Fase anhidra FePO_4 monoclinica. d) Fase anhidra FePO_4 ortorrómbica

La susceptibilidad magnética a temperaturas superiores a los 200 K de las fases anhidras, permite calcular los valores de momento magnético efectivo para la fase monoclinica de $6,39 \mu_B$, y para la fase ortorrómbica de $6,30 \mu_B$. Estos valores de μ son más elevados, comparado con el momento magnético para centros magnéticamente aislados de Fe^{III} de alto spin d^5 ($5,91 \mu_B$). Esta diferencia es atribuida por los autores, para ambos sistemas, a interacciones ferromagnéticas por

sobre los 200 K. Utilizando el rango de temperaturas mayores a 200 K, se determinó por extrapolación, que para el sistema monoclinico la constante de Weiss, θ , es igual a -180 K, y para la fase ortorrómbica igual a -120 K. Esto indica que la fase monoclinica presenta interacciones antiferromagnéticas más intensas, debido a la existencia de enlaces Fe-O-Fe (Ver figura 4c), mientras que el valor de θ más bajo para la fase ortorrómbica está asociado al número mayor de átomos participantes en la interacción de los momentos de spin, como es un puente Fe-O-P-O-Fe.

La capacidad de controlar el estado de spin a nivel atómico o molecular puede proporcionar importantes avances tecnológicos en las áreas de almacenamiento de información, computación cuántica y sensores magnetoeléctricos avanzados [58,59]. Aunque la magnetización espontánea es muy deseable para aplicaciones tecnológicas, la interacción magnética dominante en la mayoría de los materiales híbridos es antiferromagnética. Una de las estrategias más comunes para modificar la magnetización de los materiales a nanoescala es inducir el ferrimagnetismo, ya sea por mezcla de dos metales con diferente número de spin, o por modulación del estado de oxidación del centro paramagnético.

El material tridimensional $\{K[(FeV)(PO_4)_2(OH)(H_2O)] \cdot H_2O\}$ [60] posee centros octaédricos Fe^{III} ($S = 5/2$) y V^{III} ($S = 1$) con una ocupación del 50% cada uno. Existen tres tipos de puente que enlazan a los centros metálicos dentro de la estructura: $M(1)-\mu$ -oxo- $M(1)'$; $M(1)'$ -1,3- PO_4 - $M(2)$ y μ_3 -oxo que une tres centros metálicos $M(1)'$, $M(1)$ y $M(2)$ (Figura 5) formando un cluster tipo mariposa.

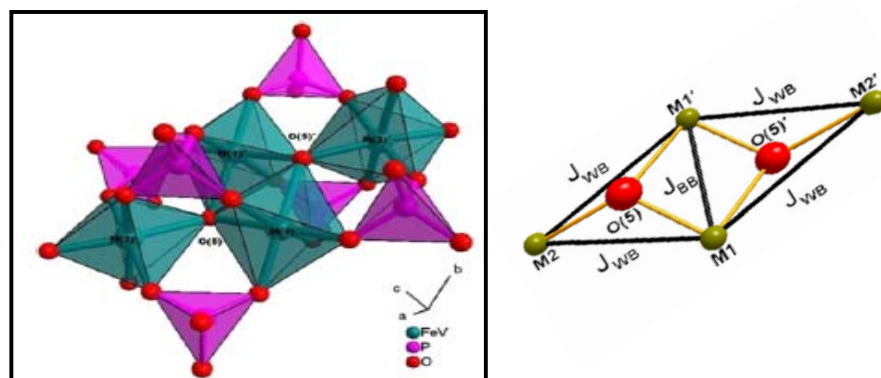


Figura 5. Vista poliédrica del cluster (izquierda). Representación del cluster tipo mariposa desde el punto de vista magnético (derecha). Constante de intercambio: J_{WB} , ala-cuerpo y J_{BB} : cuerpo-cuerpo.

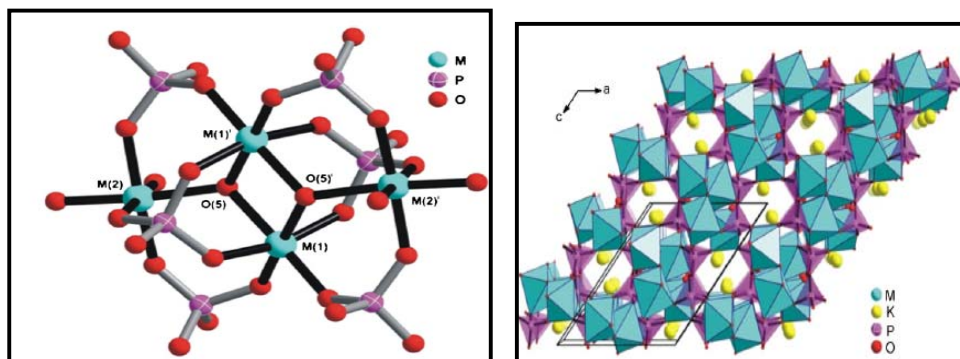


Figura 6. (izquierda) Unidad básica de $\{K[(FeV)(PO_4)_2(OH)(H_2O)] \cdot H_2O\}$; (derecha) representación poliédrica laminar del compuesto.

Al observar la dependencia de la susceptibilidad en función de la temperatura $\chi(T)$ (Figura 7), ésta muestra un incremento del valor de la susceptibilidad a bajas temperaturas, lo que indica un ordenamiento distinto al involucrado en un comportamiento antiferromagnético simple.

En la gráfica del inverso de la susceptibilidad versus temperatura (Inserto, Figura 7) se observa un valor extrapolado de $\theta = -125$ K, lo que hace inferir una fuerte interacción antiferromagnética entre los centros paramagnéticos. El cálculo de un momento magnético efectivo de $\mu_{\text{eff}}(300 \text{ K}) = 4,83 \mu_B$ indica que éste se encuentra cercano al esperado para un sistema con iones magnéticos: un centro con $S = 5/2$ (Fe^{III}) y $S = 1$ (V^{III}) ($\mu_{\text{calculado}} = 4,64 \mu_B$). Estos datos indicarían, según los autores, que el compuesto presenta ferrimagnetismo.

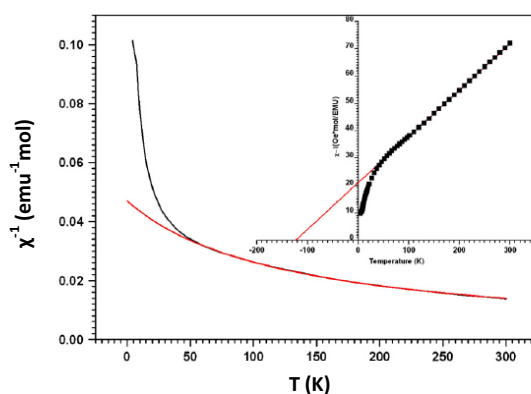


Figura 7. $\chi(T)$ para $\{K[(FeV)(PO_4)_2(OH)(H_2O)] \cdot H_2O\}$. $\chi^{-1}(T)$ en el inserto; se observa la extrapolación de los datos magnéticos para obtener la constante θ . En rojo, ajuste de los datos magnéticos por expresión de Curie-Weiss.

Los datos magnéticos experimentales fueron ajustados utilizando la expresión (14) (Figura 8) de susceptibilidad magnética con un modelo derivado de la ecuación de campo molecular, que describe la interacción magnética entre dos láminas antiferromagnéticas interpenetradas, A y B.

$$\chi = \frac{(C_A + C_B) \cdot T - C_A \cdot C_B \cdot W \cdot (2 + \alpha + \beta)}{T^2 - T \cdot W \cdot (C_A \alpha + C_B \beta) - C_A \cdot C_B \cdot W^2 (1 - \alpha \cdot \beta)} \quad (14)$$

El parámetro W indica el coeficiente de campo molecular entre las láminas A y B; C_A y C_B son las constantes de Curie para las láminas A y B respectivamente. Dentro de la lámina, las interacciones magnéticas se describen por los coeficientes $W_{AA} = \alpha W$ (para la lámina A) y $W_{BB} = \beta W$ (para la lámina B), donde α y $\beta < 1$. Mientras, la interacción magnética para el conjunto de los iones de Fe^{III} se define por $\alpha_{\text{Fe}} = W/W_{\text{Fe}}$ y para V^{III} como $\beta_{\text{V}} = W/W_{\text{V}}$

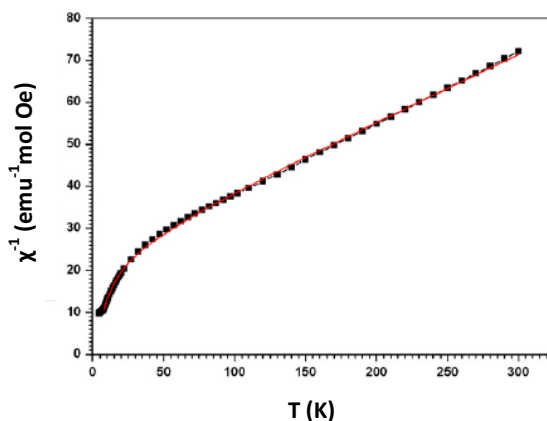


Figura 8. Dependencia $\chi^{-1}(T)$ para el compuesto $\{\text{K}[(\text{FeV})(\text{PO}_4)_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}$. La línea roja indica el ajuste de los datos magnéticos experimentales utilizando la expresión (15).

Tabla 1. Resumen de los valores encontrados para los parámetros de interacción magnética, luego del ajuste de los datos magnéticos utilizando la expresión (14).

W	W_{Fe}	W_{V}	W_{AA}	W_{BB}
-14,30	-2,55	-0,38	-36,46	-5,43

Los coeficientes de W_{AA} y W_{BB} indican que al interior de cada lámina existe un comportamiento antiferromagnético no compensado, el cual se debe al hecho que cada catión metálico presenta distinto número de spin ($S= 5/2$ (Fe^{III}), y $S= 1$ (V^{III}) dentro del cluster (figura 9) y por lo tanto, a través del sólido. Luego, el valor de la constante W indica que la interacción interlámina es antiferromagnética.

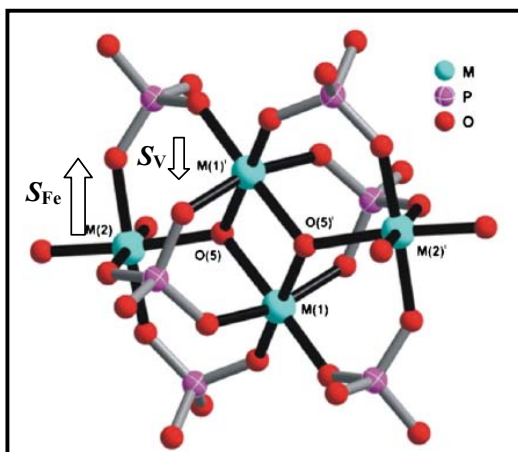


Figura 9. En $\{\text{K}[(\text{FeV})(\text{PO}_4)_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}$ las posiciones de los centros Fe, V no están definidas dentro de cluster, y por lo tanto, su contribución magnética dentro de éste.

1.2.3 Materiales híbridos organo-inorgánicos basados en unidades fosfato P-O y sus propiedades magnéticas

La modificación de la red inorgánica por la presencia de moléculas orgánicas es otra influencia a revisar respecto de las propiedades magnéticas exhibidas por el material. El ligando orgánico puede actuar como director estructural y/o compensador de carga, y por lo tanto es capaz de modificar el empaquetamiento cristalino, por lo que el modo de conectividad entre los centros paramagnéticos se ve modificado.

El material $[\text{Fe}(\text{fen})(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)]\cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$, estudiado por Meng y colaboradores [55], presenta el ligando orgánico 1,10-fenantrolina (fen) enlazado covalentemente al centro octaédrico de Fe^{III} ($3d^5$), el cual comparte dos vértices con los grupos fosfato tetraédricos, formando una estructura unidimensional tipo cadena (Figura 10).

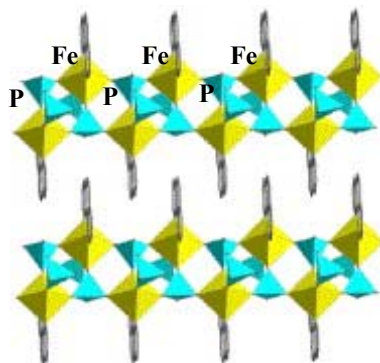


Figura 10. Representación poliédrica de la cadena $[\text{Fe}(\text{fen})(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}]$

En el empaquetamiento cristalino se distingue una distancia de 5,1 Å entre centros de Fe^{III} con puente $\{\text{PO}_4\}$, mientras que los ligandos fenantrolina se van alternando a lo largo de la cadena, definiendo así la distribución de la red inorgánica. El momento magnético observado para este compuesto a 300 K es igual a 5,43 μ_{B} , cercano al valor esperado para un sistema magnéticamente aislado, con $S = 5/2$. La curva $\chi(T)$ exhibida por este material es característica de un comportamiento antiferromagnético (Figura 11), con una temperatura máxima de 23 K, lo que también se manifiesta con un valor de la constante de Weiss, $\theta = -75,7 \text{ K}$. Así se corrobora que la interacción magnética entre los centros de hierro (III) se produce a través de los puentes diamagnéticos O-P-O [35].

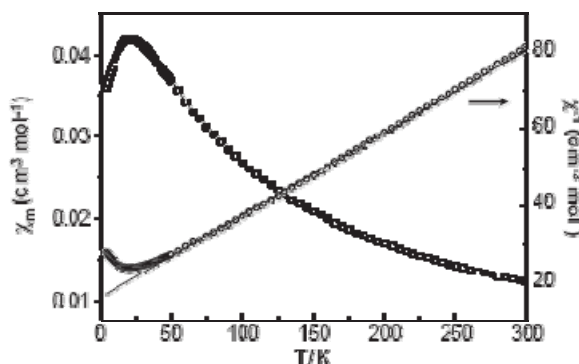


Figura 11. Curva experimental $\chi(T)$ y $\chi^{-1}(T)$ para $[\text{Fe}(\text{fen})(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}]$

La transmisión del acoplamiento magnético a través de los grupos fosfato también se ha evidenciado para muchos casos de materiales organo-inorgánicos, funcionalizados con complejos de Cu^{II} . Tal es el caso del compuesto molecular $[\{\text{Cu}(\text{fen})\}_2(\mu\text{-H}_2\text{PO}_4\text{-}$

$O,O)_2(H_2PO_4)_2][\{Cu(fen)\}_2(\mu-H_2PO_4-O,O)(\mu-H_2PO_4-O)(\mu-HPO_4-O)]_2(H_2O)_9$ [33], el cual presenta dos entidades dinucleares de Cu^{II} independientes, las cuales exhiben puentes fosfato de diferente conectividad. La unidad $[\{Cu(fen)\}_2(\mu-H_2PO_4-O,O)_2(H_2PO_4)_2]$ presenta una unión intradimérica de dos puentes bidentados H_2PO_4-O,O que une a los dos complejos $\{Cu(fen)\}^{2+}$ (Figura 12).

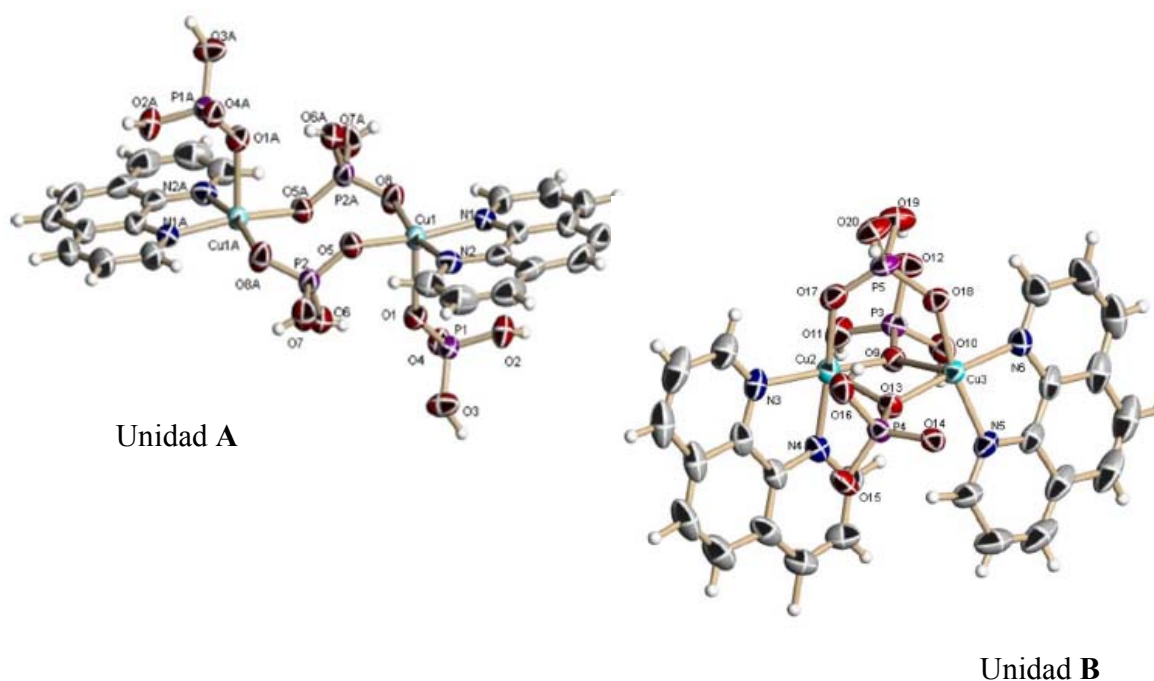


Figura 12. Vista de las unidades A y B diméricas constituyentes de $[\{Cu(fen)\}_2(\mu-H_2PO_4-O,O)_2(H_2PO_4)_2][\{Cu(fen)\}_2(\mu-H_2PO_4-O,O)(\mu-H_2PO_4-O)(\mu-HPO_4-O)]_2(H_2O)_9$

La unidad **B** $[\{Cu(fen)\}_2(\mu-H_2PO_4-O,O)(\mu-H_2PO_4-O)(\mu-HPO_4-O)]$ (Figura 12) presenta una unión intradimérica a través de tres puentes: un puente fosfato bidentado H_2PO_4-O,O , y dos puentes monodentados, siendo uno monodentado y el segundo diprotonado: HPO_4-O y H_2PO_4-O . Ambas unidades presentan centros de Cu^{II} con entorno geométrico de pirámide de base cuadrada.

El estudio magnético del compuesto refleja un comportamiento magnético diferente en cada unidad. En la curva experimental $\chi T(T)$ (Figura 13) a 250 K se encuentra un valor de $2,08 \text{ emu mol}^{-1}\text{K}$ ($2,08 \cdot 10^{-3} \text{ A m}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$), el cual corresponde a un valor cercano al esperado para 6 centros de Cu^{II} no acoplados ($\chi T = 2,25 \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}$ calculado, dos provenientes de la unidad A

y 2x2 de la unidad **B**, que conformarían la celda unidad, según sus autores. A bajas temperaturas se observa la disminución de los valores del producto $\chi T(T)$, característico de un comportamiento predominantemente antiferromagnético entre los centros de Cu^{II} . Sin embargo, el valor individual de J_1 (calculado utilizando el Hamiltoniano $H = -J_1 S_a S_b - 2 J_2 S_c S_d$) para la unidad **A** es igual a $-8,2 \text{ cm}^{-1}$, el cual refleja una débil interacción antiferromagnética, mientras que el valor de J_2 para la unidad **B** es de $+0,92 \text{ cm}^{-1}$ evidenciando una débil interacción ferromagnética entre los centros de Cu^{II} del dímero **B**.

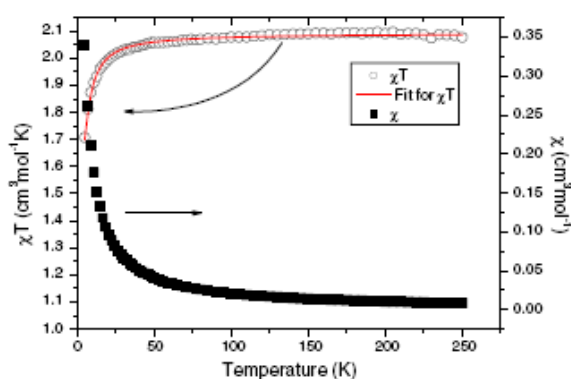


Figura 13. $\chi(T)$ (cuadros negros) y $\chi T(T)$ (círculos abiertos). La línea sólida roja corresponde al ajuste.

El comportamiento antiferromagnético reflejado por la constante de acoplamiento J_1 de la unidad **A** se debe a que ambos centros de Cu^{II} tienen el orbital magnético $d_{x^2-y^2}$ en el plano del puente fosfato, por lo que el solapamiento de los orbitales es posible, llevando a un acoplamiento antiferromagnético entre los spines. El bajo valor de $J_1 = -8,2 \text{ cm}^{-1}$ fue atribuido a la disposición del tipo silla de los puentes H_2PO_4 , lo cual desfavorecería un solapamiento máximo.

Respecto del valor de J encontrado para la unidad **B** es posible que el bajo valor positivo de la constante de acoplamiento se produzca por el hecho de que los orbitales magnéticos $d_{x^2-y^2}$ no se encuentran en el plano de los puentes H_2PO_4 ubicados en el plano ecuatorial, por lo que el solapamiento se dificulta, favoreciendo una interacción ferromagnética.

1.2.4 Materiales organo-inorgánicos basados en unidades de fosfato de oxovanadio V-P-O y sus propiedades magnéticas

Esta familia constituida por un metal de transición en la red inorgánica P-O, como el vanadio, exhibe una riqueza estructural amplia, debido a la variedad de entornos geométricos que puede adoptar el catión vanadio dentro de las fases V-P-O derivadas. En esta familia se pueden identificar dos subgrupos:

- a)* Cuando el catión de vanadio se encuentra en estado de oxidación (V) ($3d^0$), las propiedades magnéticas se confieren a través de la funcionalización de la red inorgánica con complejos de metales de transición con electrones no apareados, enlazadas covalentemente a dicha red.
- b)* Cuando el catión de vanadio se encuentra en estado de oxidación (III) o (IV) ($3d^2$ ó $3d^1$), es este ion el que confiere las propiedades magnéticas a la red inorgánica, y posibilita nuevos caminos de intercambio magnético. Las dimensionalidades encontradas en estos sistemas, van desde 0D hasta 3D, y dependen principalmente de la conformación de la red inorgánica, del tipo de ligando orgánico y de su coordinación a la red inorgánica.

1.2.4. a. Materiales organo-inorgánicos basados en la red inorgánica V^VPO

A continuación se presentan tres ejemplos de sistemas híbridos extendidos con red inorgánica diamagnética (V^V-P^V-O), funcionalizada con complejos paramagnéticos de Cu^{II} .

El estudio magneto-estructural de los materiales que se presentan da cuenta de la influencia significativa de los factores geométricos de especies de naturaleza similar sobre el tipo de acoplamiento magnético a través del sólido entre los centros paramagnéticos.

Los sistemas extendidos $[Cu(bipy)]_4V_4O_{11}(PO_4)_2]_{\infty} \cdot 5H_2O$ (A) (1D), $[Cu(fen)]_2(PO_4)(H_2PO_4)_2(VO_2) \cdot 2H_2O$ (B) (2D), $[Cu(fen)]_2(O_3PCH_2PO_3)(V_2O_5)(H_2O)]H_2O$ (C) (1D) fueron caracterizados estructural y magnéticamente por Spodine y colaboradores [34]. Estas tres estructuras se encuentran constituidas por centros de Cu^{II} ($3d^9$) en geometría pirámide de base cuadrada, tetraedros de V^V ($3d^0$) y P^V , cuya unión a través de los grupos fosfato genera unidades básicas diferentes. Se pueden establecer modelos estructurales que permiten interpretar el fenómeno de intercambio magnético a través del cálculo de las constantes de acoplamiento magnético (Figura 14)

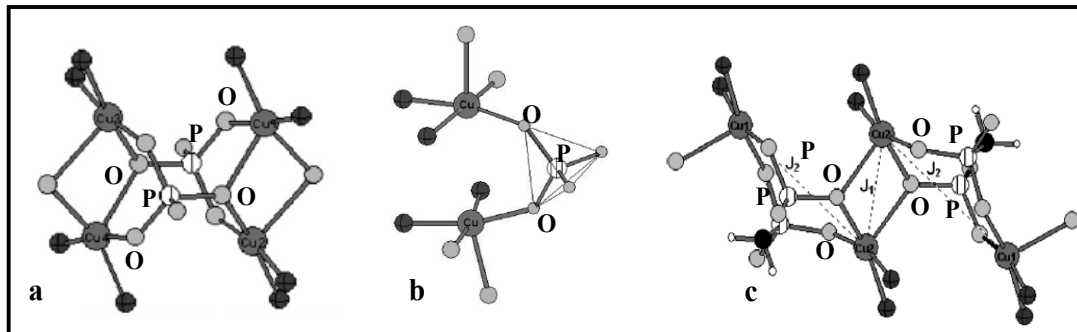


Figura 14. a) Unidad tetranuclear de $[\{\text{Cu}(\text{bipy})\}_4\text{V}_4\text{O}_{11}(\text{PO}_4)_2]_\infty \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (A). b) Unidad dimérica de $[\{\text{Cu}(\text{fen})\}_2(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{VO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (B) y c) Unidad tetranuclear de $[\{\text{Cu}(\text{fen})\}_2(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{PO}_3)(\text{V}_2\text{O}_5)(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$ (C)

Para el compuesto $[\{\text{Cu}(\text{bipy})\}_4\text{V}_4\text{O}_{11}(\text{PO}_4)_2]_\infty \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (A) se muestran las curvas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura en la figura 15. Para la curva $\chi T(T)$ se observa una curva típica de un comportamiento antiferromagnético, con un valor de momento magnético $\mu_{\text{eff}}(300 \text{ K}) = 1,74 \mu_{\text{B}}$, correspondiente a un centro con $S = \frac{1}{2}$ magnéticamente aislado a temperatura ambiente. Sin embargo, el comportamiento magnético a bajas temperaturas (menor a 100 K) es complejo. Para el ajuste de los datos magnéticos, los modelos analíticos existentes no pudieron reproducir la respuesta magnética experimental. Por ello, las constantes de acoplamiento magnético J fueron obtenidas a partir de cálculos de estructura electrónica con mecánica cuántica a través de Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT).

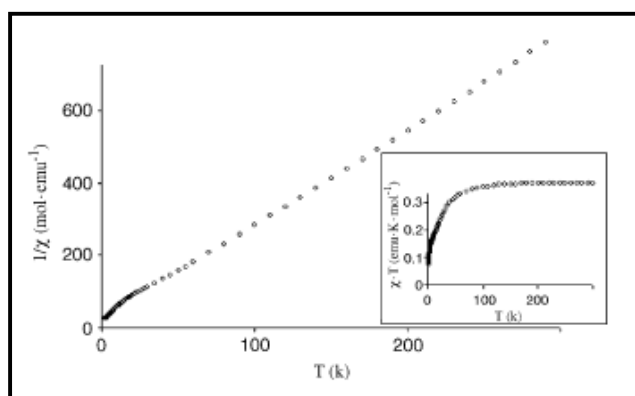
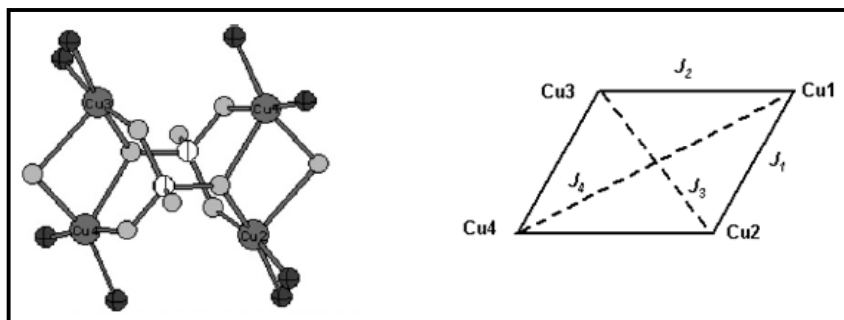


Figura 15. Curva $\chi^{-1}(T)$ y $\chi T(T)$ (inserto) de compuesto $[\text{Cu}(\text{bipy})]_4\text{V}_4\text{O}_{11}(\text{PO}_4)_2]_\infty \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (A)



Esquema 4

Para calcular las constantes de acoplamiento magnético de $[\{\text{Cu}(\text{bipy})\}_4\text{V}_4\text{O}_{11}(\text{PO}_4)_2]_\infty \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (A) se utilizó un modelo romboédrico representado en la esquema 4, de acuerdo a las características cristalográficas del mismo. Los valores $J_1 = + 3,29 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = - 0,63 \text{ cm}^{-1}$, $J_3 = - 2,23 \text{ cm}^{-1}$ y $J_4 = - 46,14 \text{ cm}^{-1}$ fueron obtenidos a partir de los cálculos DFT (Figura 16), y permiten inferir que el comportamiento global antiferromagnético a bajas temperaturas se encuentra dominado por la interacción interdímero, indicado por el valor de las constantes J_3 y J_4 . Por otro lado, la interacción antiferromagnética intradimérica se encuentra desfavorecida por la existencia de tres puentes en los dímeros $\text{Cu1}\cdots\text{Cu2}$ y $\text{Cu3}\cdots\text{Cu4}$, tal como lo muestra la débil componente ferromagnética (J_1)

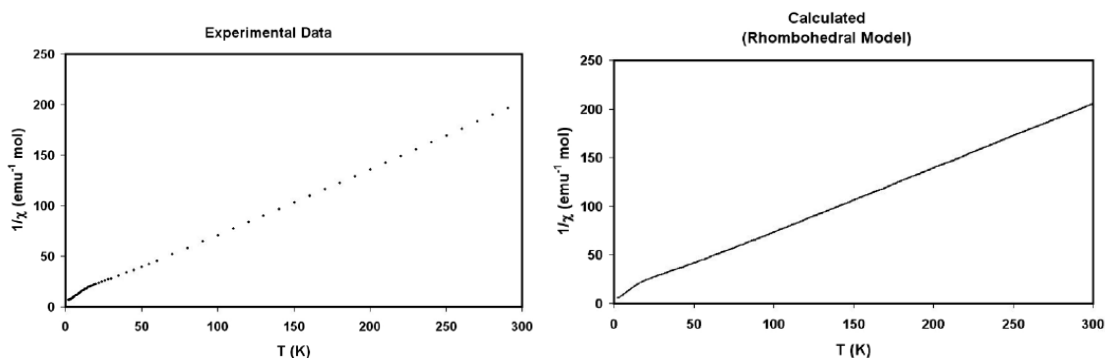
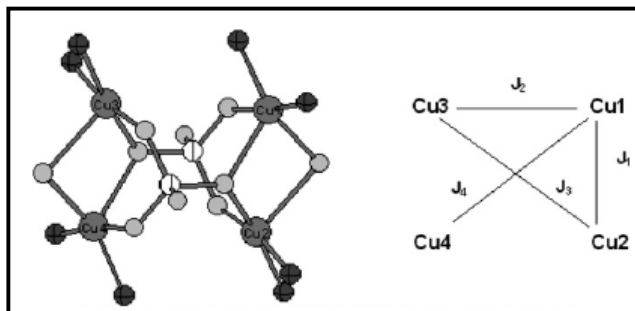


Figura 16. Comparación de la curva $\chi^{-1}(T)$ experimental y obtenida por cálculos DFT utilizando un modelo romboédrico para $[\{\text{Cu}(\text{bipy})\}_4\text{V}_4\text{O}_{11}(\text{PO}_4)_2]_\infty \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (A).

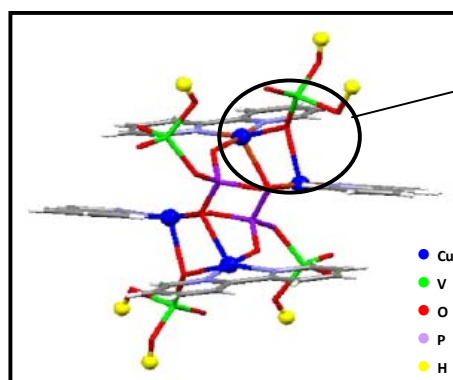
Sin embargo, el valor de J_3 es significativamente distinto de J_4 , lo que llama la atención si observamos que ambos caminos de intercambio tienen el mismo tipo de unión y grupo puente (Esquema 4). En busca de una estimación más acorde con la estructura cristalográfica, se utilizó un modelo tetranuclear asumiendo una geometría de rectángulo perfecto con dos diagonales

iguales (Esquema 5). Los valores obtenidos $J_1 = +4,93 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = -0,63$ y $J_3 = -24,2 \text{ cm}^{-1}$ indican que la constante J_3 tiene un orden similar a J_4 ($-46,1 \text{ cm}^{-1}$).



Esquema 5

Este nuevo valor se relaciona de mejor manera con la estructura exhibida por $[\{\text{Cu}(\text{bipy})\}_4\text{V}_4\text{O}_{11}(\text{PO}_4)_2]_n \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (A), y permite inferir que el acoplamiento antiferromagnético entre los centros de Cu^{II} se encuentra favorecido a través de los grupos 1,3- PO_4 respecto de la unión a través del puente 1,1-oxo-vanadio (Esquema 6).



Dímero de Cu^{II} enlazado por puente 1,1-oxo-vanadio

Esquema 6

En el caso de $[\{\text{Cu}(\text{fen})\}_2(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{VO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (B) no se observó ningún máximo en la curva $\chi(T)$, presentando un comportamiento tipo Curie-Weiss en todo el rango de temperaturas. Este hecho puede explicarse debido a que los complejos de $\{\text{Cu}(\text{fen})\}_2\text{PO}_4\}^+$ están localizados en diferentes planos, lo que dificulta el solapamiento de los orbitales magnéticos.

Para $[\{\text{Cu}(\text{fen})\}_2(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{PO}_3)(\text{V}_2\text{O}_5)(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$ (C) (Figura 17) la curva $\chi^{-1}(T)$ presenta un mínimo a 64 K, reflejando nuevamente el comportamiento antiferromagnético (Figura 18), el cual está relacionado con el ángulo Cu-O-P de 135° , el cual lleva a acoplamientos de este tipo [35]

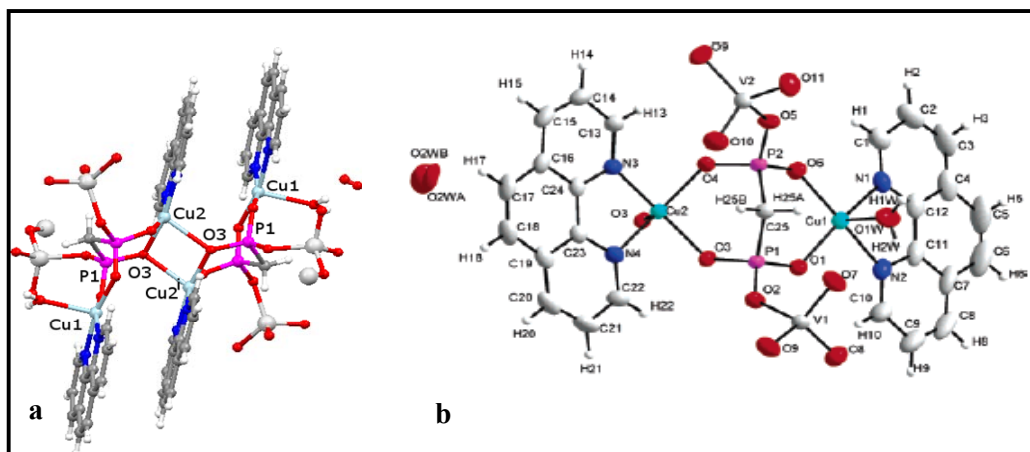


Figura 17. Dos vistas de $\text{Cu}^{\text{II}}\cdots\text{Cu}^{\text{II}}$ en la estructura $[\{\text{Cu}(\text{fen})\}_2(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{PO}_3)(\text{V}_2\text{O}_5)(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$ (C) a) Unidad dimérica de Cu^{II} enlazada por el puente bis- μ_3 -fosfonato b) Unidad dimérica enlazada por el puente $\{1,3\text{-PO}_2\text{-CH}_2\text{-VO}_4\}$.

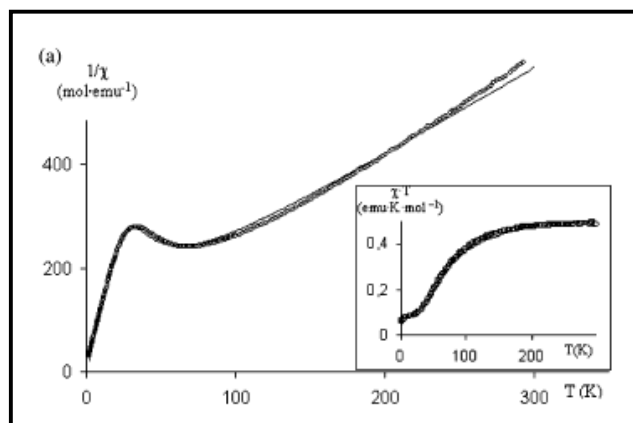


Figura 18. Dependencia de χ^{-1} y χT en función de la temperatura para $[\{\text{Cu}(\text{fen})\}_2(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{PO}_3)(\text{V}_2\text{O}_5)(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$ (C).

Los datos magnéticos experimentales fueron ajustados utilizando un modelo analítico tetranuclear de acuerdo a la unidad generada dentro de la estructura (Figura 19), a través de la siguiente expresión:

$$\hat{H} = -2J_1(\hat{S}_1\hat{S}_2 + \hat{S}_{1a}\hat{S}_{2a}) - 2J_2(\hat{S}_1\hat{S}_{1a} + \hat{S}_2\hat{S}_{2a})$$

$$\chi_{Cu} = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{4k_B T} \left[\frac{10e^{\frac{-E_1}{k_B T}} + 2e^{\frac{-E_2}{k_B T}} + 2e^{\frac{-E_3}{k_B T}} + 2e^{\frac{-E_4}{k_B T}}}{5e^{\frac{-E_1}{k_B T}} + 3e^{\frac{-E_2}{k_B T}} + 3e^{\frac{-E_3}{k_B T}} + 3e^{\frac{-E_4}{k_B T}} + e^{\frac{-E_5}{k_B T}} + e^{\frac{-E_6}{k_B T}}} \right] \quad (15)$$

Con:

$$E_1 = -(J_1 + J_2)$$

$$E_2 = J_1 - J_2$$

$$E_3 = J_2 - J_1$$

$$E_4 = J_1 + J_2$$

$$E_5 = J_1 + J_2 - 2(J_1^2 + J_2^2)^{1/2}$$

$$E_6 = J_1 + J_2 + 2(J_1^2 + J_2^2)^{1/2}$$

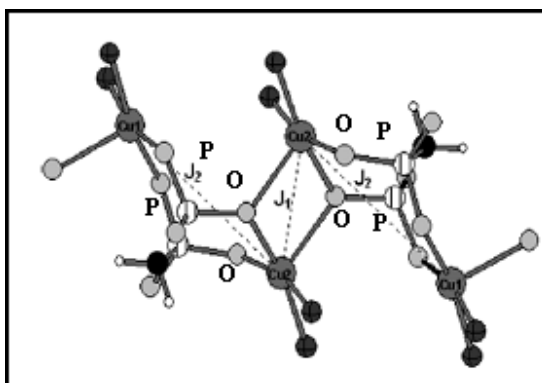


Figura 19. Caminos de intercambio considerados para el cálculo de J utilizando la expresión 16.

Los valores obtenidos para el mejor ajuste fueron $J_1 = -30 \text{ cm}^{-1}$ (intradimérico); $J_2 = -8,5 \text{ cm}^{-1}$ (interdimérico) y $g = 2,4$, introduciendo un parámetro de impurezas paramagnéticas ρ de 7,5 % a la expresión de susceptibilidad para obtener el ajuste. Estos valores indican que la interacción intradimérico $\text{Cu}^{2+} \cdots \text{Cu}^{2+}$ (J_1) (Figura 17a) es dominante en el comportamiento antiferromagnético global, consecuente con el hecho de que el puente diamagnético μ_3 -oxo-fosfonato comprende un sólo átomo puente entre los centros de Cu^{II} e involucra a un átomo basal, lo que favorece el solapamiento con los orbitales magnéticos ($d_x^2 - y^2$) de los iones de Cu^{II} . El valor de J_2 refleja el acoplamiento antiferromagnético más débil entre los centros de $\text{Cu}^{\text{I}} \cdots \text{Cu}^{\text{II}}$ (acoplamiento interdimérico) (Figura 17b), aun cuando ambos centros metálicos se unen por el puente $\{\text{PO}_4\}$

involucrando orbitales magnéticos $d_{x^2-y^2}$. El número de átomos puente (O4-P2-O6) es mayor que en el caso de J_1 , por lo que la interacción magnética se ve disminuida. Adicionalmente, el ángulo diedro (53°) producido entre el plano del puente y el generado por la base de la pirámide de Cu^{II} indica una distorsión geométrica que desfavorece un solapamiento efectivo entre los orbitales magnéticos de ambos centros metálicos, como se ha observado en otros compuestos de Cu^{II} y puentes fosfato [35].

1.2.4. b. Materiales organo-inorgánicos basados en la red inorgánica $\text{V}^{\text{IV}}\text{PO}$

Como se mencionó al comienzo de esta sección, la funcionalización de la red inorgánica también se puede producir cuando el ión metálico que conforma la red inorgánica presenta electrones no apareados. Es el caso de $[(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_3(\mu_5\text{-PO}_4)_2(\text{bipy})(\mu\text{-OH}_2)] \cdot 1/3 \text{H}_2\text{O}$ [55] (Figura 20), el cual presenta una estructura tubular constituida por dos sitios de geometría diferente de cationes de V^{IV} , adoptando una geometría de pirámide de base cuadrada y el otro una geometría octaédrica. Dos de los centros de V^{IV} (V2 y V3), ambos exhibiendo geometría octaédrica se encuentran unidos por un triple puente: dos puentes monodentados de fosfato (1,1- PO_4) (V3-O7-V2; V3-O4-V2) y adicionalmente, un puente más largo a través de una molécula de agua (V3-O12-V2) (Figura 21). El tercer sitio de vanadio (V1) se encuentra formando un complejo con una molécula de 2,2'-bipiridina en una geometría de pirámide de base cuadrada, el cual se enlaza covalentemente a la red inorgánica a través de puentes fosfato. Este complejo se ubica en la periferia del tubo (Figura 20).

Por el tipo de estructura y la conectividad entre los centros de V^{IV} es posible distinguir algunos posibles caminos de intercambio magnético. En la bibliografía, como se ha visto en los ejemplos expuestos anteriormente, se encuentra que los puentes fosfato transmiten el acoplamiento antiferromagnético con distintas intensidades, de acuerdo a la coordinación de ambos centros metálicos, ángulo diedro entre los centros paramagnéticos y el puente diamagnético y por ende la distorsión y su influencia sobre el solapamiento de los orbitales magnéticos. En el capítulo de caracterización magnética se abordará el comportamiento antiferromagnético exhibido por esta estructura, el tipo de acoplamiento magnético en el par V2...V3, el cual presenta dos puentes de igual naturaleza y diferente conectividad (1,1- PO_4 y 1,3- PO_4), así como el puente acuo el cual conecta por medio de una unión axial-axial a ambos centros de vanadio.

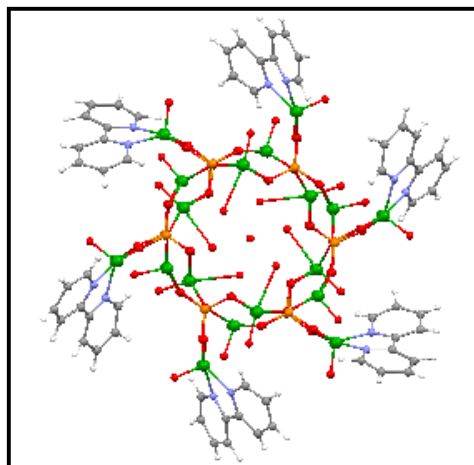


Figura 20. Representación del sistema tubular $[(V^{IV}O)_3(\mu_5-PO_4)_2(bipy)(\mu-OH_2)] \cdot 1/3 H_2O$.

● átomos de V^{IV} ● átomos de P ● átomos de O.

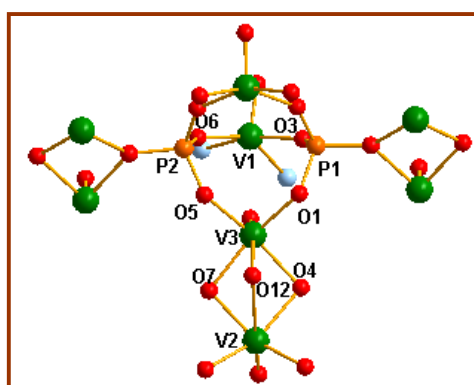


Figura 21. Tipo de puentes enlazando centros de V^{IV} .

$[\{Cu_2(bisterpy)\}V_3O_5(HPO_4)_2(PO_4)]$ es otro ejemplo de un compuesto con una red inorgánica VPO, funcionalizado con cationes de V tetravalentes, cuya estructura es del tipo bidimensional [62]. (bisterpy = bis (2,2'-6',2'' terpiridina ($C_{15}H_{11}N_3$)).

Las láminas construidas a partir de cadenas $\{V_3O_5(HPO_4)_2(PO_4)\}_n^{4n-}$ se expanden en la dirección a y se encuentran funcionalizadas con átomos de V^{IV} . Además dichas cadenas están enlazadas a través de complejos $\{Cu_2(bisterpy)\}^{4+}$ dando origen a la estructura 2D (Figura 22).

El centro de Cu^{II} se encuentra en una geometría de pirámide de base cuadrada, mientras que los centros de V presentan dos sitios cristalográficos diferentes: el catión V^{IV} se encuentra en un entorno de pirámide de base cuadrada, mientras que el catión V^V está en un entorno tetraédrico.

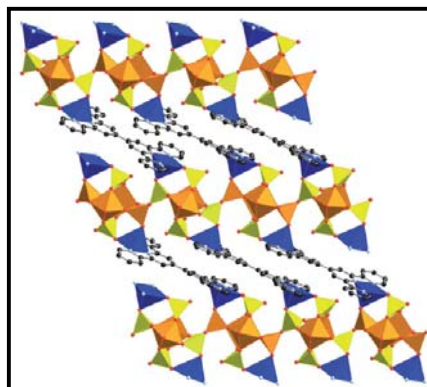


Figura 22. Representación poliédrica del compuesto $[\{Cu_2(\text{bisterpy})\}V_3O_5(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)]$. Se observa las cadenas inorgánicas enlazadas a través de los complejos $\{Cu_2(\text{bisterpy})\}^{4+}$. ● átomos de V^{IV} ● átomos de P ● átomos de Cu^{II} .

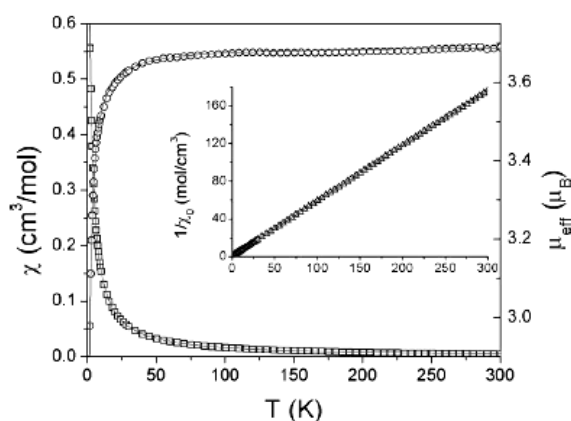


Figura 23. Dependencia de la susceptibilidad magnética χ , momento magnético μ e inverso de la susceptibilidad χ^{-1} en función de la temperatura para $[\{Cu_2(\text{bisterpy})\}V_3O_5(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)]$.

Los datos de susceptibilidad magnética en función de la temperatura (Figura 23) revelan el comportamiento antiferromagnético débil del compuesto con un valor de $\mu_{\text{eff}}(300 \text{ K}) = 3,69 \mu_B$, cercano al valor esperado para dos centros de Cu^{II} y dos centros de V^{IV} ($\mu_{\text{eff}} = 3,46 \mu_B$). Existen dos caminos de intercambio posibles dentro de la estructura que puede dominar el comportamiento global. El primero es el formado entre el par $Cu^{II}\dots V^{IV}$, y el segundo por el par $V^{IV}\dots V^{IV}$.

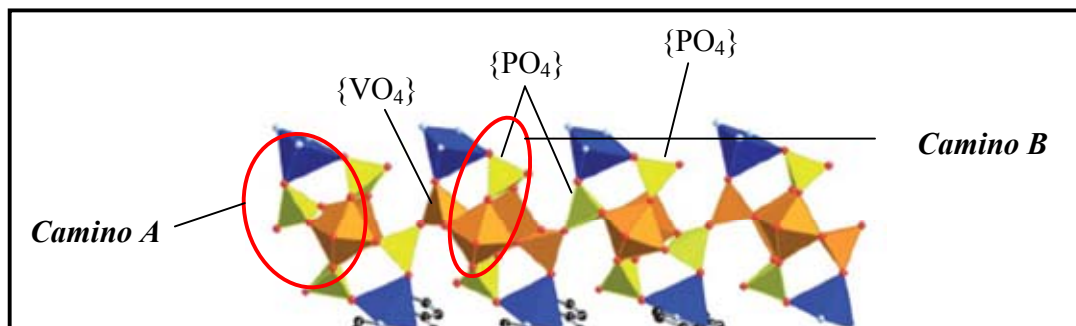


Figura 24. Puentes de unión entre centros de Cu^{II} y V^{IV} en $[\{\text{Cu}_2(\text{bisterpy})\}\text{V}_3\text{O}_5(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)]$.

El primer par $\text{Cu}^{\text{II}}\cdots\text{V}^{\text{IV}}$ presenta dos formas de conexión: a) un doble puente mixto; por un lado una unión 1,3- PO_4 , y otra un grupo vanadato (V^{V}) (camino A, Figura 24) y b) un doble puente 1,3- PO_4 . Ambos tipos de conexión van alternándose en la dirección de crecimiento de la cadena (Figura 24). El par $\text{V}^{\text{IV}}\cdots\text{V}^{\text{IV}}$ a su vez (Camino B), se enlaza a través de un cuatro puentes 1,3- PO_4 . Esta unidad dinuclear de vanadio se enlaza a su vez a través de un puente mixto, ($\{\text{VO}_2(\text{HPO}_4)\}$), con otra unidad similar a lo largo de la cadena.

Los valores de la susceptibilidad magnética $\chi(T)$ y de momento magnético en función de la temperatura fueron ajustados (Figura 23) con la expresión de Curie-Weiss, y con μ_{eff} , respectivamente:

$$\chi = \chi_0 + \text{TIP} = \frac{c}{T - \theta} + \text{TIP} \quad ; \quad \mu_{\text{eff}} = \sqrt{8 \cdot \chi_0 T} \quad (16)$$

Los valores de $\theta = -1 \text{ K}$ y $\text{TIP} = 7,7 \cdot 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1}$, indican un débil acoplamiento antiferromagnético. Los autores no entregan mayor información respecto del valor de la constante de acoplamiento J . Sin embargo, el débil acoplamiento magnético se puede explicar suponiendo que el camino de intercambio entre el par $\text{Cu}^{\text{II}}\cdots\text{V}^{\text{IV}}$ se produce a través del puente vanadato (V^{V}), donde el ligando axial del centro Cu^{II} forma parte del puente, y el centro de V^{IV} lo hace a través del ligando ecuatorial. Por ello el acoplamiento magnético se reduce al involucrar un orbital no magnético de Cu^{II} (d_z^2). Por su parte, el par $\text{V}^{\text{IV}}\cdots\text{V}^{\text{IV}}$, a pesar de estar enlazado por medio de sus ligandos ecuatoriales, lo que involucra sus orbitales magnéticos d_{xy} , muestra una disposición paralela de sus planos basales, desfavoreciendo el acoplamiento

magnético. Estos dos factores impiden un adecuado solapamiento de orbitales responsables del fenómeno de superintercambio.

1.2.4 Materiales organo-inorgánicos basados en unidades de oxovanadio V-O y sus propiedades magnéticas

Dependiendo de las condiciones de reacción en la síntesis de materiales híbridos organo-inorgánicos, así como de la naturaleza de los metales de transición y ligandos orgánico y puentes inorgánicos, existirá la posibilidad de obtener redes de oxovanadio de distinta dimensionalidad estructural, formadas por clusters $\{V_2O_7\}^{4-}$, $\{V_4O_{12}\}^{4-}$, $\{V_{10}O_{28}\}^{6-}$, o $\{VO_3\}$, entre otros. Al estar funcionalizados con complejos de metales de transición van a poder presentar fenómenos de superintercambio magnético, dependientes de la disposición de los centros paramagnéticos, los ligandos puentes y el empaquetamiento cristalino.

$[Mn(bipy)_2]_2V_4O_{12}$ [52] (Figura 25) es una estructura constituida por el cluster tetravanadato $\{V_4O_{12}\}^{4-}$, el cual da origen a un sistema molecular al unir a dos complejos de $\{Mn(bipy)_2\}^{2+}$ en los cuales el centro metálico paramagnético de Mn(II) presenta un entorno geométrico octaédrico distorsionado.

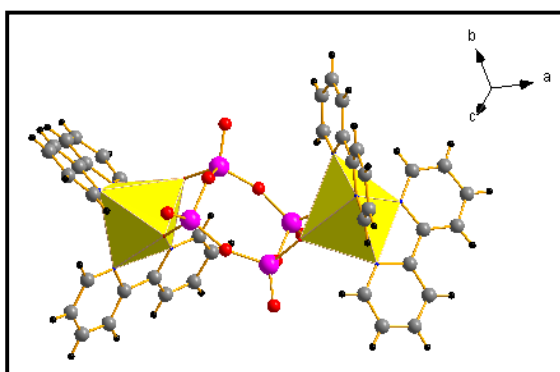


Figura 25. Estructura molecular de $[Mn(bipy)_2]_2V_4O_{12}$.

● átomos de Mn^{II} ● átomos de V^V ● átomos de O.

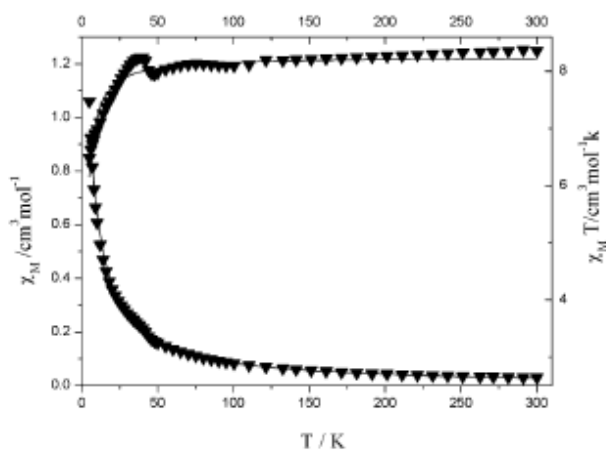


Figura 26. $\chi(T)$ y $\chi T(T)$ para $[\text{Mn}(\text{bipy})_2]_2\text{V}_4\text{O}_{12}$

Las curvas de $\chi(T)$ y $\chi T(T)$ en función de la temperatura (Figura 26) muestran un comportamiento antiferromagnético global entre los centros de Mn^{II} . El valor de χT a 300 K es igual a $8,36 \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}$, cercano al valor calculado para dos centros de Mn^{II} ($8,75 \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}$). Bajo los 50 K se observa que el producto χT aumenta levemente y luego vuelve a descender, indicando una débil interacción ferromagnética. A menores temperaturas es posible observar que el valor de χT disminuye hasta los $7,95 \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}$, lo que evidencia que los centros de Mn^{II} se encuentran acoplados antiferromagnéticamente.

Los datos fueron ajustados utilizando un modelo analítico que considera dos centros interactuantes con intercambio intramolecular (J). Posteriormente, para evaluar las interacciones intermoleculares (J') se utiliza la aproximación de Campo Molecular (ecuación 17). Los valores obtenidos son $J = -0,295 \text{ cm}^{-1}$, $zJ = J' = -8,13 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$, $g = 1,97$ y $\rho = 0,0085$. La constante J revela lo débil del acoplamiento magnético originado, principalmente, por el puente en conformación tipo silla entre las unidades complejas de Mn^{II} , cuyo entorno geométrico se encuentra fuertemente distorsionado. Esta característica estructural conlleva a que los dos planos basales de los octaedros de Mn^{II} se encuentren no colineales, lo que desfavorece significativamente el superintercambio magnético a través del puente oxovanadio. El valor J' informado implica que la contribución intermolecular no ejerce mayor influencia sobre el comportamiento magnético global; así mismo ocurre con la impureza paramagnética cercana al 0,8 %.

$$\chi = \left\{ \frac{2Ng^2\beta^2}{kT} \cdot \left[\frac{A}{B} \right] \right\} \cdot (1 - \rho) + \left(\frac{4,37}{T} \cdot 2 \right) \cdot \rho \quad \chi' = \frac{\chi}{1 - \left(\frac{zJ}{Ng^2\beta^2} \right) \cdot \chi} \quad (17)$$

con

$$A = 55 + 30e^{\left(\frac{-10J}{kT}\right)} + 14e^{\left(\frac{-18J}{kT}\right)} + 5e^{\left(\frac{-24J}{kT}\right)} + e^{\left(\frac{-28J}{kT}\right)}$$

$$B = 11 + 9e^{\left(\frac{-10J}{kT}\right)} + 7e^{\left(\frac{-18J}{kT}\right)} + 5e^{\left(\frac{-24J}{kT}\right)} + 3e^{\left(\frac{-28J}{kT}\right)} + e^{\left(\frac{-30J}{kT}\right)}$$

Al observar la figura 26 en la zona de bajas temperaturas, es evidente que el modelo analítico utilizado no es adecuado para el ajuste de los datos magnéticos. Aunque ajusta en parte los datos experimentales de $\chi(T)$, no es eficiente para interpretar el fenómeno magnético reflejado a bajas temperaturas en $\chi(T)$, donde el ordenamiento magnético en el sólido cambia significativamente alrededor de los 30 K. La contribución débilmente ferromagnética no fue contemplada por los investigadores como posible parámetro dentro de la expresión utilizada para el ajuste de los datos magnéticos.

2. Hipótesis y Objetivos

2.1. Hipótesis

De acuerdo a los antecedentes bibliográficos de compuestos organo-inorgánicos sintetizados hasta hoy con diferentes iones metálicos de transición, se puede establecer que las redes inorgánicas basadas en grupos fosfato y/o vanadato pueden ser modificadas con centros paramagnéticos. Los momentos magnéticos aportados por los centros paramagnéticos individuales se ven afectados por la interacción entre los spines de los mismos, a través de átomos puente del tipo diamagnético, generándose el fenómeno de superintercambio.

Los iones metálicos de la primera serie de transición con capas 3d incompletas como Cu^{II} , Fe^{III} y Mn^{II} se incorporan a la red inorgánica tipo MPO (M: V) como complejos de coordinación con ligandos nitrogenados. La interacción de estos centros paramagnéticos se reflejaría a través de la respuesta del material sometido a un campo magnético externo.

2.2. Objetivos

2.2.1. Objetivos Generales

- ❖ Establecer rutas sintéticas que permitan obtener nuevos materiales organo-inorgánicos funcionalizados con cationes de Cu^{II} , Mn^{II} , y Fe^{III} , dando lugar a sistemas que exhiban fenómenos magnéticos cooperativos a través de los ligandos puente.

2.2.2. Objetivos Específicos

- ❖ Sintetizar nuevos compuestos organo-inorgánicos basados en redes diamagnéticas tipo MPO con M: V^{V} , funcionalizados con complejos de iones metálicos Cu^{II} , Mn^{II} , y Fe^{III} , y ligandos nitrogenados: 1,10-fenantrolina (fen), 2,2'-bipiridina (bipy).
- ❖ Caracterizar los materiales por espectroscopia infrarroja, y determinar la estructura de los materiales obtenidos por difracción de rayos-X de monocristal.

- ❖ Realizar análisis térmico de los compuestos por termogravimetría para determinar su estabilidad térmica, y ver así la posibilidad de obtener fases anhidras con propiedades modificadas.

- ❖ Realizar estudios de las propiedades magnéticas, a través de la medición de la magnetización en función de la temperatura.

- ❖ Establecer la relación entre la estructura, topologías y dimensionalidad de los materiales obtenidos con los fenómenos magnéticos observados.

3. Métodos Experimentales y Técnicas de Caracterización.

3.1. Método de Síntesis

3.1.1. Aspectos Generales de Síntesis

La síntesis hidrotermal utilizada para la obtención de los productos cristalinos se realizó en reactores Parr. Este reactor está constituido por un recipiente de teflón de capacidad para 23 mL y una camisa de acero inoxidable, la cual sella el reactor generándose en éste una presión superior a la atmosférica. Así, el reactor cuyo calentamiento máximo es hasta 250 °C, somete la mezcla reaccionante a presión autogenerada.

Los reactivos sólidos se agregaron dentro del reactor de teflón junto con el volumen de agua requerido en cada caso. Los reactores fueron calentados a temperaturas específicas y a tiempos previamente determinados para cada reacción. Los materiales fueron posteriormente filtrados a presión reducida, secados, y separados de forma manual bajo un microscopio. Todos los productos presentan dos o más fases sólidas, de las cuales sólo la fase cristalina fue seleccionada bajo el microscopio para ser caracterizada.

Las sales y óxidos de los metales de transición utilizadas fueron $\text{NaVO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich p.a. 98 %), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck p.a. 99,5 %) , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck p.a. 98,5 %) , $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck p.a. 99,0 %) , CuO (Merck p.a. 99 %) , Zn° (Fluka p.a.), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck p.a. 99%), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck p.a. 99%). Los reactivos orgánicos utilizados fueron 2,2'-bipiridina (bipy) (Merck p.a. 99,5%), 1,10-fenantrolina (fen) (Merck p.a. 99,5%).

3.1.2. Síntesis de los sistemas con base inorgánica oxovanadio VO.

3.1.2.1. $[\text{Mn}(\text{fen})_2(\text{VO}_3)_2]_n$ (1)

El material híbrido órgano-inorgánico (1) se sintetizó a través de la reacción entre $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,251 g, 1,00 mmol), 1,10-fenantrolina (0,198 g, 1,00 mmol), Na_2HPO_4 (0,355 g, 2,50 mmol), NaVO_3 (0,244 g, 2,00 mmol) y H_2O (10 mL, 555 mmol), en una proporción molar de 1:1:2,5:2:550, dentro de un reactor Parr, el cual se calentó a 160°C por 5 días. El valor de pH inicial de la mezcla fue de 7,2. Una mezcla microcristalina color amarillo junto con cristales de forma hexagonal color anaranjado fue obtenida como producto de la

síntesis. Los cristales anaranjados fueron separados del producto total, obteniéndose un rendimiento del 35%, basado en V.

3.1.2.2. $\{Mn(bipy)(VO_3)_2\}\{VO_2(bipy)\}(VO_3)(V_2O_6)_n$ (2)

La síntesis para este material se realizó en condiciones similares de temperatura y tiempo de reacción a las usadas para obtener el compuesto (1), con algunas variaciones en los reactivos iniciales.

Los reactivos $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (0,251 g, 1,00 mmol), 2,2'-bipiridina (0,198 g, 1,00 mmol), Na_2HPO_4 (0,177 g, 1,25 mmol), H_3PO_4 (1,73 M, 0,72 mL), $NaVO_3$ (0,244 g, 2,00 mmol) y H_2O (10mL, 555 mmol) se mezclaron en una proporción molar de 1:1:1,25:1,25:2:550, en un reactor Parr, el cual se calentó a 160 °C por 5 días. El valor de pH inicial de la mezcla fue de 4,3. Un sólido compuesto de una fase microcristalina de color amarillo, una fase blanca no cristalina, y cristales de color ámbar oscuro, con forma de barra, fue obtenida como producto sólido de esta síntesis. Los cristales ámbar fueron separados del sólido total, obteniéndose un rendimiento del 61%, calculado en base a V.

3.1.2.3. $[V_4O_{10}(fen)_2]_n$ (3)

El incremento de la cantidad de H_3PO_4 (1,73 M) adicionado, y utilizando los mismos reactivos que en la síntesis 3.1.2.2, permitió trabajar con un pH inicial de mezcla cercano a 2, aislándose como producto una especie unidimensional de $V^V [V_4O_{10}(fen)_2]_n$, constituida por complejos de $\{V(fen)\}^{5+}$ enlazados a través de tetraedros $\{VO_4\}$. La caracterización de la estructura de $[V_4O_{10}(fen)_2]_n$ ya había sido publicada con anterioridad por Y. Li y colaboradores [43]. Sin embargo, estos autores informaron que la especie 1D fue obtenida en distintas condiciones hidrotermales a las utilizadas en esta tesis.

3.1.3. Síntesis de los sistemas con base inorgánica fosfato de oxovanadio VPO.

3.1.3.1. $\text{Cu}(\text{bipy})(\text{VO}_2)(\text{PO}_4)_n$ (4)

El compuesto **(4)** fue obtenido a partir de la reacción entre CuO (0,198 g, 2,43 mmol), 2,2'-bipiridina (0,073 g, 0,47 mmol), H_3PO_4 (0,41 g, 4,20 mmol), NaVO_3 (0,087 g, 4,20 mmol) y H_2O (10 mL, 555 mmol) en una proporción molar de 5,2:1:9:9:1180. La reacción hidrotermal se efectuó en un reactor Parr a 200 °C por 4 días. El valor de pH inicial de la mezcla fue de 1,3. Se obtuvieron cristales azules en forma de bastón, acompañados de distintas fases microcristalinas de color celeste, de diferentes tonalidades. El rendimiento para **(4)** fue del 30%, calculado en base a V.

3.1.3.2. $[\text{Cu}(\text{fen})(\text{VO}_2)(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)]_n$ (5)

La utilización de similares condiciones sintéticas descritas para **(4)**, pero usando 1,10-fenantrolina en vez de 2,2'-bipiridina como ligando orgánico, permitió obtener el compuesto **(5a)** en una cantidad minoritaria como material cristalino (3% rendimiento en base a V), desde una mezcla de sólido no cristalino de color verde, además de un fase cristalina color ámbar de mayor cantidad, cuyos cristales son $[\{\text{Cu}(\text{fen})\}_2(\text{VO})_3(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **(5b)** publicada por R.C. Finn [44].

La proporción molar, así como las condiciones de temperatura y tiempo de reacción, se mantienen respecto del procedimiento para **(4)**: CuO (0,193 g, 2,43 mmol), 1,10-fenantrolina (0,085 g, 0,47 mmol), H_3PO_4 (0,41 g, 4,20 mmol), NaVO_3 (0,088 g, 1,00 mmol) y H_2O (10 mL, 555 mmol). El valor de pH inicial fue 1,1.

3.1.3.3. $[\{\text{Cu}(\text{fen})\}_2(\text{VO}_2)(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{PO}_4)]_n$ (6)

La síntesis para la obtención del compuesto **(6)** presenta diferencias significativas respecto de las condiciones sintéticas utilizadas para la obtención de los compuestos **(4)** y **(5)**. La mezcla entre $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,286 g, 1,68 mmol), 1,10-fenantrolina (0,153 g, 0,85 mmol), NaH_2PO_4 (1,20 g, 10,00 mmol), NaVO_3 (0,103 g, 0,85 mmol), Zn^0 (0,105 g, 1,61 mmol) y H_2O

(5,00 mL, 275 mmol) en una proporción 1:2:1:12:2:327, fue calentada a 120°C por 3 días. El valor de pH inicial fue de 2,8. Cristales verdes de forma alargada fueron separados de una fase microcristalina de color celeste, con un rendimiento de 9 %, calculado en base a V.

3.1.3.4. $K_3[Fe_{3.26}V_{0.74}(OH)O(PO_4)_4(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ (7)

La mezcla reaccionante entre $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (0,459 g, 1,70 mmol), $NaVO_3$ (0,104 g, 0,85 mmol), K_3PO_4 (0,902 g, 4,25 mmol), 1,2-fenilendiamina (0,092 g, 0,85 mmol) y H_2O (5,00 mL, 277 mmol) en una proporción de 1:5:1:2:237 fue calentada a 130 °C por 3 días. El valor de pH inicial fue de 6,0. Los cristales color ámbar con forma romboédrica fueron separados de una fase microcristalina color marrón, donde los cristales presentaron un rendimiento del 3,1 % en base a V.

3.1.3.5. $[(VO)_3(\mu-PO_4)_2(bipy)(\mu-OH_2)] \cdot 1/3 H_2O$ (8)

La mezcla de V_2O_5 (0,05 g, 0,27 mmol), $NaVO_3 \cdot H_2O$ (0,0912 g, 0,75 mmol) 2,2-bipiridina (0,117 g, 0,75 mmol), $NH_2OH \cdot HCl$ (0,278 g, 4,00 mmol), $H_3PO_{4(c)}$ (0,186 mL, 3,25 mmol) y H_2O (18 mL, 1000 mmol) en una proporción molar de 0,27:0,75:0,75:4:3,25:1000, fue calentada a 200 °C durante 4 días y enfriados por 48 horas. El producto obtenido presentó dos fases: una microcristalina donde se observan dos sólidos color verde claro y azul y una fase cristalina de barras color verde, con un rendimiento del 80,8 % en base a V.

3.2. Técnicas de Caracterización.

3.2.1. Espectroscopia infrarroja FT-IR

Los espectros infrarrojo fueron medidos en un espectrofotómetro Bruker Vector 22. La medición fue realizada con pastillas de cada muestra en KBr. Cada espectro fue registrado en un rango desde los 400 a 4000 cm^{-1} . En la Tabla 1S se encuentran resumidas las bandas de absorción correspondientes a cada compuesto.

3.2.2 Análisis elemental y espectrometría de masas (ICP)

Se determinó cuantitativamente los porcentajes de los elementos carbono, hidrógeno y nitrógeno para cada una de las compuestos sintetizados, utilizando el equipo de análisis elemental CE Instruments ED 1108. A través de la espectrometría ICP se determinaron los porcentajes cuantitativos de los metales Mn, Cu, V y Fe, constituyentes de las muestras, utilizando el equipo Perkin-Elmer, Optima 3300 DV. La Tabla 2S resume los porcentajes calculados y experimentales de los elementos de cada compuesto.

3.2.3 Microscopía electrónica de barrido y análisis por energía dispersiva de rayos X (SEM-EDXS)

Los productos cristalinos también se analizaron por microscopía electrónica de barrido, para lo cual se utilizó el equipo JSM-5410 (Jeol Scanning Microscope), provisto de un detector de energía dispersiva de rayos X, que permitió realizar un análisis de la composición química promedio en cada muestra. Las muestras fueron soportadas en un portamuestras y recubiertas con una capa delgada de carbono. Cada medida se realizó mediante un muestreo punto a punto de manera de verificar la presencia de los cationes metálicos constituyentes y homogeneidad de cada cristal. Figuras 1S-6S.

3.2.4 Difracción de rayos X de monocristal

Las medidas de difracción para todos los materiales se realizaron a temperatura ambiente. En el caso de **(1)** los datos cristalográficos fueron obtenidos utilizando el difractómetro Bruker-Kappa-CCD, mientras que para **(2)-(8)** se utilizó el difractómetro Bruker Smart Apex, Ambos equipos cuentan con un monocromador de grafito con radiación $\text{MoK}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71073\text{\AA}$). Las estructuras fueron resueltas y refinadas por métodos directos, utilizando XS del programa SHELXTL. Adicionalmente para la estructura **(1)** el proceso de síntesis de Fourier daba cuenta de una densidad electrónica de fragmentos de moléculas orgánicas. Los esfuerzos para modelar esta densidad electrónica como moléculas de solvente o moléculas de solvente desordenadas fallaron. Finalmente la densidad remanente y no asignada fue modelada utilizando PLATON SQUEEZE. Los esquemas estructurales de los seis productos fueron realizados con Mercury 2.2 y DIAMOND 3.2 [61-65]. El resumen de los detalles de refinación y parámetros cristalográficos, así como algunas distancias y ángulos seleccionados se encuentran en las Tablas 3S-15S.

3.2.5 Análisis termogravimétrico (TGA)

La estabilidad térmica de los materiales se determinó por medidas de termogravimetría con el equipo NETZSCH, provisto de un termoanalizador TG 209 F1 Iris. En cada medida se utilizaron 10 mg de muestra aproximadamente, calentando bajo flujo de nitrógeno (N_2), en un rango de temperatura desde los 25 °C hasta los 1000 °C, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Se informa el comportamiento térmico de los materiales, tanto en curvas TGA y sus respectivas curvas DTG (derivadas del análisis termogravimétrico) para determinar las pérdidas de masa.

3.2.6 Cálculo de estado de oxidación basado en suma de enlace valencia (BVS)

Para calcular los estados de oxidación de los cationes metálicos presentes en cada muestra se utilizó el método empírico de suma de enlaces de valencia (BVS). La determinación del estado

de oxidación se realiza mediante la ecuación (19), la cual relaciona las distancias de enlace del entorno inmediato del átomo.

$$V_i = \sum S_{ij} \quad (19)$$

$$S_{ij} = e^{\left[\frac{r_0 - r_{ij}}{B} \right]} \quad (20)$$

Siendo V_i el estado de oxidación del átomo i ; S_{ij} indica el enlace de valencia entre el catión i y el anión j ; r_{ij} longitud de enlace medido; r_0 longitud del enlace para enlace catión-anión; B es el parámetro determinado empíricamente [66].

3.2.7. Mediciones magnéticas

Las medidas de magnetización fueron realizadas utilizando el magnetómetro susceptómetro SQUID (MPMS XL7). El estudio magnético de los productos se efectuó a través del análisis de curvas de susceptibilidad magnética molar, $\chi(T)$, inverso de la susceptibilidad magnética molar $\chi^{-1}(T)$, y el producto de la susceptibilidad magnética molar por la temperatura $\chi T(T)$ en función de la temperatura, de manera de establecer el comportamiento magnético global presente en cada sistema.

4. Resultados y Discusión

4.1. Caracterización Estructural y Térmica.

4.1.1 $[\text{Mn}(\text{fen})_2(\text{VO}_3)_2]_n$ (**1**)

El compuesto (**1**) presenta una estructura que se expande unidimensionalmente paralela al eje b . La estructura se compone de octaedros de $[\text{MnO}_2\text{N}_4]$ y tetraedros de VO_4 , los cuales comparten sus vértices, generando una estructura tipo cadena, a través de la cual los centros de Mn^{II} se ubican alternadamente a distancias de $\text{Mn1}\cdots\text{Mn1}^i = 10,58 \text{ \AA}$ y $\text{Mn1}\cdots\text{Mn1}^{ii} = 9,00 \text{ \AA}$ (códigos de simetría $i: -x, 1+y, z$; $ii: \frac{1}{2}-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$), con puentes V_4O_{12} y V_2O_6 , respectivamente. (Figura 27)

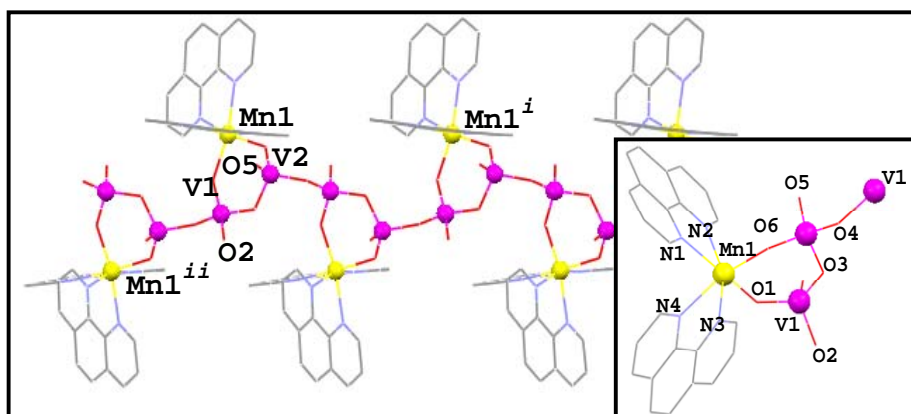


Figura 27. Estructura tipo cadena de $[\text{Mn}(\text{fen})_2(\text{VO}_3)_2]_n$ (**1**) expandiéndose en el eje b .

● átomos de V^{V} ● átomos de Mn^{II} . (códigos de simetría $i: -x, 1+y, z$; $ii: \frac{1}{2}-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$).

Inserto: primera esfera de coordinación del ión Mn^{II} .

El complejo octaédrico $[\text{Mn}(\text{fen})_2]^{2+}$ que funcionaliza la red inorgánica está definido por cuatro átomos de nitrógeno (Mn1-N1 : $2,309(3)$ y Mn1-N4 : $2,298(3)\text{ \AA}$) provenientes de dos moléculas de fenantrolina, y dos átomos de oxígeno (Mn1-O1 : $2,118(3) \text{ \AA}$; Mn1-O6 : $2,095(3) \text{ \AA}$) pertenecientes a dos grupos de oxovanadio. La cadena aniónica se va formando a través de la unión de los vértices entre pares de tetraedros VO_4 , que se expanden en la dirección paralela al eje b . El complejo $[\text{Mn}(\text{fen})_2]^{2+}$ se encuentra coordinado a dicha cadena inorgánica a través de dos átomos de oxígeno proveniente de dos tetraedros VO_4 de la cadena, cuyo centro de Mn^{II} forma un anillo de seis miembros con dos grupos VO_3 .

La disposición espacial de las dos moléculas del ligando 1,10-fenantrolina en el complejo $[\text{Mn}(\text{fen})_2]^{2+}$ (van alternándose a cada lado de la cadena) lleva a una disposición torcida de la cadena inorgánica en el espacio. Esta característica da cuenta del rol de director estructural de los complejos catiónicos. Cabe destacar que los grupos vanadilo ($\text{V1}=\text{O2}$: 1,610(3) Å y $\text{V2}=\text{O6}$: 1,663(3) Å), pertenecientes a los dos grupos oxovanadio de la red inorgánica, van alternándose hacia adelante y hacia atrás del plano [011].

A través de la suma de enlace de valencia se estimaron los estados de oxidación de los cationes metálicos presentes. Se calculó el estado de oxidación del sitio octaédrico de Mn^{II} cuyo valor fue de 1,6; y para el sitio tetraédrico de V^{V} , el valor obtenido fue de 5,2 [66]. (Tabla 3S y 4S: parámetros cristalográficos, distancias y ángulos de **(1)**).

4.1.1.1 Caracterización Termogravimétrica de $[\text{Mn}(\text{fen})_2(\text{VO}_3)_2]_n$ (**1**)

A continuación se presenta el estudio termogravimétrico para el compuesto **(1)**. El experimento realizado entre los 25 y 1000 °C, muestra al menos tres procesos térmicos que son abordados en esta sección.

Tal como se observa en la Figura 28 la curva termogravimétrica de **(1)** presenta tres pérdidas de masa. La primera pérdida de masa se produce aproximadamente en 404 °C y corresponde a un 7,1 % de la masa total. A continuación se observan dos procesos sucesivos a 524 y 622 °C. Estos procesos dan cuenta de una pérdida de masa total de 63,1 %, lo que corresponde a la liberación gradual de dos moléculas del ligando fenantrolina, con un porcentaje calculado de pérdida de masa del 64,67 %.

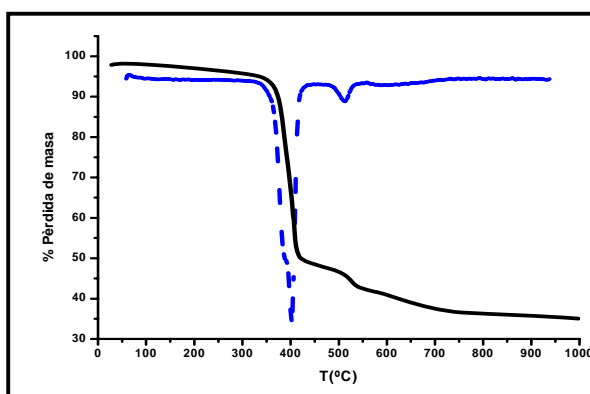


Figura 28. Curva termogravimétrica compuesto **(1)**. — Curva TG; --- Curva DTG.

4.1.2. $[\{\text{Mn}(\text{bipy})(\text{VO}_3)_2\}\{\text{VO}_2(\text{bipy})\}(\text{VO}_3)(\text{V}_2\text{O}_6)]_n$ (**2**)

El compuesto (**2**) exhibe una estructura unidimensional, la cual se encuentra constituida por octaedros $\{\text{MnO}_4\text{N}_2\}$, octaedros $\{\text{VO}_4\text{N}_2\}$ y tetraedros $\{\text{VO}_4\}$ (Figura 29).

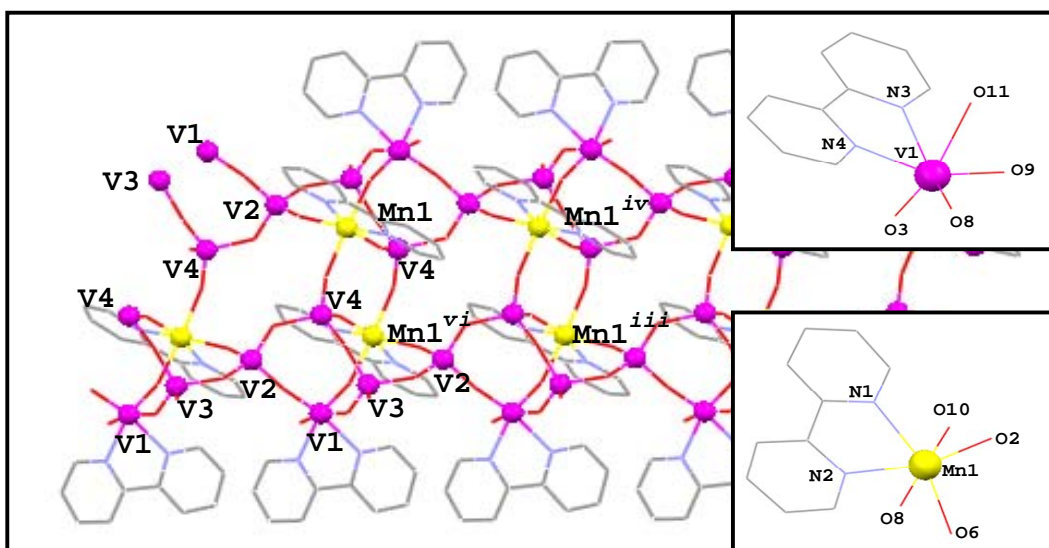


Figura 29. Estructura tipo cadena de $[\{\text{Mn}(\text{bipy})(\text{VO}_3)_2\}\{\text{VO}_2(\text{bipy})\}(\text{VO}_3)(\text{V}_2\text{O}_6)]_n$ (**2**):

● átomos de V^{V} ; ● átomos de Mn^{II} . Inserto (superior): entorno de coordinación del complejo de V^{V} ; (inferior) entorno de coordinación complejos de Mn^{II} . (códigos de simetría *iii*: $-x, -y, 2-z$; *iv*: $1+x, y, z$; *v*: $2-x, -y, 2-z$; *vi*: $1-x, -y, 2-z$)

Estos comparten sus vértices generando una estructura expandida tipo cadena que crece paralela al eje a . El entorno de coordinación octaédrico alrededor del átomo Mn1 está definido por cuatro átomos de oxígeno, uno de ellos proveniente del complejo octaédrico $\{\text{VO}_4\text{N}_2\}$ (Mn1-O8: 2,115(3) Å), tres pertenecientes a tres diferentes tetraedros $\{\text{VO}_4\}$ (Mn1-O2: 2,094 (4); Mn1-O6: 2,099 (3); Mn1-O10: 2,134 (3) Å) y dos átomos de nitrógeno del ligando 2,2'-bipiridina (Mn1-N1: 2,249 (3)Å; Mn1-N2: 2,218 (4) Å). El entorno octaédrico distorsionado alrededor de V1 consiste en dos átomos de nitrógeno (V1-N: 2,135(3) y 2,241(3) Å), un oxígeno terminal (V1-O3: 1,611(4) Å) y tres átomos de oxígenos puentes (V1-O8: 1,658 (3) Å; V1-O9: 1,907 (3) Å; V1-O11: 2,310 (4) Å). Se pueden distinguir dos cadenas generadas por la unión entre tetraedros de vanadio, las cuales se encuentran conectadas a una cadena vecina, a través de un fragmento heterobinuclear de Mn^{II} y V^{V} , $\{\text{Mn}(\text{bipy})\text{VO}_4(\text{bipy})\}$, formando la estructura de

cadena tipo cinta.. Las distancias entre los centros de manganeso a lo largo de la cadena son $Mn1^{iv}\cdots Mn1^{vi}$: 8,071(3) Å, $Mn1\cdots Mn1^{vi}$: 5,340 (3) Å, y $Mn1\cdots Mn1^{iv}$: 7,029 (3) Å (códigos de simetría *iii*: -x,-y,2-z; *iv*: 1+x, y, z; *v*: 2-x, -y, 2-z; *vi*: 1-x, -y, 2-z).

La suma de enlace de valencia para los cationes metálicos de esta especie son 2,2 para Mn^{II} , 5,3 y 4,9 para sitios tetraédrico y octaédrico de V^V , respectivamente.

Es interesante notar que la 2,2'-bipiridina enlaza, tanto a los centros de Mn^{II} como a centros de V^V , mientras que para el compuesto **(1)** el ligando 1,10-fenantrolina coordina sólo al centro del metal secundario de Mn^{II} . Otra observación importante es que para el compuesto **(2)**, el entorno geométrico del V^V se presenta tanto octaédrico como tetraédrico, mientras que para **(1)** sólo se presenta tetraédrico. (Tabla 3S y 5S: parámetros cristalográficos, distancias y ángulos de **(2)**).

4.1.2.1. Caracterización termogravimétrica $\{[Mn(bipy)(VO_3)_2]\{VO_2(bipy)\}(VO_3)(V_2O_6)\}_n$ **(2)**

Debido a la mayor complejidad estructural que presenta el compuesto **(2)**, gracias a la conectividad brindada por los diferentes puentes oxovanadio, el termograma de este compuesto muestra varios procesos de pérdidas de masa por encima de los 300°C.

Entre 250 °C y 700 °C se pueden observar cuatro procesos térmicos a los 272, 305, 398 y 437 °C cuya suma de pérdida de masa total es 39,6 %. Esta pérdida de masa puede atribuirse a la liberación de dos moléculas de ligando 2,2'-bipiridina, graduada en cuatro pasos, con un porcentaje calculado del 41,81 %. La liberación parcelada de las moléculas de ligando orgánico puede atribuirse al hecho de que cada molécula se enlaza a un catión metálico diferente. Por cuanto para el compuesto $[Mn(fen)_2(VO_3)_2]_n$ **(1)** se produce la liberación de una molécula de fenantrolina alrededor de los 400 °C, entonces se puede inferir que los procesos a 272 y 304 °C en **(2)** pueden estar relacionados con la pérdida de la molécula 2,2'-bipiridina del complejo $\{V(bipy)\}^{5+}$. Los dos procesos a temperaturas más altas se podrían atribuir a la pérdida del ligando enlazado al centro de manganeso. La masa residual correspondiente a un sólido negro no identificado, obtenida al final del análisis fue del 18,7 %.

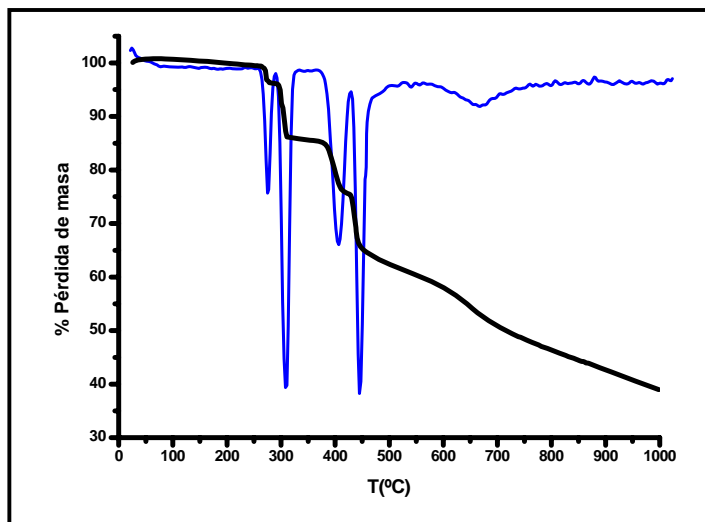


Figura 30. Termograma del compuesto (2)
 — Curva TG; - - - Curva DTG.

4.1.3. [Cu(bipy)(VO₂)(PO₄)_n (4)

La estructura del compuesto (4) se puede describir como dos cadenas inorgánicas {(VO₂)(PO₄)}, constituidas por tetraedros de vanadio {VO₄} y fósforo {PO₄}, y funcionalizadas con complejos {(Cu(bipy))²⁺} (Figura 31a). Las distancias entre los centros de Cu^{II} a lo largo de la cadena son 5,075(2) Å (Cu1⋯Cu1ⁱ) unidos a través del puente {PO₄}, y 5,545(2) Å (Cu1⋯Cuⁱⁱ) (código de simetría *i*: 2-*x*, 1-*y*, -*z*) unidos a su vez por el puente {VO₂(PO₄)}, las cuales van alternándose a lo largo de la estructura (Figura 31a).

El entorno geométrico del catión Cu^{II} se define por dos átomos de nitrógeno del ligando 2,2'-bipiridina (Cu1-N1: 1,994 (18) Å, Cu1-N2: 2,000(17) Å), dos átomos de oxígeno provenientes de dos grupos fosfatos de distintas cadenas (Cu1-O1: 1,9230 (14) Å; Cu1-O3 1,921(14) Å), y un átomo de oxígeno perteneciente a un grupo vanadato (Cu1-O7: 2,354 (17) Å), generando una geometría de pirámide de base cuadrada levemente distorsionada con $\tau = 0,10$ [67]. La cadena fosfato de oxovanadio se genera por la unión de los vértices compartidos por los tetraedros VO₄ y PO₄.

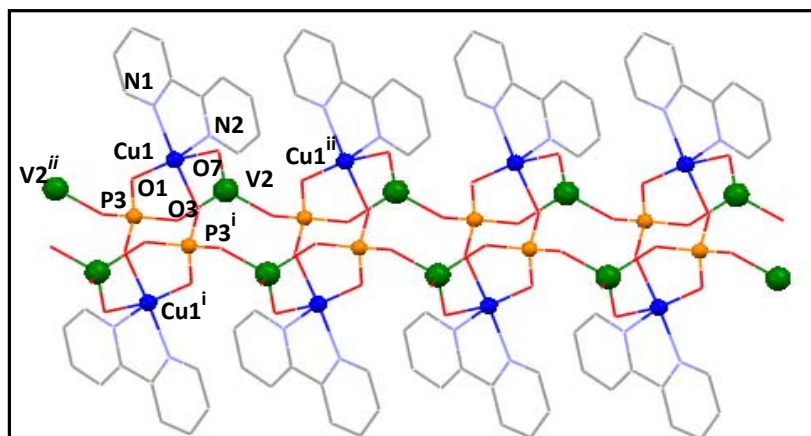


Figura 31a. Estructura extendida tipo cadena de [Cu(bipy)(VO₂)(PO₄)]_n (4). Para mayor claridad:

● átomos de V^V, ● átomos de P^V ● átomos de Cu^{II}. (Código de simetría *i*: 2-x, 1-y, -z).

Los grupos V=O se encuentran en la periferia de la doble cadena con una distancia de enlace vanadio-oxígeno de 1,61Å. También es posible observar la estabilización de la estructura, a través de interacciones π - π intracadena entre los anillos piridínicos de los complejos {Cu(bipy)}²⁺, con una distancia de 3,53Å. (Figura 31b). Los valores de la suma de enlace valencia correspondiente a los centros de Cu^{II} y V^V son 2,5 y 5,0, respectivamente, lo que corrobora los estados de oxidación de cada catión. (Tabla 6S y 7S: parámetros cristalográficos, distancias y ángulos de (4)).

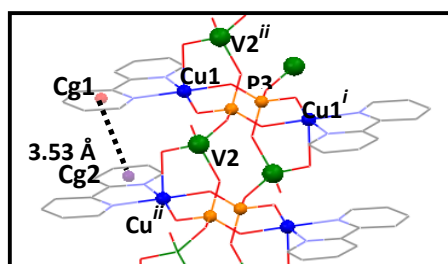


Figura 31b. Estabilización intracadena por interacción π - π entre anillos de ligandos bipyridina de dos complejos de Cu(II) de [Cu(bipy)(VO₂)(PO₄)]_n (4). (Códigos de simetría: *i*: 2-x, 1-y, -z *ii*: 3-x, 1-y, -z.

Cg1: N1 O4 C8 C7 C6 C5, *Cg2*: N2 C3 C2 C9 C10 C1).

4.1.3.1. Caracterización Termogravimétrica de $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{VO}_2)(\text{PO}_4)]_n$ (4)

El termograma muestra los procesos que llevan a la descomposición térmica del compuesto (4) a partir de los 400°C aproximadamente. Tres procesos térmicos a 407, 555 y 583 °C dan cuenta de la pérdida gradual de una molécula del ligando 2,2'-bipiridina proveniente del fragmento $\{\text{Cu}(\text{bipy})\}^{2+}$ con un porcentaje experimental de 39,4 % (% calculado 39,3%). La masa residual correspondiente al 19,9 % es un sólido color gris no identificado.

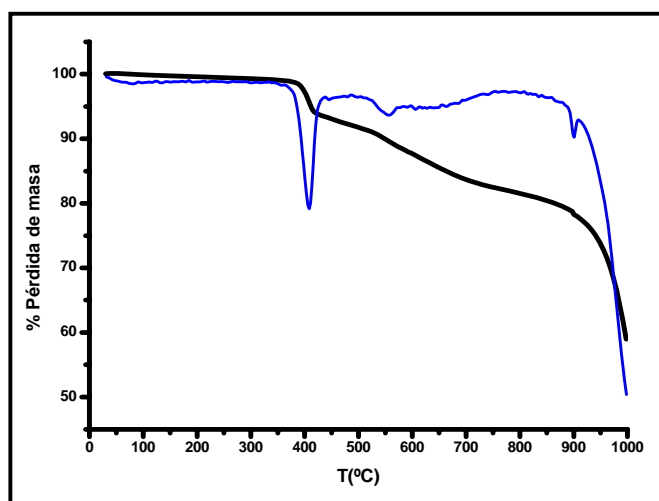


Figura 32. Termograma del compuesto (4)

— Curva TG; - - - Curva DTG.

4.1.4. $[\text{Cu}(\text{fen})(\text{VO}_2)(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)]_n$ (**5a**)

La estructura de compuesto (**5a**) puede describirse también como dos cadenas $\{(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{VO}_2)(\text{Cu}(\text{fen})^{2+})\}$ creciendo a lo largo del eje c , que se interconectan por puentes HPO_4 (Figura 33).

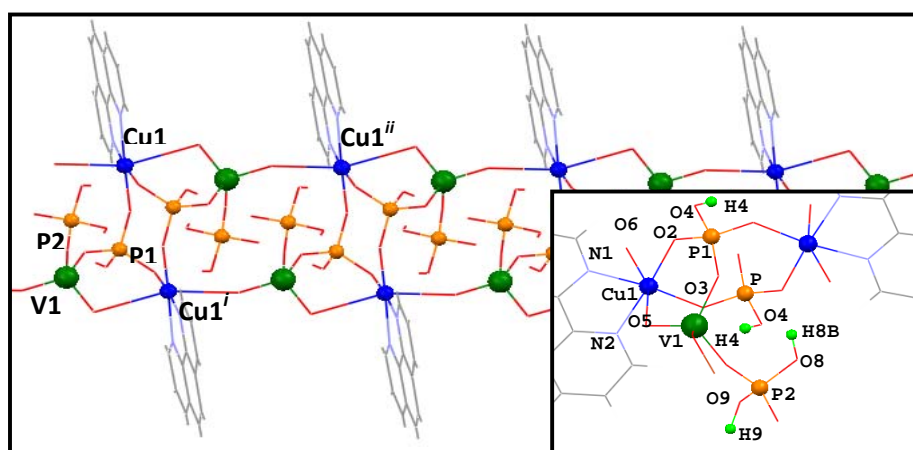


Figura 33. Estructura extendida tipo cadena de $[\text{Cu}(\text{fen})(\text{VO}_2)(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)]_n$ (**5a**) Inserto: primera esfera de coordinación de Cu^{II} . ● átomos de V^{V} , ● átomos de P^{V} ● átomos de Cu^{II} , ● átomos de H (Código de simetría i : 2- x , 1- y , 2- z).

La esfera de coordinación del catión Cu^{II} se define por dos átomos de nitrógeno provenientes del ligando 1,10-fenantrolina (Cu1-N1 : 2,004(19) Å; Cu1-N2 : 2,009(2) Å), dos átomos de oxígeno provenientes de dos grupos fosfato monoprotonado (HPO_4) puente (Cu1-O2 : 1,960(16) Å; Cu1-O3 : 1,912(17) Å) y dos átomos de oxígeno compartidos con grupos vanadato (Cu1-O5 : 2,622(19) Å; Cu1-O6 : 2,398(19) Å), generando un entorno octaédrico distorsionado (Inserto. Figura 33). El octaedro CuN_2O_4 comparte dos de sus vértices (posiciones apicales) con tetraedros VO_4 , y otros dos vértices con tetraedros HPO_4 . El grupo fosfato monoprotonado genera un puente entre dos entidades complejas de $\{\text{Cu}(\text{fen})\}^{2+}$, cuya distancia entre centros Cu1-Cu1^i es 5,142 (2) Å (código de simetría i : 2- x , 1- y , 2- z). Una segunda distancia entre los centros de Cu^{II} se puede definir a través de la unión por el puente VO_2PO_4 con una distancia $\text{Cu1}\cdots\text{Cu1}^i$ de 7,235 (2) Å; ambos puentes se van alternando a lo largo de la cadena.

Un detalle a destacar es que un átomo de oxígeno perteneciente al grupo VO_4 está compartido con el grupo PO_4H_2 (fosfato diprotonado), el cual se encuentra coordinado de manera monodentada al grupo vanadato, orientándose en la dirección del eje a .

Los cálculos de suma enlace valencia para esta especie entregan valores de 2,4 para el catión Cu^{II} y 5,3 para V^{V} , confirmando los estados de oxidación propuestos [66]. (Tabla 6S y 8S: parámetros cristalográficos, distancias y ángulos de **(5a)**).

4.1.4.1 Caracterización termogravimétrica $[\text{Cu}(\text{fen})(\text{VO}_2)(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)]_n$ (**5a**)

El análisis termogravimétrico para el compuesto **(5a)** no pudo ser realizado debido al bajo rendimiento de este producto.

4.1.5 $[\{\text{Cu}(\text{fen})\}_2(\text{VO})_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**5b**)

El sistema laminar consta de cadenas $\{\text{Cu}(\text{fen})(\text{VO})(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)\}_n$ que se expanden en la dirección paralela al eje a , las cuales se encuentran enlazadas a través de átomos de vanadio pentacoordinados $\{\text{VO}_5\}$ a una siguiente cadena (Figura 34a), lo que da lugar a la estructura bidimensional en el plano ab .

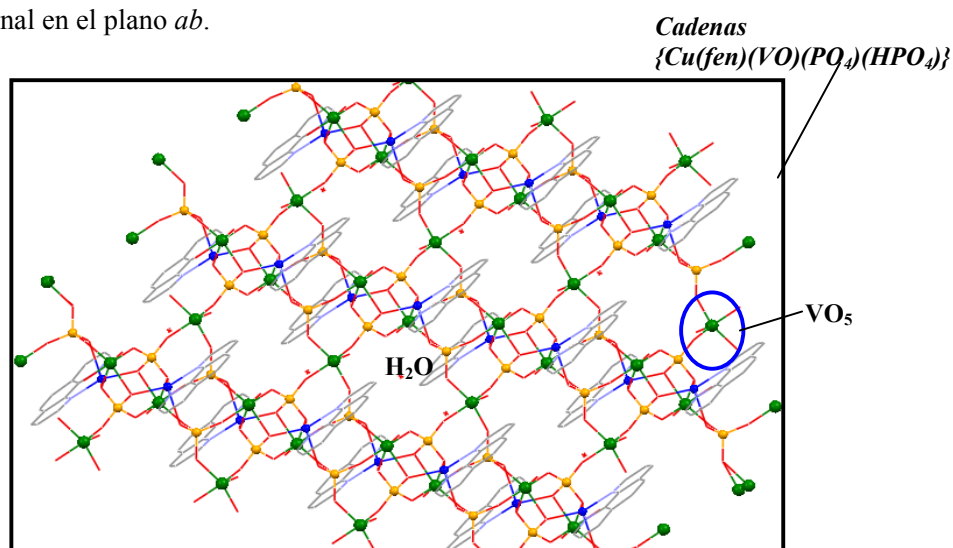


Figura 34.a) Estructura bidimensional $[\{\text{Cu}(\text{fen})\}_2(\text{VO})_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**5b**). ● átomos de V^{V} ,
● átomos de P^{V} ● átomos de Cu^{II} .

Esta conectividad permite distinguir anillos de 16 miembros dentro de los cuales se albergan moléculas de agua de cristalización. Dentro de las cadenas $\{\text{Cu}(\text{fen})(\text{VO})(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)\}$ (Figura 34b) el átomo de Cu^{II} adopta una geometría de pirámide de base cuadrada ($\tau = 0,093$) [67] definida por dos átomos de nitrógeno del ligando 1,10-fenantrolina ($\text{Cu1-N1}: 2,000$ (18) Å; $\text{Cu1-N2}: 2,018$ (18) Å), dos átomos de oxígeno provenientes de dos grupos fosfato ($\text{Cu1-O7}: 2,304$ (16) Å; $\text{Cu1-O15}: 1,986$ (15) Å) y un átomo de oxígeno perteneciente a un centro de V^{IV} hexacoordinado ($\text{Cu1-O11}: 1,945$ (14) Å).

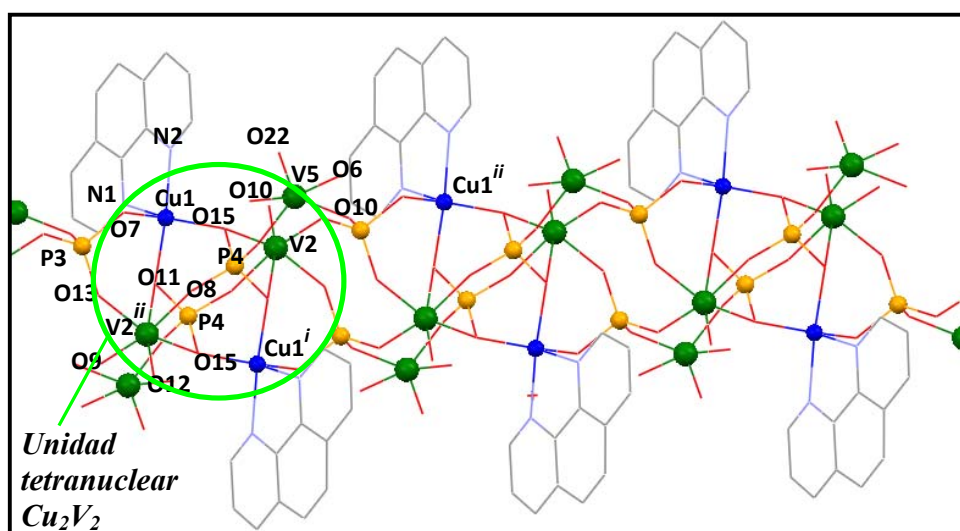


Figura 34 b) Unidad básica de la estructura laminar de $[\{\text{Cu}(\text{fen})\}_2(\text{VO})_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**5b**).
 ● átomos de V^{V} , ● átomos de P^{V} ● átomos de Cu^{II} . (Códigos de simetría *i*: $-1/2-x, 1/2-y, z$ *ii*: $-1+x, y, z$).

El entorno octaédrico distorsionado de V^{IV} (V2) está definido por cinco átomos de oxígeno provenientes de cuatro grupos fosfato ($\text{V2-O9}: 1,993$ (16) Å; $\text{V2-O13}: 1,949$ (15) Å; $\text{V2-O8}: 2,028$ (16) Å, $\text{V2-O11}: 2,295$ (16) Å; $\text{V2-O15}: 2,126$ (16) Å), un átomo de oxígeno terminal ($\text{V2-O12}: 1,599$ (16) Å). Un detalle a destacar es que los átomos de oxígeno O15 y O11 son puentes compartidos por tres centros enlazando simultáneamente un átomo Cu, un átomo de V y un átomo de P, lo que se ha observado en otros sistemas de características similares [38].

El sitio de V^{IV} (V5) con entorno de pirámide de base cuadrada se conforma por cuatro átomos de oxígeno desde cuatro grupos fosfato ($\text{V5-O6}: 1,933$ (17) Å; $\text{V5-O10}: 1,961$ (17) Å; $\text{V5-O6}: 1,933$ (17) Å; $\text{V5-O10}: 1,938$ (17) Å) y en la quinta coordinación un átomo de oxígeno terminal ($\text{V5-O22}: 1,587$ (3) Å), mientras todos los grupos fosfato se encuentran adoptando

geometría tetraédrica. Debido a la variada conectividad presente en la estructura bidimensional, es posible distinguir varias distancias entre cationes metálicos a través de puentes oxo, fosfato y fosfovanadato. La distancia más corta entre los centros de Cu^{II} es $\text{Cu1}\cdots\text{Cu1}^i$ 5,133 (9) Å (Código de simetría: $i: -1/2-x, 1/2-y, z$) a través de un puente 1,3- PO_4 (O11-P4-O15), una distancia más larga $\text{Cu1}\cdots\text{Cu1}^{ii}$ de 8,150 (11) Å (Código de simetría $ii: -1+x, y, z$) unidos por un puente fosfovanadato (O15-V2-O9-P3-O7), y la distancia $\text{Cu1}\cdots\text{Cu1}$ intercadena de 10,243 (8) Å producida a través de un grupo $\{\text{VO}_5\}$ (V5). También es posible observar distancias menores entre centros de cobre y vanadio a través de puente O- PO_3 : (Cu1-O15-V2; Cu1-O11-V2ⁱⁱ) con distancias $\text{Cu1}\cdots\text{V2}$ de 3,360 (9) Å y 3,761 (9) Å, respectivamente. Mientras que las distancias entre centros de vanadio octaédrico y pirámide de base cuadrada se producen por medio de puentes 1,3- PO_4 (V2-O13-P3-O10-V5 y V2-O8-P4-O11-V2ⁱⁱ) con distancias $\text{V2}\cdots\text{V5}$ 6,354 (11) Å y $\text{V2}\cdots\text{V2}^{ii}$ 4,996 (12) Å, respectivamente. Esta disposición permite identificar una unidad tetranuclear compuesta por dos átomos de Cu^{II} (Cu1, Cu1ⁱ) y dos átomos de V^{IV} (V2, V2ⁱ) enlazados a través de puentes: 1,1- PO_4 , 1,3- PO_4 y $\mu_2\text{-}\eta^3\text{-PO}_4$. (Figura 34 b). Los cálculos de enlace realizados para los cationes metálicos del compuesto **(5b)** permitieron obtener valores de 2,3 para el catión Cu^{II} y 4,1 para el catión V^{IV} [66]. (Tabla 5S y 8S: parámetros cristalográficos, distancias y ángulos de **(5b)**).

4.1.5.1 Caracterización termogravimétrica de $[\{\text{Cu}(\text{fen})\}_2(\text{VO})_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**5b**)

Para el compuesto **(5b)**, el termograma de la figura 35 muestra que hasta los 250 °C existe estabilidad térmica del compuesto. A los 305 °C y los 378 °C se observan dos procesos cuya suma de pérdida de masa del 9,6 % equivale a la remoción de cuatro moléculas de agua, dos de las cuales son moléculas de cristalización y las restantes dos son moléculas de agua provenientes de la deshidratación de dos grupos $\{\text{H}_2\text{PO}_4\}$ [52]. A mayores temperaturas se aprecia una sucesiva pérdida de masa hasta los 668 °C, cuyo porcentaje de pérdida es del 35,6 %, y se relaciona con la pérdida de dos moléculas del ligando 1,10-fenantrolina, siendo el porcentaje calculado de un 32 %.

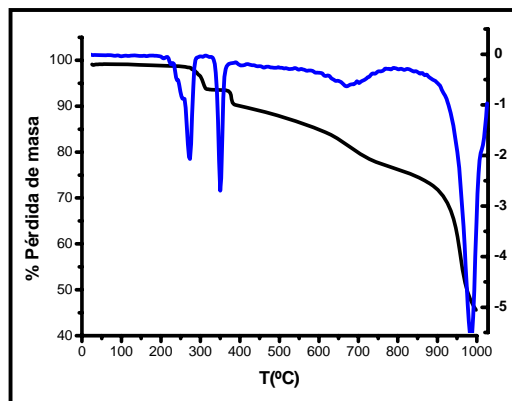


Figura 35. Termograma del compuesto (5b). — Curva TG; — Curva DTG.

4.1.6. $[Cu(fen)_2(VO_4)(H_2PO_4)_2(PO_4)(H_2O)_2]_n$ (6)

La cadena híbrida del compuesto (6) se caracteriza por presentar un sitio de Cu^{II} con entorno de pirámide de base cuadrada ($\tau = 0,086$) [67], el cual se genera por la coordinación de dos átomos de nitrógeno del ligando orgánico 1,10-fenantrolina (Cu1-N1: 2,011 (2) Å; Cu1-N2: 2,017 (18) Å), dos átomos de oxígeno que comparte con dos grupos fosfato (Cu1-O6: 1,924 (16) Å; Cu1-O5 1,938: (15) Å) y un átomo de oxígeno compartido con un centro octaédrico de vanadio (Cu1-O1: 2,243 (15) Å). Se observa que la distancia más corta entre centros de Cu^{II} de los complejos $\{Cu(fen)\}^{2+}$ se produce a través de un puente fosfato bidentado de 3,465(2) Å ($Cu1^i \cdots Cu1^{ii}$, i : $-1/2-x$, $1/2-y$, z ; ii : $-1+x$, y , z), mientras que una segunda distancia $Cu1 \cdots Cu1^i$ de 6,591 (2) Å se presenta a través del puente $\{VO_2(H_2O)_2(HPO_4)_2\}$. El entorno octaédrico del centro de vanadio (V) (Figura 36a) se define por seis átomos de oxígeno; dos compartidos con dos complejos de Cu^{II} (V1-O1: 1,637 (2) Å), dos provenientes de dos grupos fosfato monoprotonado (V1-O2: 1,960 (3) Å) y dos átomos de oxígeno de dos moléculas de agua (V1-O1_w, 2,290 (2) Å).

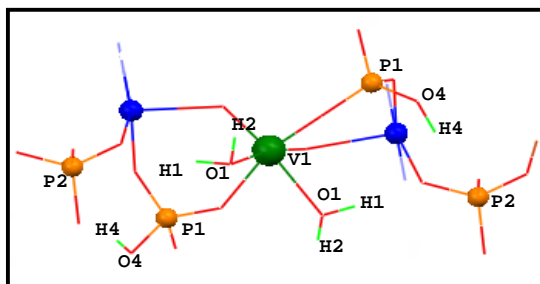


Figura 36a. Esfera de coordinación de geometría octaédrica para el átomo de V.

● átomos de V^V , ● átomos de P^V ● átomos de Cu^{II} .

La cadena híbrida se encuentra estabilizada por interacciones π - π intracadena entre los anillos de los ligandos orgánicos con una distancia de 3,5 Å. (Figura 36b).

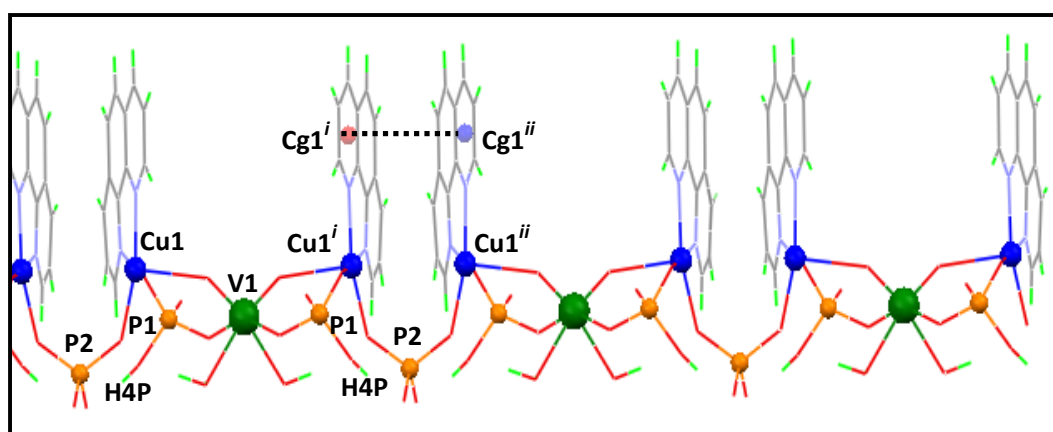


Figura 36 b. Estructura de $[\{Cu(fen)\}_2(VO_4)(H_2PO_4)_2(PO_4)(H_2O)_2]_n$ (6). Vista de la interacción π - π entre ligandos intracadena. ● átomos de V^V , ● átomos de P^V ● átomos de Cu^{II} .

Códigos de simetría *i*: $-1/2-x, 1/2-y, z$ *ii*: $-1+x, y, z$. *CgI*: N1 C8 C9 C11 C12 C10.

A través de los cálculos de suma de enlace valencia se pudo estimar los estados de oxidación para cada catión metálico, obteniéndose valores de 2,5 para el catión Cu^{II} y 4,9 para el catión V^V [66]. (Tabla 5S y 9S: parámetros cristalográficos, distancias y ángulos de (6)).

4.1.6.1. Caracterización termogravimétrica [$\text{Cu}(\text{fen})_2(\text{VO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$]_n (6)

Para el compuesto (6), así como para los compuestos descritos anteriormente, se presenta una relativa estabilidad térmica hasta alrededor de los 230 °C. Por encima de esta temperatura se observan dos procesos a 238 °C y los 374 °C cuyo porcentaje de pérdida de masa suma 9,9 %, lo cual se puede asociar con la remoción de cuatro moléculas de agua, las cuales corresponden a dos moléculas coordinadas al centro octaédrico de vanadio y a dos moléculas de agua provenientes de la deshidratación de dos grupos $\{\text{H}_2\text{PO}_4\}$ [52]. El proceso de pérdida de masa a 423 °C, con una disminución progresiva hasta alrededor de los 900°C corresponde al 57,8 %, y sugiere la pérdida de dos moléculas del ligando 1,10-fenantrolina. Para este proceso el porcentaje calculado de 58,4 %.

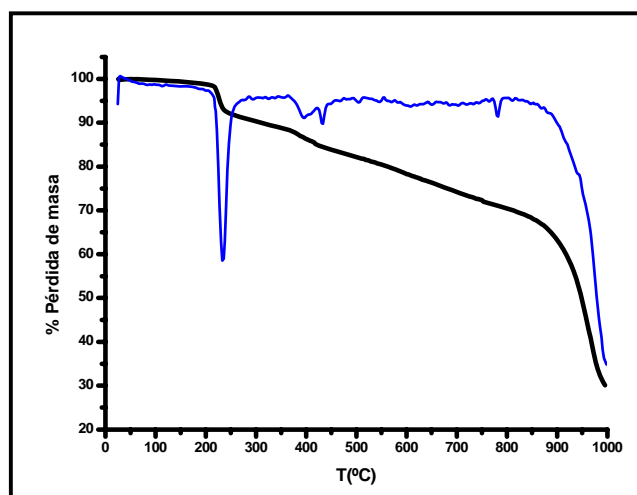


Figura 37. Termograma del compuesto (6)

— Curva TG; --- Curva DTG

Los termogramas de los materiales (4) y (6) no presentan procesos de descomposición a temperaturas comparables, aunque se trata de estructuras de naturaleza relativamente similar. Esto es debido a que cada estructura presenta, en primer lugar, distintos número y tipo de ligandos orgánicos, pero particularmente los aniones fosfato coordinados en cada red cristalina son especies con distinta protonación, lo que lleva a observar procesos de descomposición

adicionales en (6), a los observados para las especies sin protonar como en el caso del compuesto (4).

Al comparar los termogramas de los materiales descritos en esta sección, es posible concluir que en la región alrededor de los 400 °C se produce la pérdida de las moléculas de ligando orgánico, tanto en el compuesto (4) como en (6). Sin embargo, el compuesto (5b) tiene desplazado hacia mayores temperaturas este proceso de liberación, lo que indica que esta estructura bidimensional presenta una relativa mayor estabilidad térmica respecto a los materiales unidimensionales (4) y (6).

4.1.7. $K_3[Fe_{3,26}V_{0,74}(OH)O(PO_4)_4(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ (7)

La estructura tridimensional (7) está constituida por una red completamente inorgánica, cuya particularidad es la presencia de sitios octaédricos de Fe^{III} y V^{III} , lo que la hace totalmente distinta a las estructuras revisadas con anterioridad. La identificación y cuantificación de ambos centros metálicos en la red se realizó por análisis químico SEM-EDXS e ICP, a través de los cuales se pudo establecer que la proporción de ambos cationes es $Fe/V = 4,4:1$. Sin embargo, no fue posible determinar la posición cristalográfica de cada catión metálico, por ello la descripción estructural se realizará identificando los centros metálicos como M. Así se pudo proponer una fórmula, en base a balance de carga y análisis termogravimétrico.

La unidad asimétrica $K_3[Fe_{3,26}V_{0,74}(OH)O(PO_4)_4(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$, presenta la unidad aniónica $\{M_4(OH)O(PO_4)_4(H_2O)_2\}^{3-}$, la cual se encuentra balanceada por tres iones K^+ . (Figura 38)

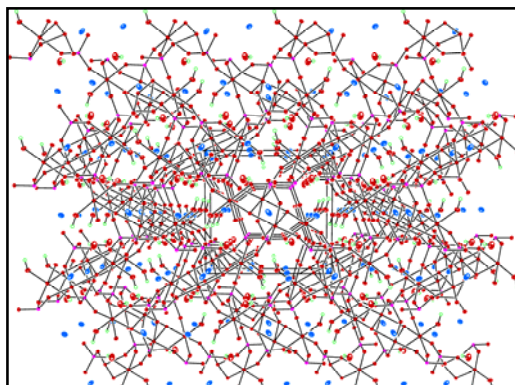


Figura 38. Estructura tridimensional de $K_3[Fe_{3.26}V_{0.74}(OH)O(PO_4)_4(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ (**7**) creciendo a lo largo de la dirección (001). ● átomos de M^{III} ; ● átomos de O, ● átomos de P^V ● átomos de K^+ ; ● átomos de H.
Los cationes K^+ están alojados en el interior de los canales de la estructura (**7**).

La unidad asimétrica de $K_3[Fe_{3.26}V_{0.74}(OH)O(PO_4)_4(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$, corresponde a la mitad de la fórmula del compuesto, y posee diez átomos de oxígeno de los cuales ocho de ellos O2, O3, O5, O6, O7, O8, O9, O10 corresponden a grupos fosfato, mientras el oxígeno O4 ubicado en la posición axial del entorno octaédrico de M^{III} corresponde a una molécula de agua.

Considerando el balance de carga, se propone que el átomo de oxígeno O1 compartido por los centros M1 y M2 es un puente μ_3 hidroxilo (Figura 39), el cual presenta una ocupancia parcial del átomo de hidrógeno. Dentro de la unidad mostrada en la figura 39, existen dos sitios octaédricos no regulares de M, donde M1 exhibe un entorno geométrico definido por cuatro átomos de oxígeno pertenecientes a grupos fosfato (M1-O3ⁱ, 1,961 (2); M1-O5, 1,967 (2); M1-O2 1,983 (2); M1-O6 2,014 (2) Å), un átomo μ_3 -oxígeno (M1-O1, 2,185 (2) Å), mientras la sexta coordinación está ocupada por una átomo de oxígeno proveniente de una molécula de agua con una distancia M1-O4 igual a 1,953 (2) Å., como se mencionó anteriormente.

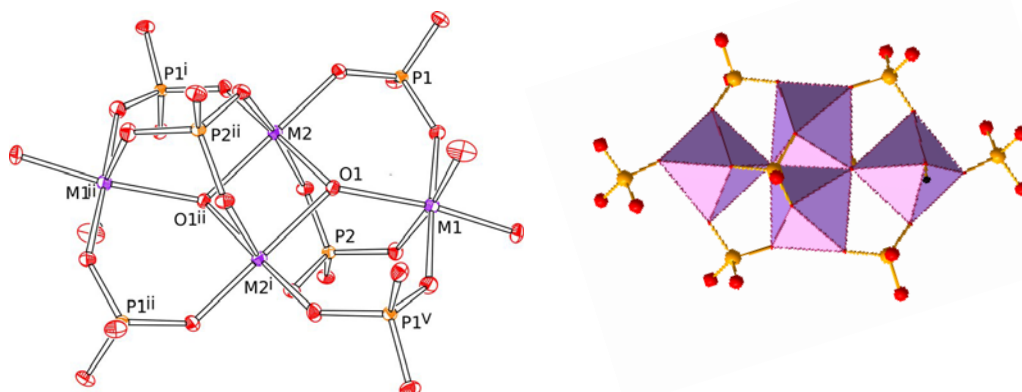


Figure 40. (Izquierda) Cluster M_4O_2 . (Derecha) Esquema poliédrico del cluster.
 (Códigos de simetría: i : $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{5}{2} - z$; ii : $-x, 2 - y, 2 - z$; v : $-\frac{1}{2} + x, \frac{3}{2} - y, -\frac{1}{2} + z$).

Por otra parte, los grupos PO_4 de geometría tetraédrica, que interconectan los centros metálicos presentan distancias P-O en un rango de 1,518-1,550 Å. La conexión entre unidades básicas a través de los grupos fosfato genera una compleja estructura tridimensional. (Tabla 10S y 11S: parámetros cristalográficos, distancias y ángulos de (7)).

4.1.7.1. Caracterización termogravimétrica de $K_3[Fe_{3,26}V_{0,74}(OH)O(PO_4)_4(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ (7).

Debido a que la síntesis del compuesto (7) produjo un bajo porcentaje de rendimiento del mismo, no fue posible realizar el estudio termogravimético.

4.2. Discusión de las síntesis de los materiales híbridos organo-inorgánicos.

4.2.1. Materiales híbridos organo-inorgánicos basados en la red VO.

Como se indicó en la sección 3.1.2.1 para la obtención de $[\{\text{Mn}(\text{fen})_2\}(\text{VO}_3)_2]_n$ (**1**) se adicionó como fuente de fosfato Na_2HPO_4 , con lo cual se esperaba obtener una estructura compuesta por una red inorgánica basada en fosfato de oxovanadio. Esta hipótesis se utilizó, considerando que las constantes de acidez para las especies de vanadio y fósforo son similares, y que en estructuras informadas en literatura existen aquellas basadas en tetraedros de vanadio, análogos a la de los fosfatos. Sin embargo, el grupo $\{\text{PO}_4\}$ no condensó en la red inorgánica, y se obtuvo una red oxovanadio del tipo $\{\text{VO}_3\}_n$. Este hecho es indicativo de que el pH proporcionado por la fuente de fosfato (Na_2HPO_4) de 7,2, no fue el óptimo para la formación de la cadena híbrida de fosfovanadato.

El valor de pH es crucial en el tipo de material que se obtendrá. Por ejemplo, la utilización de sales de fosfato de sodio, las cuales no condensan, ha sido previamente informada por otros investigadores en trabajos de obtención de sistemas oxovanadio. En la síntesis del compuesto $[\{\text{Mn}(\text{fen})_2\}_2\text{V}_4\text{O}_{12}] \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ [53] se utilizó NaH_2PO_4 dando un valor de pH inicial de reacción igual a 5,6. A este valor de pH y en las condiciones antes descritas, no se produjo la condensación de los fragmentos vanadato y fosfato. Tampoco se logró la condensación entre los grupos vanadato, y como producto se obtiene un sistema molecular (Figura 41). Por otra parte, la fuente de vanadio utilizado es la misma que en [53], aunque para la obtención de (**1**) se duplicó la proporción que, en conjunto con el valor de pH inicial de reacción, permitió la condensación de los grupos vanadato y como consecuencia, una especie que se expande unidimensionalmente.

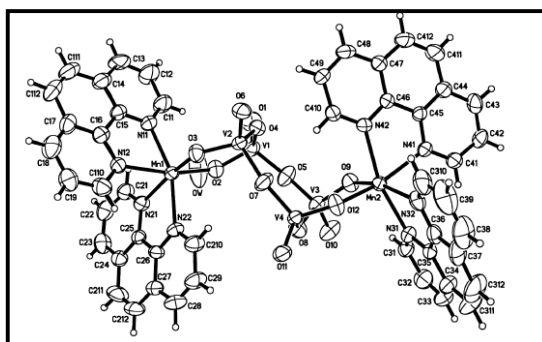


Figura 41. Estructura molecular de $[\{\text{Mn}(\text{fen})_2\}_2\text{V}_4\text{O}_{12}] \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$. Dos complejos $\{\text{Mn}(\text{fen})_2\}^{2+}$ se encuentran conectados a través de un anillo tetraavanadato $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$.

Cuando el valor de pH de reacción desde las condiciones sintéticas utilizadas en **(1)** fue ajustado incorporando H_3PO_4 (1,73M) hasta obtener un valor de aproximadamente 2, se obtuvo como producto una especie unidimensional $[\text{V}_4\text{O}_{10}(\text{fen})_2]_n$ [44], constituida por complejos $\{\text{V}^{\text{V}}(\text{fen})\}^{5+}$ enlazados a través de tetraedros $\{\text{VO}_4\}$ (Figura 42). El valor de $\text{pH} = 2$ evitó tanto la condensación de los fosfatos, como también la coordinación de Mn^{II} a grupos oxovanadio.

El compuesto $[\text{V}_4\text{O}_{10}(\text{fen})_2]_n$ también fue obtenido por Li y colaboradores [44] en cuya síntesis se utilizó V_2O_5 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, fen y agua. El pH de esta reacción no fue informado por los autores. Las condiciones de síntesis, claramente diferentes a las utilizadas en este trabajo, no permitieron la coordinación del catión secundario (Cu^{II}) a la red híbrida.

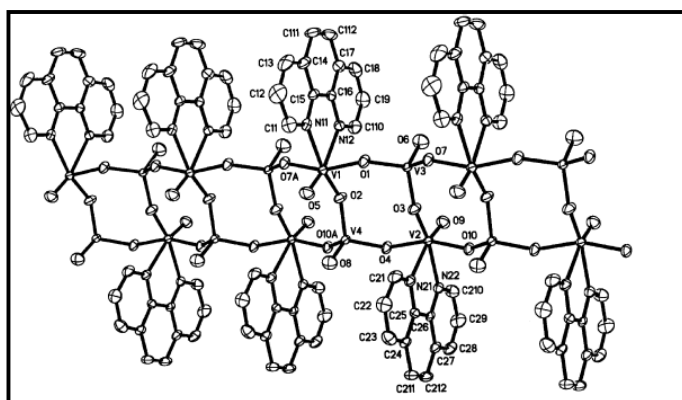


Figura 42. Vista de la estructura tipo cadena de $[\text{V}_4\text{O}_{10}(\text{fen})_2]_n$.

Fernández y colaboradores [71] aislaron dos materiales de estructura tridimensional diferentes, $[\{\text{Mn}(4,4'\text{-bipy})\}(\text{VO}_3)_2](\text{H}_2\text{O})_{1,16}$ **(a)** y $[\{\text{Mn}(4,4'\text{-bipy})_{0,5}\}(\text{VO}_3)_2](\text{H}_2\text{O})_{0,62}$ **(b)**. Se utilizaron los mismos reactivos de partida para sintetizar ambos compuestos, pero las reacciones se realizaron a diferentes valores de pH.

El compuesto **(a)** (Figura 43) fue obtenido en un medio reaccionante a $\text{pH} = 6$, ajustado con HNO_3 1M, mientras que la especie **(b)** fue obtenida a $\text{pH} = 4$, ajustado con el mismo ácido. El ligando orgánico utilizado en esta síntesis fue 4,4'-bipiridina, a diferencia del ligando utilizado en esta tesis, 2,2'-bipiridina.

Ambas estructuras presentan igual dimensionalidad, donde las láminas inorgánicas están constituidas por octaedros de Mn^{II} , unidos a través de grupos oxovanadio. Las láminas se encuentran enlazadas a través del ligando 4,4'-bipiridina, el cual coordina covalentemente a dos centros de Mn^{II} localizados en dos láminas diferentes.

El compuesto **(a)** fue obtenido en un medio reaccionante a pH = 6, ajustado con HNO₃ 1M, mientras que la especie **(b)** fue obtenida a pH = 4, ajustado con el mismo ácido. El ligando orgánico utilizado en esta síntesis fue 4,4'-bipiridina, a diferencia del ligando utilizado en esta tesis, 2,2'-bipiridina.

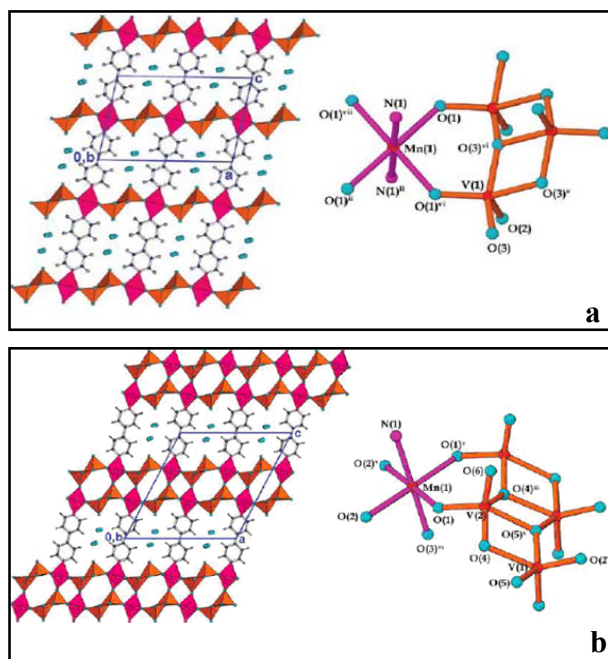


Figura 43. Arriba. Vista del compuesto $[\{Mn(bipy)\}(VO_3)_2](H_2O)_{1,16}$ **(a)**. Abajo. Vista del compuesto $[\{Mn(bipy)_{0,5}\}(VO_3)_2](H_2O)_{0,62}$ **(b)**. Los ligandos 4,4'-bipiridina dan lugar a una estructura del tipo 3D en ambas estructuras.

Ambas estructuras presentan igual dimensionalidad, donde las láminas inorgánicas están constituidas por octaedros de Mn^{II}, unidos a través de grupos oxovanadio. Las láminas se encuentran enlazadas a través del ligando 4,4'-bipiridina, el cual coordina covalentemente a dos centros de Mn^{II} localizados en dos láminas diferentes.

Sin embargo, en **(a)** puede observarse que centros de V^V pentacoordinados dentro de la lámina producen la propagación de la cadena zigzag a través de la unión del grupo {VO₅} enlazado a octaedros de Mn^{II}, mientras que en **(b)** existen dos sitios cristalográficos diferentes para el catión vanadio. Los anillos de seis miembros presentes en esta estructura se producen por la unión de

grupos tetraédricos $\{VO_4\}$, pirámide de base cuadrada $\{VO_5\}$ y octaedros de Mn^{II} , que comparten sus vértices, generando la lámina inorgánica. Esta es la diferencia más relevante entre ambas estructuras, dando cuenta que el pH utilizado permitió que los precursores en reacción dieran origen a distintos arreglos estructurales en cada caso.

Como resumen, se puede indicar que la acidez del medio reaccionante influye drásticamente en la capacidad coordinativa de las especies en reacción, y así el tipo de geometrías condensadas en la red inorgánica. Particularmente, con los ejemplos presentados en esta discusión se puede inferir que a pH ácido-neutro, es posible la obtención de sistemas híbridos constituidos por complejos octaédricos imínicos de Mn^{II} y red inorgánica basada en tetraedros de vanadio V^V , lo que es consecuente con la estructura $[Mn(fen)_2(VO_3)_2]_n$ **(1)**. Sin embargo, en el compuesto $[\{Mn(bipy)(VO_3)_2\} \{VO_2(bipy)\} (VO_3)(V_2O_6)]_n$ **(2)** el entorno geométrico de V^V es octaédrico y además está formando un complejo con el ligando orgánico. Además, bajo las condiciones sintéticas utilizadas para la obtención de **(1)** y **(2)**, la acidificación del medio reaccionante no promueve la condensación del grupo fosfato, ya que a valores de pH igual a 4 y 6, este anión se encuentra diprotonado $H_2PO_4^-$ (Figura 44) lo que podría dificultar dicha condensación. Al bajar aun más el pH a 2 el ion Mn^{II} pierde la capacidad de enlazar al ligando orgánico y se obtiene la especie unidimensional correspondiente a $[V_4O_{10}(fen)_2]_n$.

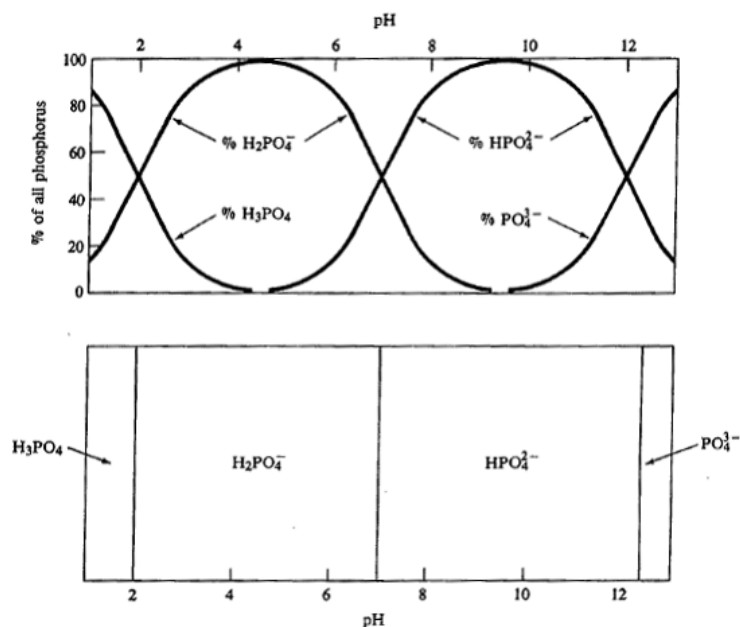


Figura 44. Diagrama de distribución (arriba), y predominancia de las especies de fosfato (abajo).

4.2.2. Síntesis de materiales híbridos con base inorgánica fosfato de oxovanadio VPO (V^V)

A diferencia de las síntesis de los materiales híbridos, funcionalizados con complejos de Mn^{II} se puede observar que la acidez del medio de reacción favorece la obtención de los cuatro compuestos $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{VO}_2)(\text{PO}_4)]_n$ (**4**), $[\text{Cu}(\text{fen})(\text{VO}_2)(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)]_n$ (**5a**), $[\{\text{Cu}(\text{fen})\}_2(\text{VO})_3(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**5b**) (V^{IV}) y $[\text{Cu}(\text{fen})]_2(\text{VO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$ (**6**).

Como se mencionó anteriormente, a pH cercanos a 1 en el caso de la síntesis con Mn^{II} sólo se obtuvo una especie unidimensional de vanadio (V), donde ni el metal secundario ni el grupo fosfato coordinaron a la red. En cambio, bajo las condiciones utilizadas en este trabajo para los compuestos de Cu^{II}, los grupos fosfato enlazan covalentemente tanto al catión Cu^{II} como a los grupos de oxovanadio, lo que puede deberse a la plasticidad del átomo de cobre. De esta manera el ión metálico secundario Cu^{II}, se encuentra como complejo $\{\text{Cu}(\text{bipy})\}^{2+}$ para el compuesto (**4**) y $\{\text{Cu}(\text{fen})\}^{2+}$ para (**5a**), (**5b**) y (**6**).

El compuesto híbrido $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{VO}_2)(\text{PO}_4)]_n$ (**4**) presentado en este trabajo de tesis también fue obtenido por Shi y colaboradores [36]. Estos autores informan la utilización de una mezcla reaccionante de V₂O₅, Cu(NO₃)₂·6H₂O, NaH₂PO₄ y 2,2'-bipiridina, respecto a la utilizada para la obtención de (**4**) (H₃PO₄, CuO, NaVO₃, 2,2'-bipiridina). La temperatura de calentamiento en la síntesis de (**4**) (200°C) fue más alta que la informada por Shi (160°C) y el tiempo de reacción también fue diferente. Respecto de los valores de pH iniciales, Shi y colaboradores no informan su valor. Las condiciones de reacción son claramente diferentes (temperatura, reactantes y tiempos de reacción). Sin embargo, el compuesto obtenido es el mismo, lo que indicaría una alta estabilidad termodinámica de éste.

El compuesto (**6**) también fue obtenido en condiciones sintéticas diferentes, a las utilizadas en el trabajo de Cui y colaboradores [40]. Ellos informan el uso de una mezcla de Cu(CH₃CO₂)₂·H₂O, V₂O₅, H₃PO₄ y 1,10-fenantrolina, la cual fue calentada a 180°C por 3 días. Para la obtención de (**6**) en esta tesis, se utilizaron reactivos diferentes, CuCl₂·4H₂O y NaVO₃. Además en esta última síntesis, la fuente de vanadio es una especie molecular en solución, a diferencia de la reacción informada por Cui, donde la fuente de vanadio es el compuesto laminar V₂O₅. La utilización de V₂O₅ implica que el compuesto extendido debe romperse en fragmentos menores para permitir la condensación de unidades vanadato con unidades fosfato, es decir, condiciones más drásticas que requieren de mayor energía. La reacción realizada por Cui fue a 180°C, temperatura más alta que la utilizada en este trabajo (120°C); esto permitiría la obtención

de fragmentos menores lo que favorecería la reacción, y por ende la condensación de fragmentos vanadato con unidades fosfato para dar finalmente el mismo compuesto obtenido en esta tesis.

La funcionalización de redes inorgánicas VO y VPO con complejos imínicos de Cu^{II} ha sido ampliamente informada en la bibliografía. Las redes inorgánicas de fosfato de oxovanadio informadas, presentan diferentes dimensión que van desde 0D hasta 2D [30-40]. Un ejemplo donde la variación de la acidez del medio determina la dimensionalidad del producto final, es el trabajo publicado por Finn y Zubieta [31]. Las figuras 45 y 46 muestran las estructuras informadas de ambos compuestos obtenidos.

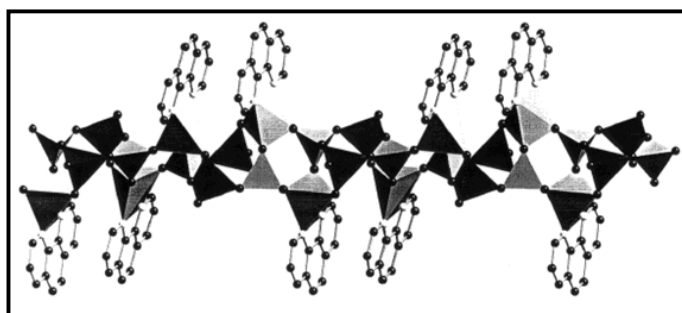


Figura 45. Estructura unidimensional de $[\text{Cu}(\text{fen})(\text{VO}_2)(\text{PO}_4)]_n$

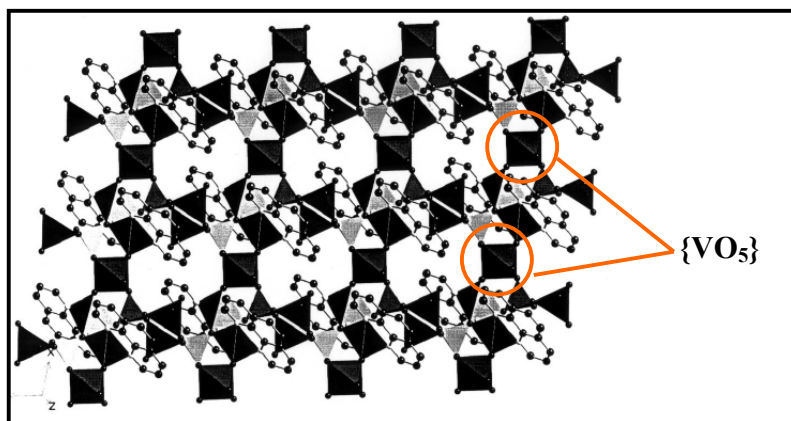


Figura 46. Estructura laminar de $[\{\text{Cu}(\text{fen})\}_2(\text{VO}_2)_3(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$

La estructura tipo cadena $[\text{Cu}(\text{fen})(\text{VO}_2)(\text{PO}_4)]_n$ (Figura 45) y el sistema laminar $[\{\text{Cu}(\text{fen})\}_2(\text{VO}_2)_3(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$ (Figura 46) se obtienen simultáneamente en una misma

reacción. Sin embargo, al alcalinizar la reacción por la adición de una solución acuosa de hidróxido de tetrabutilamonio al 40%, permite obtener la fase cristalina del sistema laminar.

En ambas estructuras los centros de Cu^{II} se encuentran en geometría de pirámide de base cuadrada con ligandos fen coordinados. En ambos compuestos en vanadio está en estado de oxidación (V). Es posible inferir que el pH más básico permitió obtener un mejor rendimiento de la fase con un mayor grado de condensación, llegando exclusivamente a un compuesto laminar.

4.2.3. Síntesis de materiales organo-inorgánicos con centros de V^{III} y V^{IV}

Como se ha discutido previamente, los compuestos orgánicos actúan generalmente como ligandos, produciendo cambios en la dimensión, como también como compensadores de carga. Sin embargo, algunos de estos ligandos pueden actuar como agentes reductores. Por ejemplo, en la síntesis del compuesto $[\{\text{Cu}(\text{fen})\}_2(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_3(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**5b**), realizada a alta temperatura (200°C), el compuesto orgánico actúa como ligando y como agente reductor, ya que se parte de $\text{V}(\text{V})$, y el producto obtenido es sólo $\text{V}(\text{IV})$.

Existe otra síntesis donde se utiliza una mezcla de ligandos orgánicos nitrogenados, una mezcla de bipy e hidroxilamina, obteniéndose $[(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_3(\mu_5\text{-PO}_4)_2(\text{bipy})(\mu\text{-OH}_2)]\cdot 1/3 \text{H}_2\text{O}$ (**8**). Esta reacción también fue realizada a altas temperaturas (200°C). Solo el reactivo bipy actúa como ligando en la estructura final, mientras que la hidroxilamina no coordinó y probablemente es el principal agente reductor, ya que en esta reacción también se partió de V^{V} . Por último, cuando se utiliza un compuesto orgánico nitrogenado que es un conocido agente reductor (1,2-fenilendiamina), se obtiene $\text{K}_3[\text{Fe}_{3,26}\text{V}^{\text{III}}_{0,74}(\text{OH})\text{O}(\text{PO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**7**). Aun cuando la temperatura de reacción es relativamente baja (130°C), el producto final contiene V^{III} pese a que el precursor utilizado fue V^{V} .

Es interesante mencionar que dos ligandos similares desde el punto de vista electrónico como son bipy y fen, pueden dar compuestos muy diferentes en condiciones similares. Por ejemplo, dos reacciones realizadas en iguales condiciones: una utilizando el ligando bipy y la otra fen, (manteniendo todo el resto idéntico) producen compuestos 1D (**5a**) y 2D (**5b**) respectivamente. Es más, el compuesto (**5a**) contiene sólo V^{V} y el compuesto (**5b**) V^{IV} . Existe un compuesto igual a (**5b**) publicado por Zubieta y colaboradores,

$[\{\text{Cu}(\text{bipy})\}_2(\text{VO})_3(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, el cual fue obtenido en distintas condiciones sintéticas. Las láminas inorgánicas son idénticas y en ambos compuestos el vanadio se encuentra como V^{IV} .

Para la obtención hidrotermal de **(5b)** se utilizó una mezcla de CuO , fen, H_3PO_4 , NaVO_3 , mientras el compuesto informado por Zubieta fue obtenido a partir de la mezcla Cu_2O (agente reductor), bipy, H_3PO_4 , Na_3VO_4 ; las variables tiempo de reacción (4 días) y la temperatura (200°C) fueron idénticas.

El ligando orgánico (bipy) utilizado por Zubieta es diferente al utilizado para la obtención de **(5b)** (fen), siendo ambos ligandos compuestos imínicos. En ambos compuestos el vanadio se reduce V^{V} a V^{IV} en condiciones hidrotermales. Se obtiene el compuesto de estructura bidimensional $[\{\text{Cu}(\text{bipy})\}_2(\text{VO})_3(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, cuya fórmula mínima es semejante a la del compuesto laminar **(5b)**, exhibiendo el mismo tipo de conectividad y centros paramagnéticos (Figura 47). Para el compuesto **(5b)** el agente reductor es la fenantrolina, mientras que en la formación del compuesto informado por Zubieta existe un agente reductor más potente, como es el óxido de cobre(I), Cu_2O . En ambos compuestos finales, **(5b)** y el informado por Zubieta, el cobre está en su estado de oxidación (II).

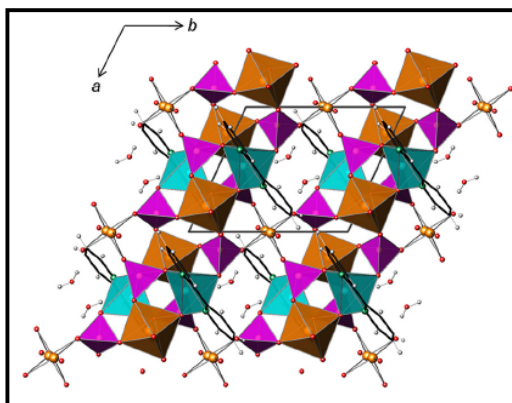


Figura 47. Representación poliédrica del sistema laminar publicada por Finn y Zubieta [2]

4.2.3.1. $\text{K}_3[\text{Fe}_{3.26}\text{V}_{0.74}(\text{OH})\text{O}(\text{PO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (7)

En el caso de la estructura tridimensional obtenida, la reducción parcial del catión V^{V} inicial a V^{III} es producida por la presencia del ligando 1,2-fenilendiamina, el cual se caracteriza por sus excelentes propiedades redox. Por lo tanto se obtiene el compuesto

$K_3[Fe_{3,26}V_{0,74}(OH)O(PO_4)_4(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$, con una relación molar de V^{III}/Fe^{III} de 1:4. La adición de este ligando tuvo como finalidad inicial la incorporación de esta molécula en la forma de complejo de Fe^{III} , o bien de V^V , enlazado covalentemente a la red. Sin embargo, las condiciones de síntesis utilizadas llevaron a la obtención del sistema Fe^{III}/V^{III} dentro de una matriz inorgánica, constituida por grupos fosfato, es decir, se logró la obtención de una red de fosfato con dos metales de transición.

La síntesis hidrotermal para la obtención de estructuras fosfato de hierro ha sido ampliamente utilizada, aunque hasta hoy se desconocen los mecanismos de reacción que llevan a la formación de los compuestos. Un compuesto de similares características estructurales que **(7)** fue obtenida por Shi y colaboradores [18]. Estos investigadores obtienen el compuesto $K[(FeV)(PO_4)_2(OH)(H_2O)] \cdot H_2O$, con una relación molar de V^{III}/Fe^{III} de 1:1, cuya estructura tridimensional y estudio magnético fue revisado en la sección bibliográfica 1.4.2. Un factor en común que presenta la síntesis informada por Shi y la utilizada en esta tesis para la obtención de **(7)** es la adición de un ligando orgánico. Shi informa el uso de piperacina ($C_4H_{10}N_2$), la cual se comporta como una base débil y además es un agente reductor más suave que la 1,2-feniléndiamina. Así como con la 1,2-feniléndiamina en la síntesis de **(7)**, la piperacina no aparece en la estructura final, produciéndose $K[(FeV)(PO_4)_2(OH)(H_2O)] \cdot H_2O$. Sin embargo, en la reacción cumple el rol de agente reductor lo que permite la reducción del catión V^{IV} desde el compuesto de partida $VOSO_4 \cdot nH_2O$ a su especie reducida V^{III} . Es probable que la diferencia en la capacidad reductora del ligando sea la causa de la diferencia existente en la relación de ambos metales, al comparar **(7)** con la red tridimensional informada por Shi.

4.2.3.2. $[(V^{IV}O)_3(\mu_5-PO_4)_2(bipy)(\mu-OH_2)] \cdot 1/3 H_2O$ (8)

Para la obtención del compuesto **(8)**, el uso del agente reductor $NH_2OH \cdot HCl$ además de la presencia del ligando bipy permitieron la reducción de catión V^V a V^{IV} . Las condiciones de síntesis utilizadas en esta tesis para la obtención de **(8)** son levemente distintas a las utilizadas en el trabajo de Yang y Lu [68], los cuales publicaron esta estructura previamente, sintetizando el compuesto también en presencia del reductor hidroxilamina $NH_2OH \cdot HCl$. Sin embargo, estos investigadores informan que en ausencia de este agente reductor y la sustitución de la sal $NaVO_3 \cdot H_2O$ por $VOSO_4$, permite también la obtención de este producto, aunque en un

porcentaje de rendimiento menor. El primer método informado por Yang utiliza una mezcla reaccionante en una proporción 1:1 de VOSO_4 y bipy, siendo el rendimiento de un 40%. En el segundo método, se aumenta el porcentaje de rendimiento del compuesto **(8)** a un 90% con el incremento de la proporción 1: 2,3 de VOSO_4 y bipy. Finalmente el tercer método que utiliza sales de V^{V} y el agente reductor hidroxilamina permite obtener un rendimiento del 95%. En el caso de esta tesis, el porcentaje de rendimiento del 80 % se obtiene con el aumento de la proporción $\text{NaVO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ desde 1:3,3 a 1:5,3. Además esta proporción de reactivos permite obtener cristales de mayor tamaño, lo que permite una mejor separación de la fase cristalina del compuesto **(8)**.

5. Caracterización magnética de los materiales híbridos organo-inorgánicos

A continuación se presentan las medidas de magnetización, realizadas a temperatura variable para los compuestos **(1)**, **(2)**, **(4)**, **(5b)**, **(6)** y **(8)** a campo externo aplicado de 1kOe (0,1T). Todos los datos de susceptibilidad magnética experimentales fueron corregidos por diamagnetismo [72]. Los datos de susceptibilidad magnética correspondientes a los compuestos **(4)** y **(6)** fueron corregidos por paramagnetismo independiente de la temperatura, TIP, con valores de $2,5 \cdot 10^{-4}$ emu ($2,5 \cdot 10^{-7}$ A m²) para **(4)** y $4,0 \cdot 10^{-4}$ emu ($4,0 \cdot 10^{-7}$ A m²) para **(6)**, estimados a partir de la curva $\chi(T^{-1})$.

Los datos de susceptibilidad magnética molar fueron ajustados a través de modelos analíticos y de cálculo para estimar el tipo de fenómeno magnético presente en cada especie, a través del cálculo de las constantes de superintercambio, *J*.

En la Tabla 2 se presentan los datos magnéticos experimentales de los seis materiales híbridos, funcionalizados con complejos de Mn^{II} **(1)** y **(2)**, y con complejos de Cu^{II} **(4)**, **(5b)**, **(6)** y **(8)**.

Tabla 2. Datos magnéticos para los compuestos **(1)**, **(2)**, **(4)**, **(5b)**, **(6)**, **(8)**.

Compuesto	θ (K)	$\mu_{\text{eff}}(\mu_B)$ por centro (300 K)	$\chi T(\text{emu mol}^{-1} \text{ K})$ (300 K)	$\chi T(\text{m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K})$ (300 K)
(1) Mn ^{II} -V ^V	-1,27	5,92	4,40	$5,52 \cdot 10^{-5}$
(2) Mn ^{II} -V ^V	-6,34	5,92	4,41	$5,54 \cdot 10^{-5}$
(4) Cu ^{II} -V ^V	-16,81	1,80	0,38	$4,77 \cdot 10^{-6}$
(5b) 2·Cu ^{II} -3·V ^{IV}	-121,6	1,66	1,74	$2,18 \cdot 10^{-5}$
(6) Cu ^{II} -V ^V	-11,51	1,84	0,84	$1,05 \cdot 10^{-5}$
(8) 3·V ^{IV}	-70,20	1,68	1,06	$1,33 \cdot 10^{-5}$

5.1. Propiedades magnéticas de los materiales híbridos organo-inorgánico basados en la red VO

Los materiales organo-inorgánicos $[\text{Mn}(\text{fen})(\text{VO}_3)_2]_n$ **(1)** y $[\{\text{Mn}(\text{bipy})(\text{VO}_3)_2\}\{\text{VO}_2(\text{bipy})\}(\text{VO}_3)(\text{V}_2\text{O}_6)]_n$ **(2)** presentan una red inorgánica de oxovanadio, en la cual el catión V^{V} es un centro diamagnético ($3d^0$), mientras los cationes paramagnéticos de Mn^{II} ($3d^5$) aportan las propiedades magnéticas al sistema.

Las figuras 48a y 48b muestran las curvas $\chi(T)$ experimentales de los compuestos **(1)** y **(2)**, las cuales muestran que la susceptibilidad se incrementa a medida que disminuye la temperatura. Sin embargo, de las curvas $\chi T(T)$ para **(1)** y **(2)** (Figura 49a y 49b respectivamente) se puede observar que el valor de χT se mantiene relativamente constante, alrededor de $4,40 \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}$ en el rango de los 300-50 K para **(1)** y entre los 300-72 K para **(2)**. Este valor es cercano al valor calculado de $\chi T = 4,375 \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}$, para un sistema magnéticamente diluido de $S=5/2$. Los datos magnéticos permiten calcular el momento magnético efectivo a partir del valor del producto χT a 300 K para **(1)** y **(2)** igual a $5,92 \mu_{\text{B}}$, consecuente con el valor para un centro paramagnético magnéticamente diluido con $S = 5/2$, igual a $5,91 \mu_{\text{B}}$. A temperaturas menores se observa una disminución abrupta del valor de χT , llegando a un valor de $3,03 \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}$ a los 2,2 K para **(1)** y a $1,68 \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}$ a los 2 K para **(2)**. Este comportamiento indicaría la presencia de interacciones antiferromagnéticas débiles entre los centros de Mn^{II} .

De la curva del inverso de la susceptibilidad $\chi^{-1}(T)$ se utilizó el rango de altas temperaturas de la zona desacoplada entre los 200-300 K para estimar el valor de la constante de Weiss para los compuestos **(1)** y **(2)**, obteniéndose valores de $\theta = -1,27 \text{ K}$ para **(1)** y $-6,99 \text{ K}$ para **(2)**. (Inserto, Figura 49a y 49b). Ambos valores negativos indican que tanto para **(1)** como para **(2)** existe un comportamiento global antiferromagnético débil.

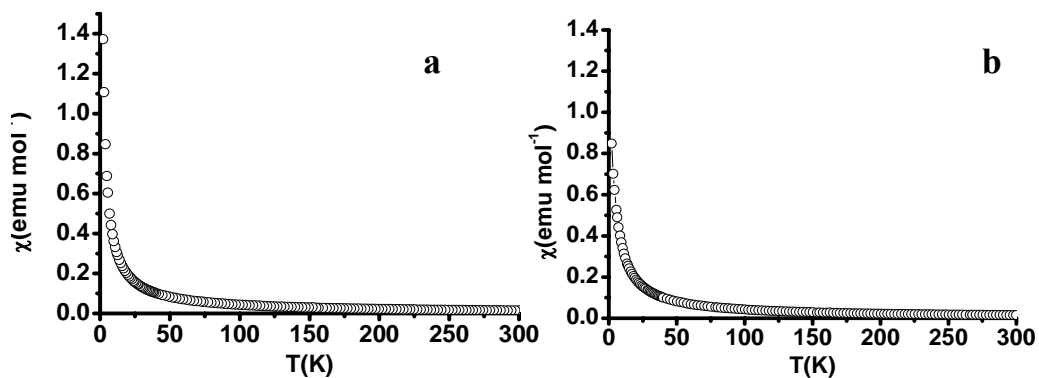


Figura 48. Dependencia de $\chi(T)$ a 1KOe para los compuestos (1) y (2).

a) $[\text{Mn}(\text{fen})_2(\text{VO}_3)_2]_n$ (1) b) $[\{\text{Mn}(\text{bipy})(\text{VO}_3)_2\}\{\text{VO}_2(\text{bipy})\}(\text{VO}_3)(\text{V}_2\text{O}_6)]_n$ (2).

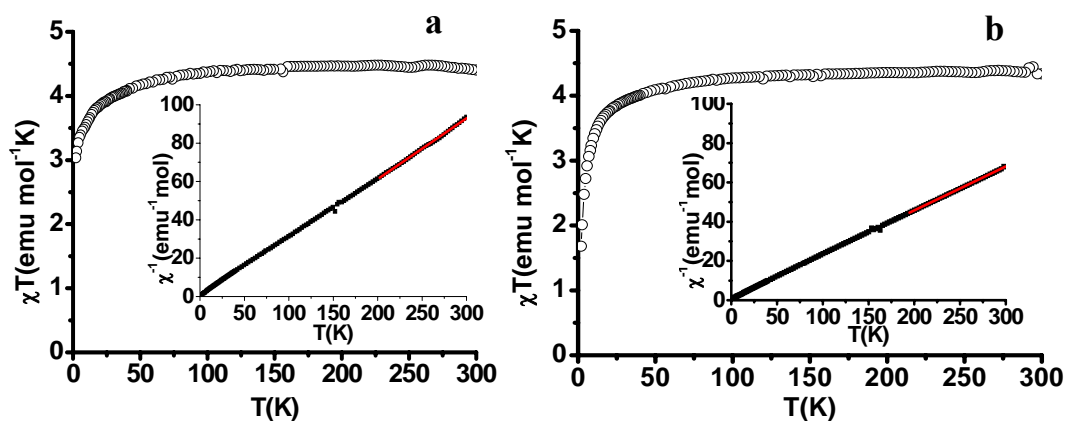


Figura 49. Curvas experimentales $\chi T(T)$ y $\chi^{-1}(T)$ para

a) $[\text{Mn}(\text{fen})_2(\text{VO}_3)_2]_n$ (1) y b) $[\{\text{Mn}(\text{bipy})(\text{VO}_3)_2\}\{\text{VO}_2(\text{bipy})\}(\text{VO}_3)(\text{V}_2\text{O}_6)]_n$ (2)

Para comprender el tipo de interacción magnética, y la influencia de los átomos puente sobre el comportamiento magnético que exhibe cada especie, es relevante considerar las características estructurales que presenta cada compuesto. Un análisis magneto-estructural de los compuestos involucra la correlación de la magnitud del fenómeno de intercambio con la naturaleza de los puentes existentes entre los centros paramagnéticos interactuantes. Por ejemplo, el número de átomos puente involucrados, los ángulos entre estos átomos puente y los centros paramagnéticos son determinantes en el tipo de acoplamiento.

Por otro lado, estos compuestos presentan muchas veces fenómenos magnéticos de orden superior al molecular. Es el caso de **(1)** y **(2)** donde tanto la dimensión estructural como el fenómeno magnético son unidimensionales.

Para poder entender el fenómeno magnético, es posible utilizar modelos analíticos moleculares que permitan aislar los fenómenos más relevantes en una subred magnética de orden superior. Como se sabe, el fenómeno magnético es función del número de átomos puente entre los centros paramagnéticos, y por lo tanto de la distancia que los separa. Es posible entonces, predecir que dos centros paramagnéticos interactuantes muy alejados presentarán un fenómeno magnético menor a aquellos que se encuentren más cercanos.

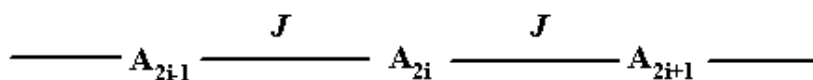
A modo de ejemplo, si un compuesto es bidimensional tanto en lo estructural como en lo magnético, y los centros paramagnéticos de esta lámina se encuentran formando pares, los que se interconectan con otros pares a distancias mayores que la intra-par, permiten entonces utilizar un modelo de dímero molecular para extraer la interacción más fuerte del sistema (intra-par), siendo ésta una buena aproximación. En la presente tesis se utilizaron diversos modelos analíticos para poder extraer el mayor número de fenómenos magnéticos de los compuestos estudiados, que presentan orden superior a cero dimensional en lo magnético.

5.1.1. $[Mn(fen)_2(VO_3)_2]_n$ (**1**)

Para el compuesto **(1)** se puede identificar un camino de intercambio magnético entre los cationes de Mn^{II} , a través del puente $\{VO_2\}_2$ con una distancia interatómica de 9,00 Å, con cinco átomos puente involucrados $\{Mn1-O6-V1-O4-V2-O2-Mn1^{II}\}$

Los puentes vanadato son capaces de transmitir el fenómeno de superintercambio. Dependiendo del grado de distorsión de éstos se han observado diferentes intensidades del fenómeno entre centros que interactúan a veces ferromagnéticamente, y en un mayor número de casos, antiferromagnéticamente [15, 32, 59, 60]. Sin embargo, la intensidad del acoplamiento magnético también es inversamente proporcional al número de átomos puente. En **(1)** se puede considerar el camino de intercambio $Mn1-O6-V1-O4-V2-O2-Mn1^{II}$, que se repite continuamente a lo largo de la estructura, lo que se puede relacionar con un acoplamiento magnético en un sistema unidimensional, es decir tanto la estructura como la red magnética son unidimensionales. Como las distancias entre los átomos de Mn^{II} es la misma a lo largo de la estructura, se puede

abordar este sistema como una cadena regular infinita con un sólo valor de J . (Esquema 2) (Figura 50)



Esquema 2

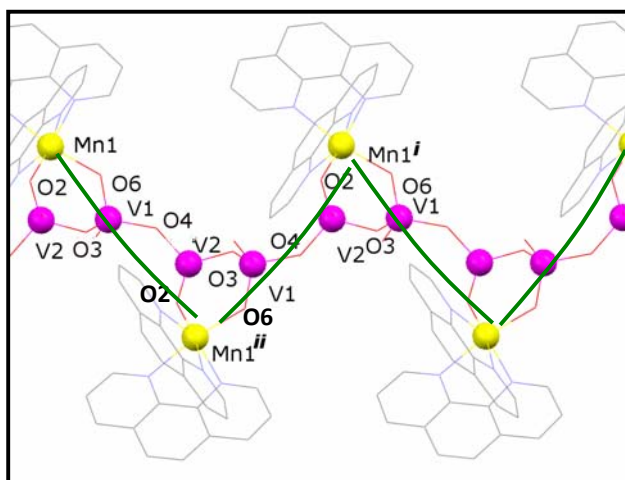


Figura 50. Línea color verde indica la distancia entre los centros de Mn^{II} interactuantes.

$[\{\text{Mn}(\text{fen})_2\}(\text{VO}_3)_2]_n(\mathbf{1})$. ● átomos de Mn^{II} ● átomos de V^{V}

El modelo analítico de cadena regular para centros acoplados de spin $5/2$, está descrito por el Hamiltoniano de spin isotrópico (5), cuya expresión analítica es la que se muestra a continuación [73,74]:

$$H = -J \sum_{i=1}^{n-1} \hat{S}_{A_i} \cdot \hat{S}_{A_{i+1}} \quad \chi = \frac{Ng^2 \beta^2 S(S+1)}{3kT} \cdot \frac{1+u}{1-u} \quad (10)$$

$$u = \coth \left[\frac{JS(S+1)}{kT} \right] - \left[\frac{JS(S+1)}{kT} \right]^{-1}$$

Donde g y β corresponden al factor giromagnético y al magnetón de Bohr respectivamente, mientras que N es el número de Avogadro y k la constante de Boltzman.

En la figura 51 se muestra el ajuste de los datos magnéticos, utilizando la ecuación (10) con un valor de $J = -0,30 \text{ cm}^{-1}$ y $g = 2,00$ ($R = 2,77 \cdot 10^{-4}$)

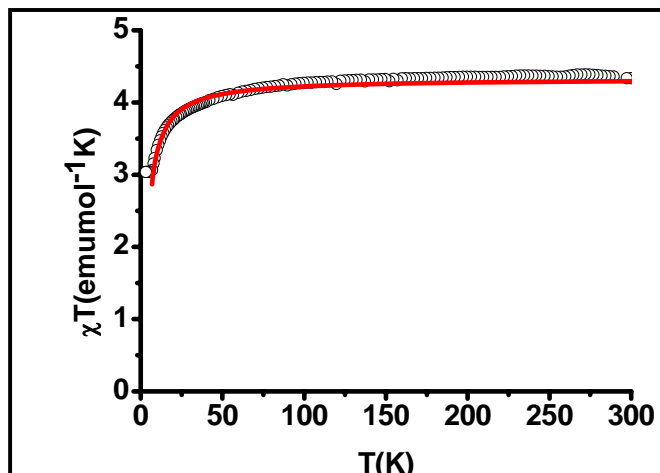


Figura 51. ○ Datos experimentales, — Datos de ajuste.

Ajuste sobre los datos experimentales $\chi T(T)$ para $[\text{Mn}(\text{fen})_2(\text{VO}_3)_2]_n$ (**1**), utilizando la ecuación (23)

El valor de J obtenido del ajuste da cuenta de la débil interacción magnética entre los centros de Mn^{II} , debido principalmente al número de átomos involucrados en el puente. El modelo analítico de cadena regular, utilizado para el ajuste de los datos magnéticos, entrega una aproximación satisfactoria del tipo de fenómeno magnético presente.

Wang y colaboradores [78] han determinado para el compuesto $[\text{Mn}(\text{dca})(\text{bpa})]_n$ valores de g igual a 2,002 a través de medidas de EPR. También ajustaron datos magnéticos experimentales y obtuvieron por ajuste valores de $g = 2,00$ y $J = -1,25 \text{ cm}^{-1}$. $[\text{Mn}(\text{dca})(\text{bpa})]_n$ presenta una estructura del tipo cadena regular de Mn^{II} , con puentes dicianodiamida con distancias $\text{Mn} \cdots \text{Mn}$ mayores a 7 \AA . El valor de la constante de superintercambio J es algo mayor que el obtenido para (**1**), pero hay que tomar en cuenta que el tipo de puente es de naturaleza diferente al existente en el compuesto estudiado, y esto hace que sea difícil una real comparación. Se sabe que la naturaleza de los átomos, involucrados en el puente que transmite el fenómeno de superintercambio, influye sobre el fenómeno mismo.

5.1.2 $[\{ \text{Mn}(\text{bipy})(\text{VO}_3)_2 \} \{ \text{VO}_2(\text{bipy}) \} (\text{VO}_3)(\text{V}_2\text{O}_6)]_n (2)$

En la estructura unidimensional de (2) se pueden distinguir cuatro posibles caminos de intercambio magnético entre los centros de Mn^{II} , a través de puentes oxovanadio con distinto número de átomos puente involucrados (Figura 52)

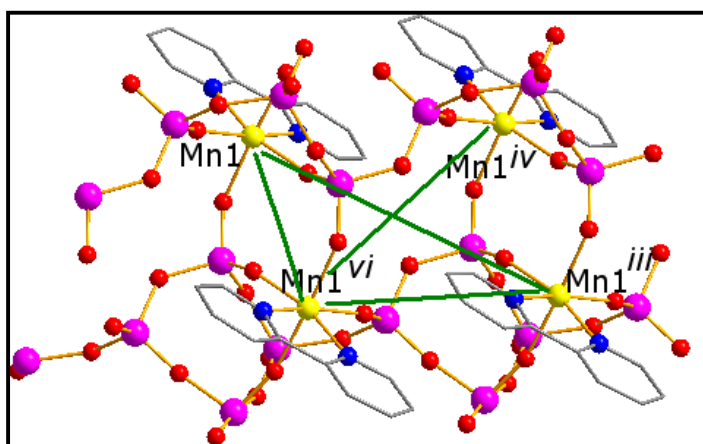


Figura 52. Línea color verde indica los cuatro centros de Mn^{II} interactuantes para la estructura (2).

En una primera aproximación *i*) se puede asumir que la interacción magnética más intensa se produce entre dos centros acoplados de Mn^{II} enlazados por puentes $\{\text{VO}_2\}$ que implican una unión a través de 3 átomos ($\{\text{Mn1}-\text{O10}-\text{V4}-\text{O6}-\text{Mn1}^{\text{vi}}\}$, formando un sistema dinuclear, dando una distancia intermetálica $\text{Mn1} \cdots \text{Mn1}^{\text{vi}}$ de 5,34 Å (Figura 53). Se ajustaron los datos magnéticos experimentales con el uso del modelo analítico para un sistema dinuclear de spin $S=5/2$. El Hamiltoniano isotrópico utilizado, como definido en la ecuación (3) es:

$$H = -J \cdot \hat{S}_a \cdot \hat{S}_b \quad (3)$$

La expresión analítica [28], que describe el comportamiento magnético de un dímero de spin 5/2 es la ecuación (9):

$$\chi = \frac{Ng^2 \beta^2 S(S+1)}{kT} \cdot \frac{e^{\frac{J}{kT}} + 5e^{\frac{3J}{kT}} + 14e^{\frac{6J}{kT}} + 30e^{\frac{10J}{kT}} + 55e^{\frac{15J}{kT}}}{1 + 3e^{\frac{J}{kT}} + 5e^{\frac{3J}{kT}} + 7e^{\frac{6J}{kT}} + 9e^{\frac{10J}{kT}} + 11e^{\frac{15J}{kT}}}$$

Donde g y β corresponden al factor giromagnético y magnetón de Bohr, mientras que N y k son el número de Avogadro y constante de Boltzman, respectivamente.

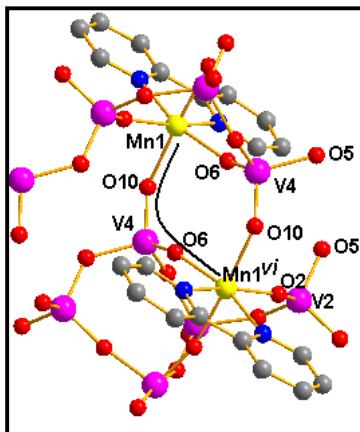


Figura 53. Línea color negro indica el camino de intercambio magnético intradimérico para Mn^{II} , definido para (2)

El ajuste de los datos magnéticos experimentales obtenido con este modelo (Ecuación 9), entrega valores de $g = 1,995$ y $J = -0,50 \text{ cm}^{-1}$ ($R = 3,16 \cdot 10^{-1}$). Como se observa en la figura 54, el ajuste falla a bajas temperaturas (bajo 50 K) lo que indica que el modelo de dímero para $S = 5/2$ no es representativo del fenómeno cooperativo exhibido. Por otro lado, debe tomarse en cuenta que el valor del factor de acuerdo R asociado a este modelo analítico, es elevado para considerarlo satisfactorio.

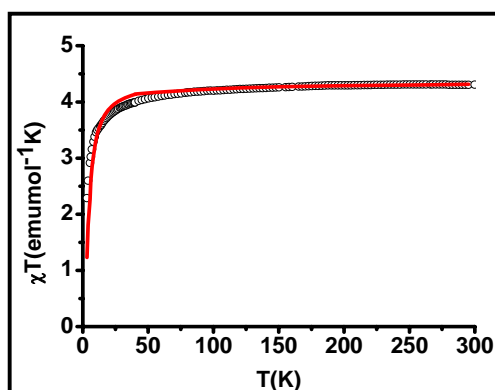


Figura 54. ○ Datos experimentales — Datos de ajuste utilizando la ecuación (9) para $[\{\text{Mn}(\text{bipy})(\text{VO}_3)_2\}\{\text{VO}_2(\text{bipy})\}(\text{VO}_3)(\text{V}_2\text{O}_6)]_n$ (2).

En literatura se encuentra el trabajo de Gu y colaboradores [53], en el cual se informa un sistema dinuclear de manganeso (II) de tipo molecular $[\{\text{Mn}(\text{bipy})_2\}_2(\text{V}_4\text{O}_{12})]$ (Figura 55), donde a través de medidas de EPR se obtiene un valor de $g = 1,98$, mientras que a través de un ajuste de datos magnéticos experimentales con un modelo analítico de dímero se estiman valores de $g = 1,97$ y $J = -0,30 \text{ cm}^{-1}$. Este sistema dinuclear de Mn^{II} presenta una distancia de $\text{Mn}\cdots\text{Mn}$ igual a $8,21 \text{ \AA}$, en la cual los centros metálicos están enlazados a través de un puente tetravanadato.

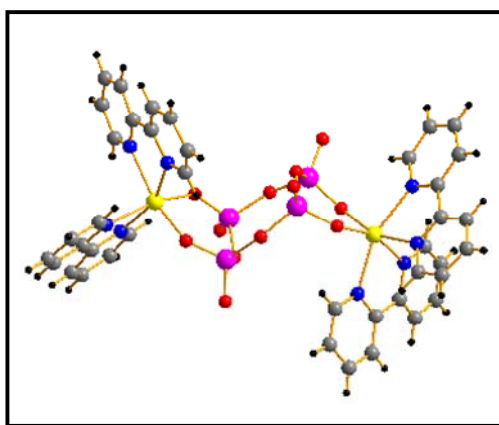


Figura 55. Unidad básica del compuesto molecular $[\{\text{Mn}(\text{bipy})_2\}_2(\text{V}_4\text{O}_{12})]$.

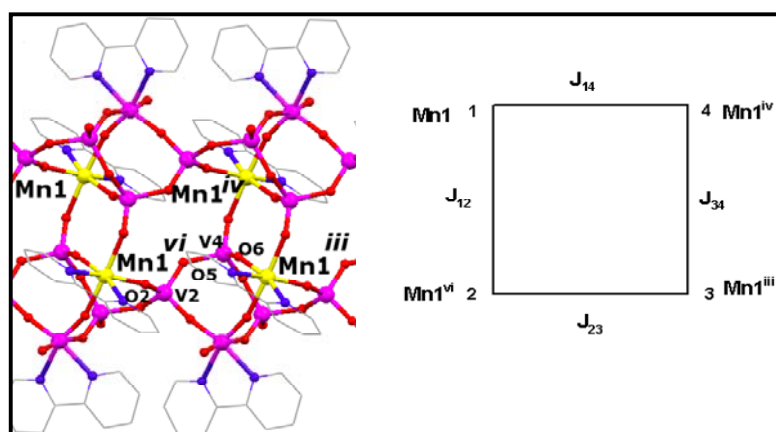
Si se observa el puente vanadato de la unidad $\{\text{V}_4\text{O}_{12}\}$ que enlaza a dos complejos $\{\text{Mn}(\text{bipy})_2\}^{2+}$, se concluye que éste adapta una conformación silla; dicha distorsión respecto del plano basal del octaedro de Mn^{II} desfavorece el acoplamiento magnético entre los centros de Mn^{II} .

Por otra parte, Paredes y colaboradores [15] también describen una estructura molecular $[\{\text{Mn}(\text{fen})_2\}_2\text{V}_4\text{O}_{12}] \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$, cuya unidad dinuclear presenta una distancia entre los centros de Mn^{II} de $7,87 \text{ \AA}$. A través de un ajuste de los datos magnéticos experimentales, utilizando un modelo de dímero, obtuvieron valores de $g = 2,04$ y $J = -0,14 \text{ cm}^{-1}$. El bajo valor encontrado de J para este sistema nuevamente fue relacionado con la configuración tipo silla del puente vanadato, cuya distorsión dificulta el solapamiento de los orbitales magnéticos participantes en la transmisión del fenómeno cooperativo.

Aunque ambos dímeros $[\{\text{Mn}(\text{bipy})_2\}_2(\text{V}_4\text{O}_{12})]$ y $[\{\text{Mn}(\text{fen})_2\}_2\text{V}_4\text{O}_{12}] \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ poseen características estructurales similares, la comparación de los valores de las constantes de

acoplamiento magnético, obtenidos a través del modelo analítico de dímero, presentados por Gu [53] y Paredes [15] no se pueden comparar directamente con los valores obtenidos para **(2)**, ya que este último compuesto es una cadena, aun cuando también se utilizó el modelo de dímero.

En una segunda aproximación **ii)** se puede considerar que el superintercambio magnético en **(2)** se produce entre cuatro átomos de Mn^{II} , con cuatro constantes de acoplamiento asociadas; así J_{12} , $\text{Mn1}\cdots\text{Mn1}^{\text{vi}}$ ($\text{Mn1-O10-V4-O6-Mn1}^{\text{vi}}$), y J_{23} , $\text{Mn}^{\text{vi}}\cdots\text{Mn}^{\text{iii}}$ ($\text{Mn}^{\text{vi}}\text{-O2-V2-O5-V4-O6-Mn}^{\text{iii}}$) (Esquema 7); por las distancias existentes se deben tomar en cuenta las constantes de acoplamiento J_{12} (5,34 Å) equivalente a J_{34} , y J_{23} (7,03 Å) equivalente a J_{14} .

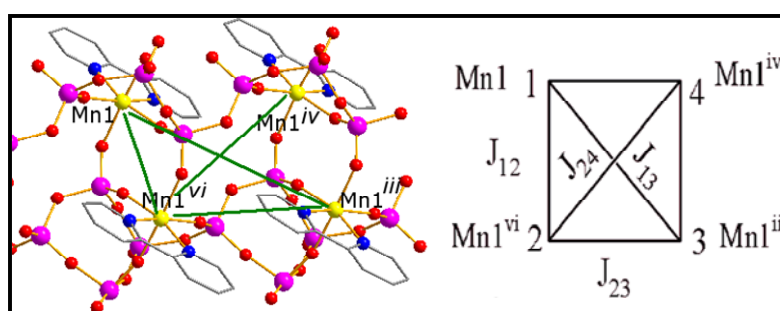


Esquema 7

Para calcular el valor de las constantes de acoplamiento descritas se utilizó el cálculo matricial con el programa MAGPROP, en el código DAVE [76]. Se fijó un rango para la constante J_{12} alrededor del valor obtenido por el modelo de dímero en **i)**, ($J = -0,50 \text{ cm}^{-1}$) con un valor de $g = 1,995$. Los valores obtenidos fueron $J_{12} = -0,17 \text{ cm}^{-1}$ y $J_{23} = -0,12 \text{ cm}^{-1}$ ($R = 2,41 \cdot 10^{-4}$), reflejando la naturaleza de comportamiento antiferromagnético débil en ambos caminos de superintercambio descritos. Sin embargo, se podría esperar que J_{12} fuera significativamente mayor respecto de J_{23} si se toma en cuenta el tipo de puente involucrado en la transmisión del fenómeno magnético representado por esta última constante ($\text{Mn1}^{\text{vi}}\text{-O2-V2-O5-V4-O10-Mn}^{\text{iii}}$), el cual incluye mayor número de enlaces sigma puente que para J_{12} , lo que debiera desfavorecer el acoplamiento magnético.

Para evaluar la influencia de los restantes caminos de intercambio, se consideraron cuatro átomos de Mn^{II} interactuantes, con los valores de J de los cuatro caminos de intercambio presentados en el esquema 8, y además se introdujeron los caminos de superintercambio

definidos por las diagonales descritas en el esquema. En esta tercera consideración **iii**) se asumen todos los caminos de intercambio magnético posibles, y se utilizan las cuatro constantes J_{12} (J_{34}) y J_{23} (J_{14}) como parámetros fijos para evaluar los dos valores de J restantes: J_{24} , Mn1^{vi}...Mn1^{iv} (Mn1^{vi}-O2-V2-O5-V4-O10-Mn1^{iv}; 8,07Å) y J_{13} , Mn1...Mn1ⁱⁱⁱ (Mn1-{VO₂}₃-Mn1ⁱⁱⁱ; 9,52Å). Los valores obtenidos de este cálculo fueron J_{12} (J_{34}) = -0,17 cm⁻¹, J_{23} (J_{14}) = -0,12 cm⁻¹, J_{13} = -0,08 cm⁻¹ y J_{24} = -0.05 cm⁻¹ (R = 1,92·10⁻⁴) (Figura 56). Es posible inferir que el valor encontrado para J_{12} refleja el acoplamiento magnético más efectivo.



Esquema 8

A medida que el número de átomos involucrados aumenta entre los átomos de Mn^{II} (aumenta el número de enlaces sigma entre los centros Mn^{II}) la constante J disminuye, poniendo en evidencia que se desfavorece el superintercambio magnético. Es importante mencionar que para explicar el fenómeno magnético considerando una entidad tetranuclear no existe un modelo analítico, que pueda aplicarse para estimar los valores de J asociados a los posibles caminos de intercambio propuestos. Para ello se ha utilizado nuevamente un cálculo matricial con el programa MAGPROP, en el código DAVE.

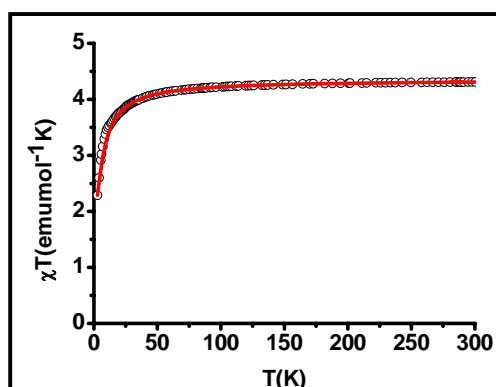


Figura 56. ○ Datos experimentales, — Datos de ajuste. Ajuste utilizando cálculo matricial MAGPROP en código DAVE sobre curva $\chi T(T)$ para [$\{Mn(bipy)(VO_3)_2\} \{VO_2(bipy)\} (VO_3)(V_2O_6)_n$] (2).

5.2. Propiedades magnéticas de los materiales híbridos basados en redes oxovanadio VO

Aun cuando se estudiaron las propiedades magnéticas de dos sistemas lineales de Mn^{II} , debido a las características estructurales de éstas, se debió utilizar modelos diferentes en cada caso para obtener los valores de la constante de superintercambio, J . Para **(1)** se utilizó la expresión analítica existente para una cadena regular, mientras que para **(2)** se tuvo que estimar con distintas aproximaciones los valores para llegar a las seis constantes de superintercambio.

Los valores de g y de las constantes de acoplamiento J obtenidos para los compuestos **(1)** y **(2)** se encuentran en el orden a los valores publicados para sistemas de Mn^{II} con puentes oxovanadio, utilizando modelos analíticos para el ajuste de los datos magnéticos experimentales.

Los sistemas descritos en literatura consideran sistemas que se caracterizan por tener distancias entre los centros de Mn^{II} entre 2 y 7 Å.

Se concluye que todos los sistemas informados, tanto en literatura como en esta tesis, que presentan puentes de oxovanadio entre centros de paramagnéticos de Mn^{II} se caracterizan por exhibir fenómenos antiferromagnéticos relativamente débiles.

5.3 Propiedades magnéticas de los materiales híbridos organo-inorgánicos basados en la red VPO.

Los materiales organo-inorgánicos, funcionalizados con complejos de Cu^{II} $[Cu(bipy)(VO_2)(PO_4)]_n$ **(4)** $[\{Cu(fen)\}_2(V^{IV}O)_3(PO_4)_2(HPO_4)_2] \cdot 2H_2O$ **(5b)**, $[\{Cu(fen)\}_2(VO_4)(H_2PO_4)_2(PO_4)(H_2O)_2]_n$ **(6)** y $[(V^{IV}O)_3(\mu_5-PO_4)_2(bipy)(\mu-OH_2)] \cdot 1/3 H_2O$ **(8)**, cuyas redes inorgánicas están basadas en fosfato de oxovanadio presentan el catión diamagnético V^V ($3d^0$) en **(4)** y **(6)**, mientras que en **(5b)** y **(8)** se encuentra como V^{IV} ($3d^1$). Los compuestos **(4)**, **(5b)**, **(6)** presentan centros paramagnéticos de Cu^{II} ($3d^9$) que proveen comportamiento magnético del sistema.

A continuación, se presentan las curvas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura $\chi(T)$, $\chi T(T)$ y $\chi^{-1}(T)$ para los compuestos $[Cu(bipy)(VO_2)(PO_4)]_n$ **(4)**, $[\{Cu(fen)\}_2(VO)_3(PO_4)_2(HPO_4)_2] \cdot 2H_2O$ **(5b)**, $[\{Cu(fen)\}_2(VO_2)(H_2O)_2(H_2PO_4)_2(PO_4)]_n$ **(6)** y $[(V^{IV}O)_3(\mu_5-PO_4)_2(bipy)(\mu-OH_2)] \cdot 1/3 H_2O$ **(8)**.

Los compuestos **(5a)** y **(7)**, cuyas estructuras se describen en la parte de caracterización estructural, no fueron estudiados desde el punto de vista de sus propiedades magnéticas, ya que no fue posible obtener una cantidad de cristales suficientes para poder realizar una medición confiable.

La dependencia $\chi(T)$ de $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{VO}_2)(\text{PO}_4)]_n$ **(4)**, $[\{\text{Cu}(\text{fen})\}_2(\text{VO})_3(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **(5b)** $[\{\text{Cu}(\text{fen})\}_2(\text{VO}_2)(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{PO}_4)]_n$ **(6)** y **(8)** (Figura 57 a-d) muestra que la curva de **(4)** es característica de un compuesto que presenta un acoplamiento antiferromagnético, exhibiendo un máximo de la susceptibilidad a 26,2 K. Mientras, en las curvas $\chi(T)$ de **(5b)**, **(6)** y **(8)** no se observa un máximo que indique algún tipo de fenómeno cooperativo.

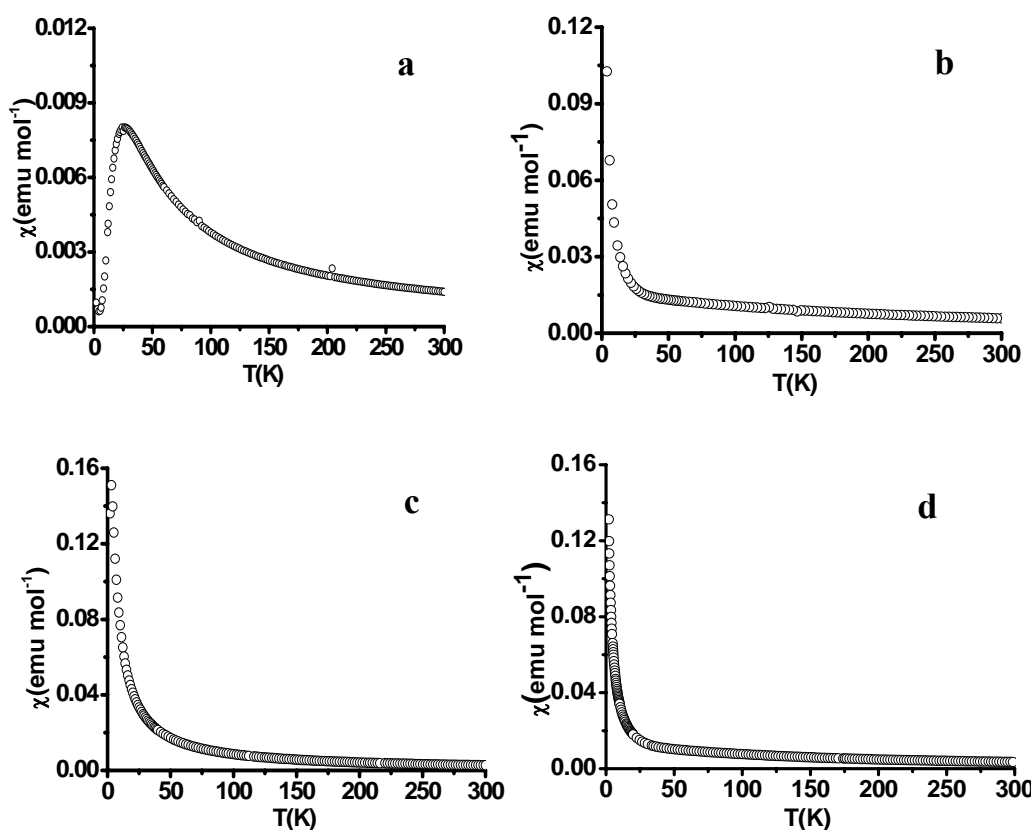


Figura 57. Dependencia de $\chi(T)$ a 1KOe para los compuestos **(4)**, **(5b)**, **(6)** y **(8)**

a) $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{VO}_2)(\text{PO}_4)]_n$ **(4)**, b) $[\{\text{Cu}(\text{fen})\}_2(\text{VO})_3(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **(5b)** c) $[\{\text{Cu}(\text{fen})\}_2(\text{VO}_2)(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{PO}_4)]_n$ **(6)** y d) $[(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_3(\mu_5\text{-PO}_4)_2(\text{bipy})(\mu\text{-OH}_2)] \cdot 1/3 \text{H}_2\text{O}$ **(8)**

En primer lugar se analizará el comportamiento magnético de los compuestos **(4)** y **(6)**, que presentan los centros de V^V y Cu^{II} . Si se observan las curvas del producto $\chi T(T)$ se puede obtener mayor información del comportamiento magnético para estos compuestos (Figura 58 a-d y 59 e-h). En las curvas del producto χT para **(4)** y **(6)** muestran en el rango de altas temperaturas el valor de χT se mantiene relativamente constante, alrededor de $0,40 \text{ emu mol}^{-1}\text{K}$ entre los 300-94 K para **(4)** y en $0,85 \text{ emu mol}^{-1}\text{K}$ entre los 300-75 K para **(6)**, siendo el valor del producto χT para un centro magnético con spin $\frac{1}{2}$ de $0,375 \text{ emu mol}^{-1}\text{K}$. Se evidencia que los valores de **(4)** son consecuentes con la presencia de un centro de Cu^{II} , mientras que en **(6)** los valores dan cuenta de la respuesta de dos centros de Cu^{II} presentes en la unidad mínima de esta estructura. Lo que se confirma con el cálculo del momento magnético efectivo por centro paramagnético desde el valor de χT a los 300 K igual a $1,80 \mu_B$ en **(4)** y $1,84 \mu_B$ en **(6)**

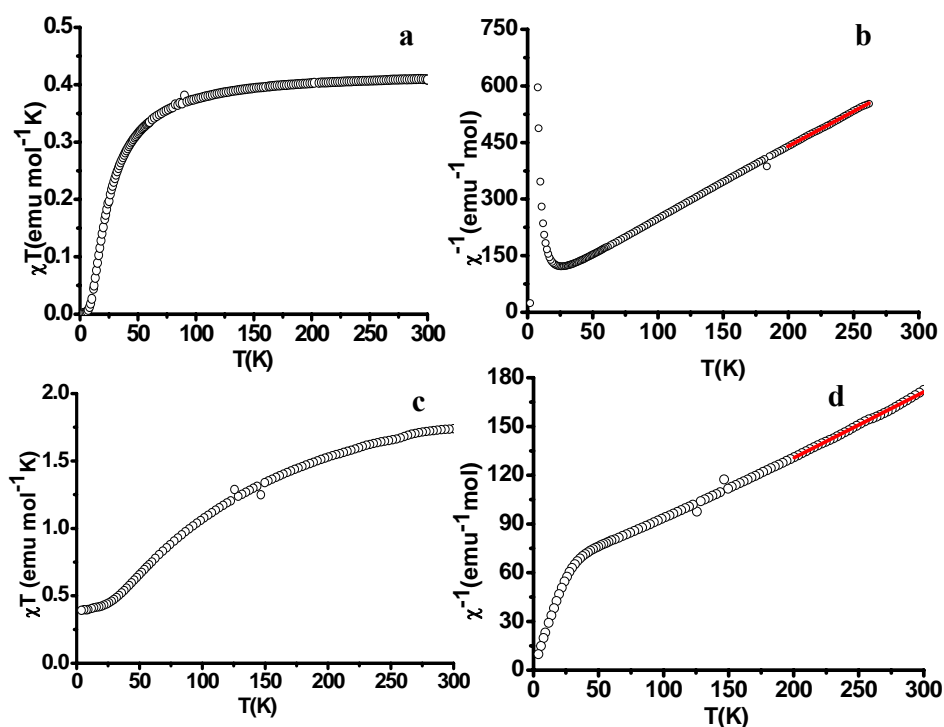


Figura 58. Curvas de la dependencia $\chi T(T)$ y $\chi^{-1}(T)$. a y b) para **(4)**, c y d) para **(5b)**. **•••** Rango lineal utilizado para extrapolación de θ . b) $[Cu(bipy)(VO_2)(PO_4)]$ **(4)**,
d) $[\{Cu(fen)\}_2(VO)_3(PO_4)_2(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O$ **(5b)**.

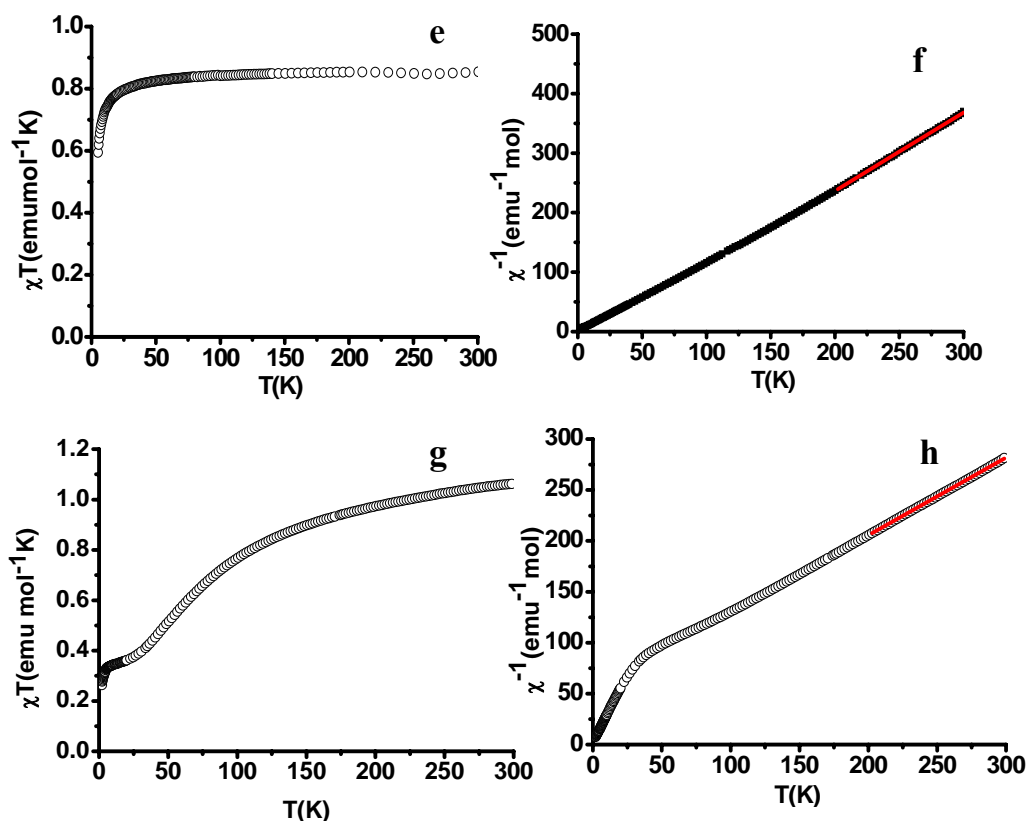


Figura 59. Curvas de la dependencia $\chi T(T)$ y $\chi^{-1}(T)$. e y f) para (6), g y h) para (8).

••• Rango lineal utilizado para extrapolación de θ .

En la región de bajas temperaturas se produce una abrupta disminución del producto χT , llegando a un valor cercano a 0 emu mol⁻¹ K a los 3,2 K en el caso de (4), a 0,6 emu mol⁻¹ K ($6,0 \cdot 10^{-4}$ A m² mol⁻¹ K) a los 5 K en (6).

En el caso de (5b) (Figura 58c), el producto χT aumenta progresivamente con la temperatura llegando a un valor de 1,73 emu mol⁻¹ K ($1,73 \cdot 10^{-3}$ A m² mol⁻¹ K) a los 300 K, siendo este valor correspondiente a dos centros de Cu^{II} y tres centros de V^{IV}, cuyo valor calculado es de 1,875 emu mol⁻¹ K (Para cinco centros de $S = \frac{1}{2}$). Esto es confirmado al calcular el momento magnético efectivo por centro paramagnético a partir del valor χT a 300 K igual a 1,66 μ_B . Mientras en la región de bajas temperaturas el compuesto (5b) muestra una disminución más tenue del producto χT comparado con casos de (4) y (6), llegando al valor de 0,39 emu mol⁻¹ K a los 5 K.

¹ K a los 4 K, lo que es cercano a un valor de χT equivalente a un centro de V^{IV} cuyo momento no está compensado.

De las curvas del inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura $\chi^{-1}(T)$ de **(4)**, **(5b)** y **(6)** (Figura 58 b y d, Figura 59 f) se obtuvo el valor de la constante de Weiss, θ , el cual se extrapoló desde la zona desacoplada entre los 200-300 K, dando cuenta de las interacciones intermoleculares presentes en cada compuesto. El signo negativo de las constantes obtenidas de -16,8 K para **(4)**, -11,5 K para **(6)** y -121,4 K para **(5b)** confirman el comportamiento antiferromagnético global para los tres materiales.

El compuesto **(8)** en particular no presenta centros de Cu^{II} . La funcionalización de este sistema se produce por la existencia de centros de V^{IV} , los cuales forman complejos con el ligando imínico bipy ubicados en la periferia de la estructural tubular, como se describió en detalle en la sección bibliográfica 1.2.4.b.

Como se puede observar en la curva $\chi(T)$ para este compuesto (Figura 57d) no es posible identificar ningún máximo en la curva asociado a fenómenos cooperativos. Sin embargo, la curva del producto $\chi T(T)$ (Figura 59 g) revela la respuesta predominantemente antiferromagnética de **(8)**. En la región de altas temperaturas el valor de χT alcanza los 1,06 emu mol⁻¹ K a los 300 K, consecuente con tres centros de V^{IV} desacoplados cuyo valor calculado es $\chi T = 1,125$ emu mol⁻¹ K, para tres centros con spin $\frac{1}{2}$. Desde el valor de χT a 300 K se calculó el valor del momento magnético efectivo por centro paramagnético igual a 1,68 μ_B el cual es levemente más bajo que el valor esperado para un centro de $S = \frac{1}{2}$ (1,73 μ_B). Hacia menores temperaturas se observa la disminución continua del producto χT alcanzando un valor de 0,35 emu mol⁻¹ K (Figura 60 g), cercano al valor calculado para un centro de $S = \frac{1}{2}$ (0,375 emu mol⁻¹ K), lo que indica que dos de los centros paramagnéticos se encuentran acoplados antiferromagnéticamente, cancelándose su contribución al comportamiento global, mientras el momento magnético del centro V^{IV} restante se encuentra no compensado. Por debajo de los 20 K, se observa una segunda disminución del producto χT alcanzando a un valor de 0,26 emu mol⁻¹ K a los 2 K, lo que da cuenta de una débil componente magnética remanente.

La constante de Weiss fue obtenida a partir de la extrapolación de los valores de $\chi^{-1}(T)$ en la región entre los 200-300 K (Figura 59 h) y cuyo valor $\theta = -70,2$ K confirma las interacciones antiferromagnéticas globales en el sólido.

Como en el caso de los materiales basados en redes oxovanadio VO (Sección 5.1), se consideraron las características estructurales de los distintos materiales para el ajuste de los datos

magnéticos experimentales, tomando en cuenta los centros paramagnéticos de Cu^{II} y V^{IV} , con un valor de spin $S = 1/2$.

5.3.1 $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{VO}_2)(\text{PO}_3)]_n$ (4)

En la estructura (4) se pueden observar dos distancias más cortas entre los centros de Cu^{II} , pares $\text{Cu1}\cdots\text{Cu1}^i$ unidos a través de un grupo fosfato ($\text{Cu1-O1-P3-O3-Cu1}^i$) con una distancia de 5,07 Å, y entre $\text{Cu1}\cdots\text{Cu1}^{ii}$ unidos a través del fragmento VO_2PO_2 ($\text{Cu1-O1-P3-O2-V2-O7-Cu1}^{ii}$) a una distancia de 5,54 Å. (Figura 60)

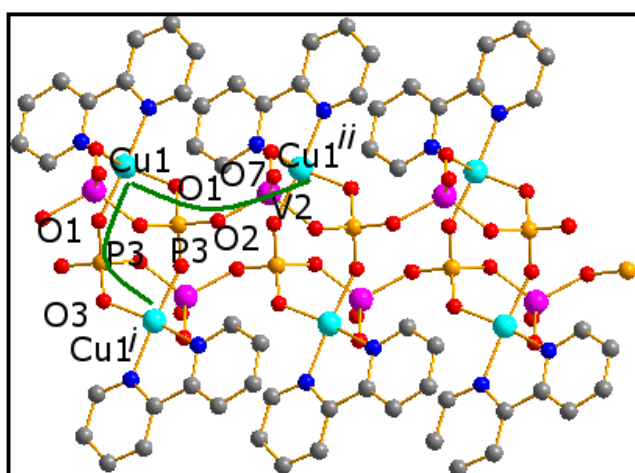


Figura 60. Posibles caminos de intercambio magnético entre centros de Cu^{II} en (4)

Teniendo en cuenta que ambas distancias son similares, es importante observar el número de átomos que participan en cada puente. El camino de intercambio magnético entre los dos centros vecinos de cobre, $\text{Cu1}\cdots\text{Cu1}^i$ unidos a través de un grupo fosfato incluye tres átomos puente $\{\text{Cu1-O1-P3-O3-Cu1}^i\}$. Los átomos $\text{Cu1}\cdots\text{Cu1}^{ii}$ involucran un puente de cinco átomos ($\text{Cu1-O1-P3-O2-V2-O7-Cu1}^{ii}$), donde un fragmento de fosfato de oxovanadio VO_2PO_2 se encuentra conectando a ambos centros de Cu^{II} . Este último puente es el responsable de la expansión de los "bloques de construcción" que se repiten en el espacio, dando origen a la estructura tipo cadena. Dado que la interacción magnética es inversamente proporcional al número de enlaces sigma involucrados se hace evidente que una unidad dinuclear (Figura 61), definida por el puente

fosfato, es una primera aproximación adecuada para la descripción del comportamiento magnético presente, considerando que esta interacción debiera ser la más dominante.

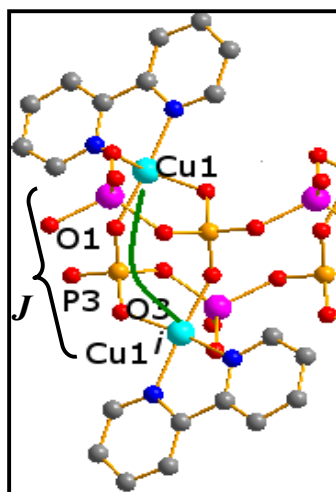


Figura 61. Camino de intercambio magnético intradimérico definido por el puente 1,3- PO₄ para (4).

Para ajustar los datos magnéticos experimentales se utilizó el modelo analítico para un dímico con $S = \frac{1}{2}$, dado por la expresión de Bleaney-Bowers [28]:

$$H = -J \cdot \hat{S}_a \cdot \hat{S}_b \quad \chi = \frac{2Ng^2\beta^2}{kT} \cdot \frac{e^{\frac{J}{kT}}}{1 + 3e^{\frac{J}{kT}}} \quad (4)$$

Donde g y β corresponden al factor giromagnético y magnetón de Bohr, mientras que N y k son el constante de Avogadro y constante de Boltzman respectivamente.

El valor de g utilizado fue obtenido por medidas de EPR de polvo, cuyos valores fueron $g_1 = 2,072$, $g_2 = 2,062$ y $g_3 = 2,252$, los cuales permiten calcular los valores $g_{//} = 2,260$ (3) y $g_{\perp} = 2,071$ (3) a través de las expresiones 21 y 22 (espectro EPR Figura 9S). Luego, el valor promedio de $g = 2,13$ se obtuvo utilizando la expresión 23:

$$g_{\perp}^2 = g_1^2 \quad (21)$$

$$g_{//}^2 = (g_2^2 + g_3^2 - g_1^2) \quad (22)$$

$$\bar{g} = \left[(2 \cdot g_{\perp}^2 + g_{\parallel}^2) / 3 \right]^{1/2} \quad (23)$$

El mejor ajuste entrega los valores de $J = -30,1 \text{ cm}^{-1}$ con $g = 2,13$ (obtenido de datos EPR) ($R = 6,12 \cdot 10^{-5}$) (Figura 62), reflejando a través del valor negativo de J el intercambio antiferromagnético entre los centros de Cu^{II} , lo que es consecuente con la forma de la curva $\chi T(T)$. Si observamos la curva de ajuste podemos inferir que el modelo analítico utilizado aproxima satisfactoriamente el fenómeno cooperativo presente en (4), con un factor de acuerdo R confiable.

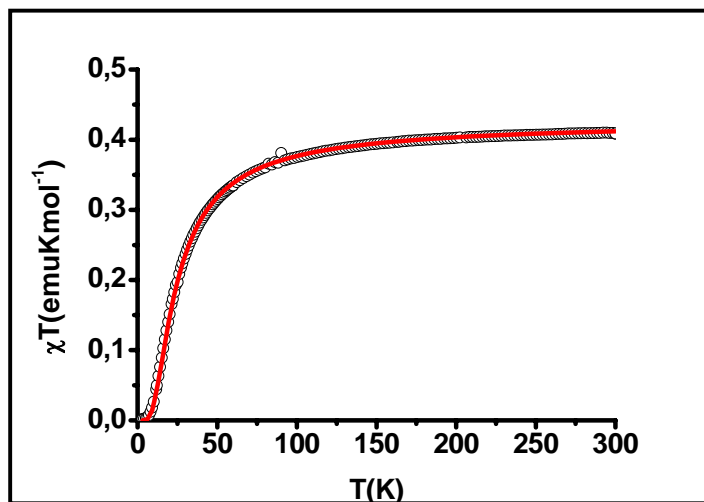


Figura 62. ○ Datos experimentales, — Datos de ajuste.
Ajuste de los datos magnéticos de $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{VO}_2)(\text{PO}_4)]_n$ (4).

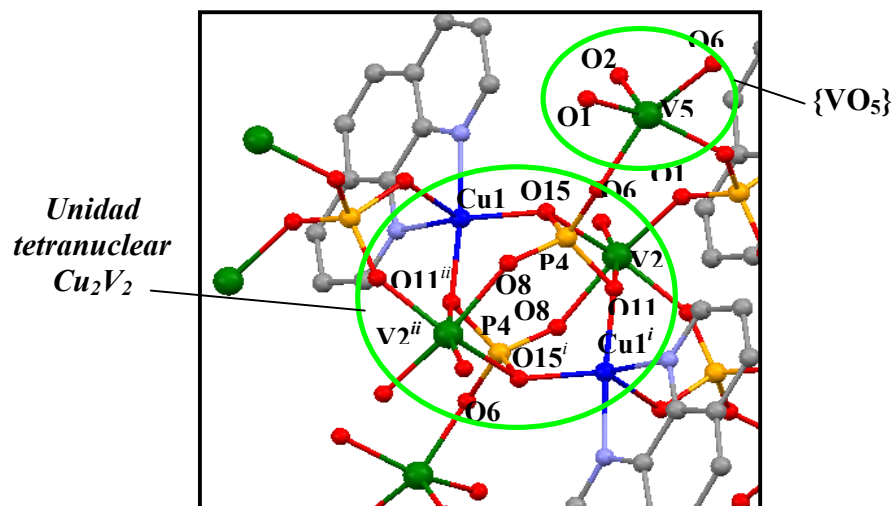


Figura 64. Unidad tetranuclear formada por centros de Cu^{II} y V^{IV} presentes en la estructura (**5b**).

Si se observa la figura 60, se puede distinguir un anillo que involucra cuatro cationes metálicos, Cu1 , V2 , Cu1^i y V2^{ii} , los cuales se encuentran enlazados por los puentes fosfato a través de sus átomos de oxígeno O15 y O11 . Esto puede entenderse como una sistema tetranuclear de $S = \frac{1}{2}$.

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -2J_1(\hat{S}_{\text{Cu1}} \cdot \hat{S}_{\text{V1}} + \hat{S}_{\text{Cu2}} \cdot \hat{S}_{\text{V2}}) - 2J_2(\hat{S}_{\text{Cu1}} \cdot \hat{S}_{\text{Cu2}}) \\ & - 2J_3(\hat{S}_{\text{Cu1}} \cdot \hat{S}_{\text{V2}} + \hat{S}_{\text{Cu2}} \cdot \hat{S}_{\text{V1}}) - 2J_4(\hat{S}_{\text{V1}} \cdot \hat{S}_{\text{V2}}) \end{aligned} \quad (24)$$

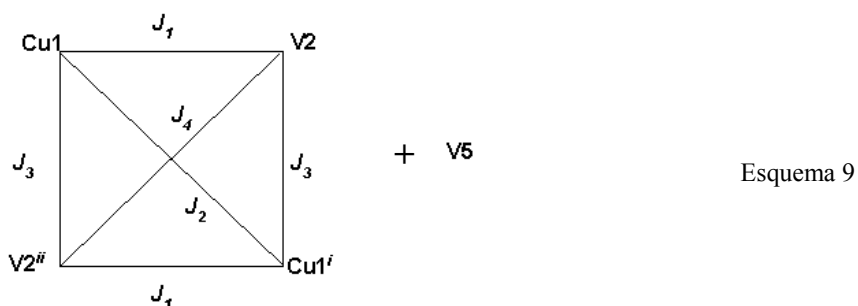
El par $\text{Cu1} \cdots \text{V2}$ presenta dos tipos de puente con igual distancia intermetálica ($d = 3,36 \text{ \AA}$): el primero se produce a través de la unión entre Cu1-O15-V2 , donde el O15 pertenece al grupo $1,1\text{-PO}_4$. Dicha unión se produce por la conexión ecuatorial-ecuatorial de cada catión metálico. A su vez, el segundo puente se genera por la coordinación $1,3\text{-PO}_4$, involucrando los átomos V2-O11-P4-O15-Cu1 . El siguiente par de centros metálicos dentro del anillo tetranuclear, es la dupla $\text{V2} \cdots \text{Cu1}^i$ con una distancia de $3,76 \text{ \AA}$ que se produce a través de uniones $1,1\text{-PO}_4$ ($\text{V2}^i\text{-O11-Cu1}$) y $1,3\text{-PO}_4$ ($\text{Cu1}^i\text{-O15-P4-O8-V2}$). Las conexiones $\text{Cu1}^i \cdots \text{V2}^{ii}$ ($d=3,36 \text{ \AA}$) y $\text{V2}^{ii} \cdots \text{Cu1}$ ($d=3,76 \text{ \AA}$) se producen por simetría generando el sistema tetranuclear. Tomando en cuenta que todos los átomos de vanadio se encuentran tetravalentes, se debe agregar a esta interacción, la contribución ejercida por el centro V5 $\{\text{VO}_5\}$ (Figura 65), que se encuentra enlazada a la unidad tetranuclear a través de un puente $1,3\text{-PO}_4$ cuya unión se produce a través del átomo O6 . Este centro de vanadio se puede considerar como una contribución de un ión aislado, que debe ser

incluida en la expresión de susceptibilidad magnética de un sistema tetranuclear como sigue [13a,13b]:

$$\chi = \left(\frac{N\beta^2 g^2}{3kT} \right) \frac{\sum_i S_i(S_i + 1) e^{\frac{-E_i}{kT}}}{\sum_i (2S_i + 1) e^{\frac{-E_i}{kT}}} + \frac{N\beta^2 g^2}{4kT} \quad (25)$$

*contribución
ión aislado*

El esquema 9 muestra la unidad tetranuclear, considerada como modelo para el ajuste de los datos magnéticos, incluyendo la interacción del ión aislado correspondiente a V5:



El mejor ajuste de los datos magnéticos experimentales con valores de $J_1 = -3,5 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = -47,2 \text{ cm}^{-1}$, $J_3 = -3,5 \text{ cm}^{-1}$, $J_4 = -92 \text{ cm}^{-1}$ y $g = 2,09$ ($R = 2,79 \cdot 10^{-4}$) (Figura 65) da lugar a una curva que se aproxima satisfactoriamente a la respuesta magnética del compuesto (6). El valor de J_1 indica el débil acoplamiento antiferromagnético entre el par $\text{Cu1} \cdots \text{V2}$, a través de los puentes 1,1- PO_4 y 1,3- PO_4 (Cu1-O15-V2 y Cu1-O15-P4-O11-V2). Esto puede explicarse considerando que si bien, el tipo de unión del puente 1,1- PO_4 favorecería el acoplamiento antiferromagnético al enlazar a través de las posiciones ecuatoriales de ambos centros metálicos donde se encuentran los respectivos orbitales magnéticos de cada centro ($d_{x^2-y^2}$ para Cu^{II} y d_{xy} para V^{IV}), éste se dificulta por su diferente simetría. El segundo puente 1,3- PO_4 comparte los átomos O15 y O11 con los centros $\text{Cu1} \cdots \text{V2}$. La baja intensidad del acoplamiento magnético entre estos dos centros se debe al hecho que el átomo O11 está ubicado en la posición axial del centro de V2. La constante $J_2 = -47,2 \text{ cm}^{-1}$, refleja el acoplamiento antiferromagnético entre los centros de Cu^{II} de mayor intensidad que J_1 . Esta interacción se encuentra favorecida ya que ambos centros de Cu^{II} se conectan a través de dos átomos de oxígeno ubicados en posiciones ecuatoriales, por medio de dos puentes 1,3- PO_4 , donde se ubican los orbitales magnéticos $d_{x^2-y^2}$ del cobre (II). Además, el plano basal de cada centro de cobre se encuentra totalmente paralelo respecto del otro, lo que

permite un buen solapamiento entre los orbitales magnéticos $d_{x^2-y^2}$ de los centros metálicos y da cuenta del valor de J_2 .

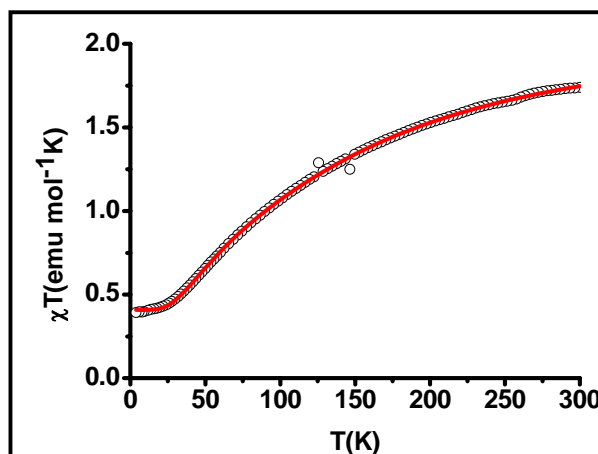


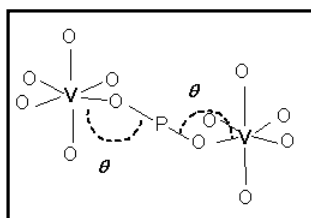
Figura 65. ○ Datos experimentales, — Datos de ajuste.

Ajuste de los datos magnéticos de $[\{\text{Cu}(\text{fen})\}_2(\text{VO})_3(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**5b**)

La constante $J_3 = -3,5 \text{ cm}^{-1}$, da cuenta de una interacción débilmente antiferromagnética entre el par $\text{Cu}1 \cdots \text{V}2^{ii}$ a través de los puentes 1,1- PO_4 y 1,3- PO_4 . El enlace entre ambos cationes metálicos por medio del primer puente, se produce por el átomo de oxígeno O11 ubicado en la posición axial del centro octaédrico de $\text{V}2^{ii}$, y a su vez O11 se ubica en la posición ecuatorial de la base cuadrada del centro de Cu1. La baja intensidad del acoplamiento magnético entre estos $\text{V}2^{ii}$ y Cu1 se debe al hecho que el átomo O11 está ubicado en la posición axial del centro de $\text{V}2^{ii}$. Por su parte, el puente 1,3- PO_4 permite la unión de ambos centros Cu1 y $\text{V}2^{ii}$ por coordinación ecuatorial-ecuatorial. Considerando los orbitales magnéticos de ambos centros, la interacción no es mayor, debido a que los orbitales magnéticos $d_{x^2-y^2}$ y d_{xy} no son de igual simetría.

Para el par $\text{V}2 \cdots \text{V}2^{ii}$, el valor de J_4 igual a -92 cm^{-1} , refleja un acoplamiento antiferromagnético más favorecido, que para los otros caminos de intercambio revisados en esta estructura. Si observamos la figura 65, dos puentes $\mu_2\text{-}\eta^3\text{-PO}_4$ enlazan al par $\text{V}2 \cdots \text{V}2^{ii}$. Estos puentes implican la unión de ambos centros metálicos por una coordinación 1,3- PO_4 (O8 y O15, y O8 y O11). El puente O8-P4-O15 conecta por coordinación ecuatorial-ecuatorial la dupla $\text{V}2 \cdots \text{V}2^{ii}$, mientras el puente O8-P-O11 conecta por coordinación ecuatorial-axial dicha especie dinuclear. Tomando

en consideración que los orbitales magnéticos de los iones vanadio son del tipo d_{xy} , el ángulo producido entre los átomos V-O-P influye significativamente en el solapamiento efectivo de dichos orbitales magnéticos. Amoros y colaboradores [77] establecieron correlaciones magnetoestructurales a través de cálculos sobre modelos dinucleares de V^{IV} con puentes fosfato. El estudio muestra que el ángulo θ producido entre el centro de vanadio y el puente fosfato se relaciona con el solapamiento orbital magnético (Esquema 10). Así el aumento de θ desde los 90° a 180° lleva a un incremento del solapamiento, como es el caso del par $V2 \cdots V2^{ii}$ cuyo ángulo alcanza un valor de $133,7^\circ$ favoreciendo al acoplamiento antiferromagnético.



Esquema 10

5.3.3. $[Cu(fen)_2(VO_2)(H_2O)_2(H_2PO_4)_2(PO_4)]_n$ (6)

Para la estructura unidimensional de (6) es posible distinguir dos posibles caminos de intercambio magnético con una diferencia significativa en los valores de la distancia de los dos tipos de puentes que enlazan los centros de Cu^{II} (Figura 66).

Se puede definir un primer camino de intercambio entre los centros $Cu1 \cdots Cu1^i$, enlazados a través de un grupo vanadato $\{VO_2(H_2O)_2\}$ con un puente que involucra tres átomos $\{Cu1-O1-V1-O1-Cu1^i\}$ y una distancia de $6,59 \text{ \AA}$. Un segundo camino de intercambio se encuentra entre $Cu1^i \cdots Cu1^{ii}$, y se define por medio de un puente fosfato bidentado, también con tres átomos puente, y con una distancia de $3,46 \text{ \AA}$ $\{Cu1^i-O6-P2-O6-Cu1^{ii}\}$. La diferencia en el tipo de enlace de cada camino de intercambio es evidente; mientras que el grupo fosfato enlaza en un modo syn-syn, el grupo oxovanadio lo hace en el modo anti-anti.

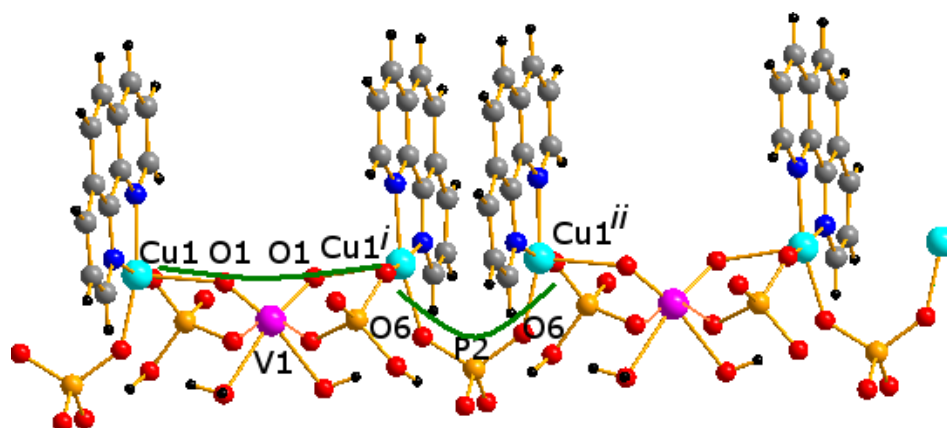


Figura 66. Posibles caminos de intercambio magnético entre centros de Cu^{II} en (6).

En una primera aproximación *i*) se consideró el camino de intercambio $\text{Cu1}^{\text{i}} \cdots \text{Cu1}^{\text{ii}}$ (Figura 67), el cual podría ser dominante en la respuesta global del compuesto frente al campo magnético. Por ello, se definió la estructura de (6) como un sistema dinuclear de Cu^{II} , el cual se repite equidistantemente a lo largo de la estructura. Para el ajuste de los datos magnéticos experimentales se utilizó la ecuación (4), la cual permite calcular el intercambio magnético en un sistema dimérico de Cu^{II} con spin $\frac{1}{2}$.

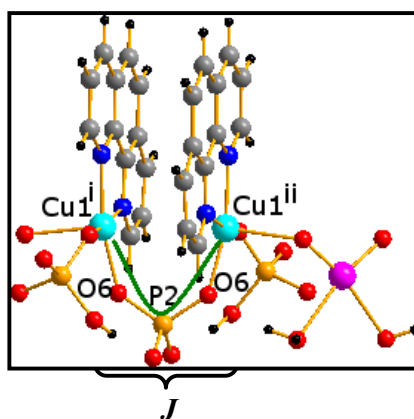


Figura 67. Camino de intercambio magnético intradimérico, definido por el grupo 1,3- PO_4 para (6). El ajuste de los datos magnéticos experimentales, utilizando la ecuación (4) con un valor de $J = -3,72 \text{ cm}^{-1}$, y $g = 2,14$ ($R = 9,6 \cdot 10^{-3}$) se muestra en la figura 68. El valor negativo de la constante J indica la interacción antiferromagnética presente en este compuesto. Por otro lado, se observa que el ajuste falla en la región de bajas temperaturas (bajo los 50 K). Esto se puede

atribuir al hecho que no se ha considerado la influencia del segundo camino posible entre los centros de Cu^{ii} .

Como en el caso del compuesto (4), el valor de g utilizado para el ajuste de los datos experimentales de (6) fue obtenido a partir de medidas de EPR de polvo, cuyos valores fueron $g_1 = 2,072$ (3), $g_2 = 2,073$ (3) y $g_3 = 2,258$ (3), y se definieron los valores $g_{//} = 2,260$ (3) y $g_{\perp} = 2,071$ (3) a través de las expresiones 21 y 22 (Espectro EPR, Figura 10S). Luego, el valor promedio de $g = 2,14$ se obtuvo utilizando la expresión 23. El valor promedio $g = 2,14$ se consideró como parámetro fijo en el ajuste.

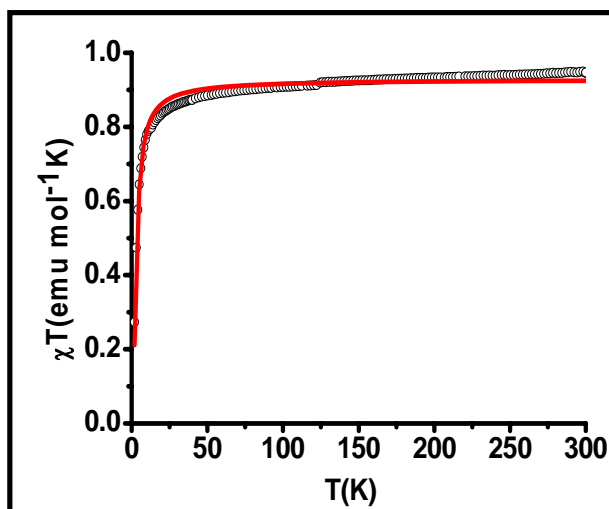


Figura 68. ○ Datos experimentales, — Datos de ajuste.
Ajuste de los datos magnéticos de (6) utilizando la ecuación (27).

Si incluimos el segundo camino de intercambio magnético se puede aproximar a un modelo *ii*) donde existen dos puentes que unen $\text{Cu}^i \cdots \text{Cu}^{ii}$ con una distancia interatómica de $6,59 \text{ \AA}$, y uno que enlaza $\text{Cu}^i \cdots \text{Cu}^{ii}$ con una distancia de $3,46 \text{ \AA}$, los cuales van alternándose a lo largo de la estructura. (Figura 69).

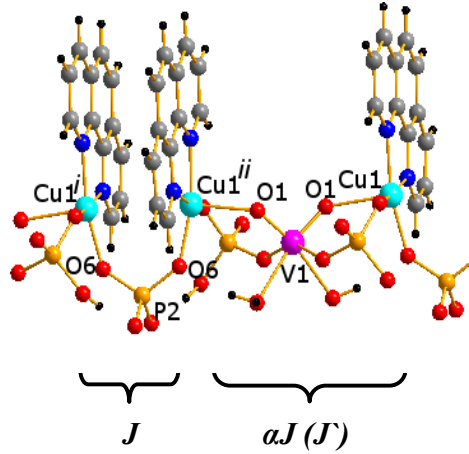
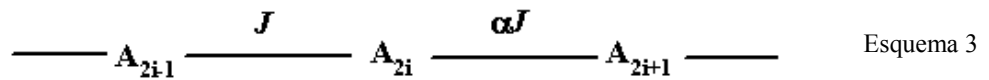


Figura 69. Caminos de intercambio magnético entre los centros de Cu^{II} para (6).

Los caminos de intercambio en una cadena alternada (Esquema 13) pueden ser descritos con el Hamiltoniano, en el cual figuran J y αJ :

$$H = -J \sum_{i=1}^{n/2} [S_{A_{2i}} \cdot S_{A_{2i-1}} + \alpha S_{A_{2i}} \cdot S_{A_{2i+1}}] \quad (7)$$



donde α es el parámetro de alternancia, cuando $0 < \alpha < 1$. Cuando $\alpha = 0$ la expresión se reduce a un sistema dimérico, mientras que cuando $\alpha = 1$ la expresión se transforma en un modelo de cadena regular.

La expresión para la susceptibilidad magnética de una cadena alternada de spin $\frac{1}{2}$ está dada por [28]:

$$\chi = \frac{Ng^2 \beta^2}{kT} \cdot \left(\frac{A + Bx + Cx^2}{1 + Dx + Ex^2 + Fx^3} \right) \quad (8)$$

Para el rango de $0 \leq \alpha \leq 0,4$ los coeficientes tienen los siguientes valores:

A: 0.25; B: $-0.068475 + 0.13194\alpha$

C: $0.0042563 - 0.03167\alpha + 0.12278\alpha^2 - 0.29943\alpha^3 + 0.21814\alpha^4$

D: $0.035255+0.65210\alpha$; E: $-0.00089418-0.10209\alpha + 0.87155\alpha^2-0.18472\alpha^3$

F: $0.045230-0.0081910\alpha + 0.83234\alpha^2 - 2.6181\alpha^3 + 1.92813\alpha^4$.

En este rango se asume que la interacción entre $\text{Cu}^{\text{I}^i}\cdots\text{Cu}^{\text{I}^{\text{ii}}}$, cuyo puente es el más corto (Figura 69), será la más relevante respecto de la interacción $\text{Cu}^{\text{I}}\cdots\text{Cu}^{\text{I}}$.

La figura 70 muestra el ajuste de los datos magnéticos utilizando la ecuación (8) con los valores de $J = -3,87 \text{ cm}^{-1}$, $\alpha = 0,20$, $J(\alpha J) = -0,77 \text{ cm}^{-1}$, y $g = 2,14$ (obtenido con datos de EPR) ($R = 1,79 \cdot 10^{-4}$), donde el valor de J es algo mayor al obtenido por medio del modelo para un dímero de Cu^{II} ($J = -3,72 \text{ cm}^{-1}$, para el modelo dinuclear).

Ambos valores de J dan cuenta del débil acoplamiento antiferromagnético entre los centros $\text{Cu}^{\text{I}^i}\cdots\text{Cu}^{\text{I}^{\text{ii}}}$ y $\text{Cu}^{\text{I}}\cdots\text{Cu}^{\text{I}}$. El valor de $J(\alpha J)$ revela que el segundo camino de intercambio para $\text{Cu}^{\text{I}}\cdots\text{Cu}^{\text{I}}$ es bastante más débil. Aun cuando los dos puentes involucran igual número de átomos, en la unión $\text{Cu}^{\text{I}}\cdots\text{Cu}^{\text{I}}$ el átomo de fósforo está reemplazado por un átomo de vanadio. Una mayor distancia entre los centros de Cu^{II} se debe a la mayor longitud de enlaces V-O del puente oxovanadio.

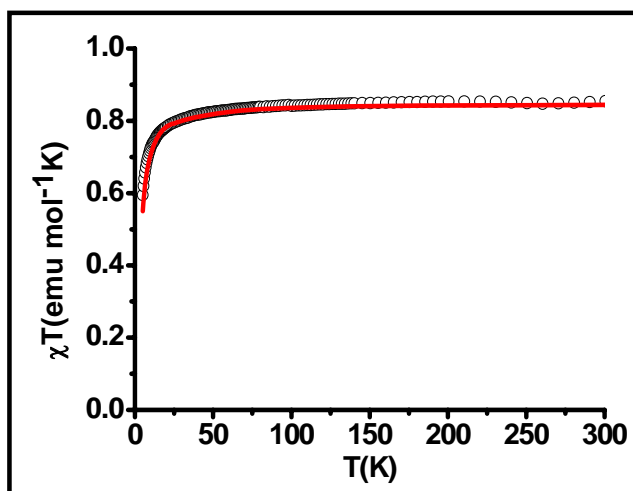


Figura 70. ○ Datos experimentales, — Datos de ajuste.

Ajuste utilizando la expresión analítica de una cadena alternada para (6) (con $0 < \alpha < 0,4$)

5.3.4 $[(V^{IV}O)_3(\mu_5-PO_4)_2(bipy)(\mu-OH_2)] \cdot 1/3 H_2O$ (**8**)

Como se mencionó en la sección bibliográfica 1.2.4.b, la estructura de $[(V^{IV}O)_3(\mu_5-PO_4)_2(bipy)(\mu-OH_2)] \cdot 1/3 H_2O$ (**8**) fue publicada por Yang y Lu [68]. Se encuentra constituida por átomos de V^{IV} presentando dos sitios cristalográficos diferentes, octaédrico (V2 y V3) y pirámide de base cuadrada (V1). El sitio V1 está formando un complejo con el ligando bipy, el cual se ubica en la periferia de la estructura tubular. Si se observa la figura 71 (izquierda) es posible apreciar un sistema dinuclear $V2 \cdots V3$, enlazado a través de tres puentes oxígeno: dos de ellos O7 y O4 provenientes de dos grupos fosfato y coordinados por el modo 1,1- PO_4 y el puente O12, oxígeno que corresponde a una molécula de agua. Este sistema dinuclear se conecta por dos puentes 1,3- PO_4 (V3-O5-P2-O6-V1; V3-O1-P1-O3-V1) hacia dos sitios de coordinación de la pirámide de base cuadrada de V1 del complejo $\{V(bipy)\}^{4+}$.

Las medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura (Figura 71) permiten inferir que existe un predominante comportamiento antiferromagnético entre los centros de V^{IV} con $S = 1/2$. La curva del producto $\chi T(T)$ muestra que a los 300 K el valor $\chi T = 1,06 \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}$ corresponde a tres centros de V^{IV} desacoplados a temperatura ambiente.

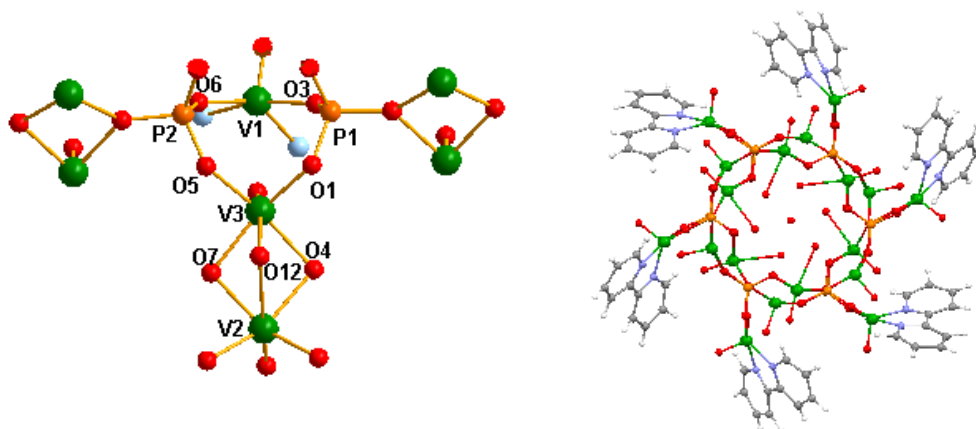


Figura 71. (Izquierda) Entorno de coordinación de los centros de V^{IV} y puentes conectando dichos centros. (Derecha) Esquema de la estructura, la cual muestra los complejos $\{V^{IV}(bipy)\}$ ubicados en la periferia de la estructura tubular.

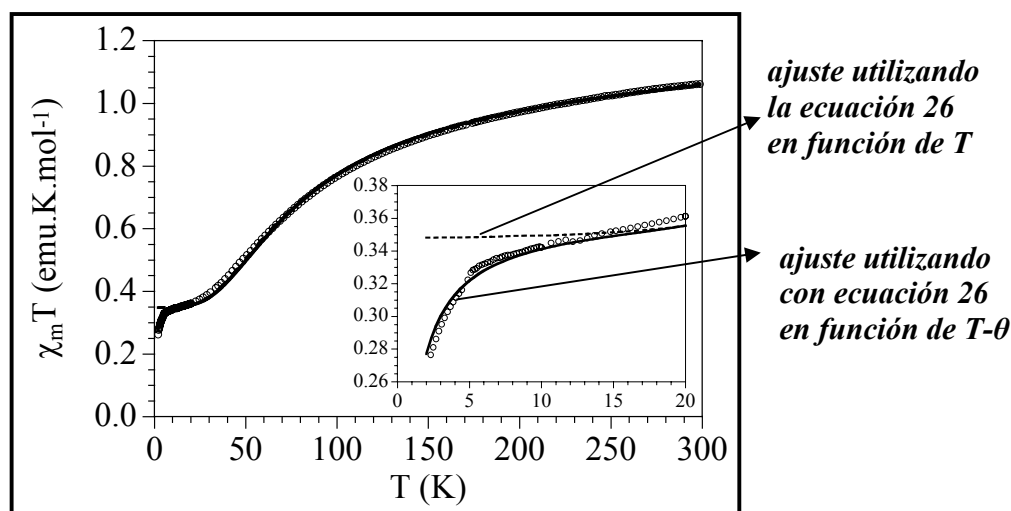


Figura 72. χT en función de la temperatura para $[(V^{IV}O)_3(\mu_5\text{-PO}_4)_2(\text{bipy})(\mu\text{-OH}_2)] \cdot 1/3 \text{H}_2\text{O}$. Los círculos representan los datos magnéticos experimentales.

La figura 71 permite inferir que el acoplamiento magnético más intenso se podría producir entre el par V3··V2, centros metálicos conectados por tres átomos de oxígeno O7, O12 y O4. A su vez, este dímero se encuentra unido desde V3 al átomo de V1 del complejo $\{\text{V}(\text{bipy})\}^{4+}$, por dos puentes fosfato como se mencionó anteriormente. Debido a ello, se puede considerar V1 como un átomo “aislado” respecto de la entidad dimérica. El modelo analítico utilizado para el ajuste de los datos magnéticos, corresponde a la ecuación de Bleaney-Bowers para un dímero de $S = 1/2$, incluyendo una contribución del ión aislado con de $S = 1/2$; además se agregó el término $N\alpha$ que da cuenta del fenómeno paramagnético independiente de la temperatura:

$$\hat{H} = -J(\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2) \quad \chi = \frac{2Ng^2\beta^2}{kT} \cdot \frac{1}{3 + e^{\left(\frac{-J}{kT}\right)}} + \underbrace{\frac{Ng^2\beta^2}{4kT}}_{\text{contribución ión aislado}} + N\alpha \quad (26)$$

En la figura 72, se observa que en el rango desde 5 a 300 K, la expresión reproduce los datos experimentales de manera satisfactoria con los valores de $J = -99,2 \text{ cm}^{-1}$, $g_{\text{dim}} = g_{\text{mon}} = 1,923$ y $N\alpha = 382 \cdot 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1}$. Sin embargo, a temperaturas bajo los 5 K el modelo falla (Inserto, figura 72), lo que implica que hay contribuciones magnéticas que no se están considerando. Por ello se optó por incluir la contribución magnética del centro aislado V1 a través de los puentes

$\mu_{1,3}$ -PO₄ dando origen a un camino de intercambio magnético bidimensional. Esta interacción considerada más débil se puede representar a través del parámetro de Weiss, θ , el que fue incorporado como $(T-\theta)$ a la expresión 26. Los valores obtenidos para $J = -102 \text{ cm}^{-1}$, $g = 1,95$, $N\alpha = 278 \cdot 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1}$ y $\theta = -0,4 \text{ cm}^{-1}$ entregan un ajuste satisfactorio en todo en rango de temperaturas, incluyendo la zona por debajo de los 5 K. La fuerte interacción antiferromagnética predominante en la entidad dimérica V2··V3 ($J = -102 \text{ cm}^{-1}$) se debe a que los orbitales magnéticos (d_{xy}) se encuentran en las posiciones ecuatoriales de ambos centros por donde se produce la conexión a través del puente 1,1-PO₄. Se debe considerar que los ángulos V2-O7-V3 (96°) y V2-O4-V3 (97°) tienen valores similares a los encontrados en algunos sistemas diméricos con puente oxígeno, que exhiben un fuerte acoplamiento antiferromagnético [79]. Por su parte el puente acuo V2-O12-V3 conecta a ambos centros por sus posiciones axiales, lo cual reduce el acoplamiento antiferromagnético, ya que los orbitales magnéticos antes mencionados se localizan en las posiciones ecuatoriales.

5.4 Discusión de las propiedades magnéticas de los materiales híbridos basados en redes fosfato de oxovanadio, V^VPO

A través de los modelos analíticos utilizados para el ajuste de los datos magnéticos de [Cu(bipy)(VO₂)(PO₄)_n] (4) y [{Cu(fen)}₂(VO₂)(H₂O)₂(H₂PO₄)₂(PO₄)_n] (6) se obtuvieron los valores de las constantes J en cada compuesto, con $J = -30,1 \text{ cm}^{-1}$ para (4) (modelo de dímero) , y $J = -3,72 \text{ cm}^{-1}$ (modelo de dímero) y $J = -3,87 \text{ cm}^{-1}$ (modelo de cadena alternada) para (6).

5.4.1 [Cu(bipy)(VO₂)(PO₄)_n] (4)

En el caso de (4) el valor de J indica el acoplamiento antiferromagnético, cuyo superintercambio se produce a través de un puente 1,3-PO₄. Si el ángulo diedro, formado entre el plano del puente O-P-O y el plano basal del centro de Cu^{II} es apreciable, esto puede implicar distorsiones que influyan en el solapamiento de los orbitales magnéticos. En (4) el centro de Cu^{II} posee un entorno de pirámide de base cuadrada, cuyo plano basal forma un ángulo diedro con el plano O-P-O del puente igual 160,8°, lo que indica que la distorsión podría estar influenciando el modo

de solapamiento de los orbitales magnéticos del centro metálico $d_{x^2-y^2}$ y los del puente diamagnético. Una comparación apropiada se puede realizar con un sistema de características similares como $[\{\text{Cu}(\text{fen})\}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, estudiado por Moreno y colaboradores [35] (Figura 73). Este presenta un estudio de propiedades magnéticas sobre un sistema dimérico 0D, en el cual los complejos de $\{\text{Cu}(\text{fen})\}^{2+}$ están unidos por puentes fosfato. Los complejos, cuyos centros de Cu^{II} también se encuentran en una geometría de pirámide de base cuadrada, están enlazados a través de puentes 1,3- PO_4 , formando un dímero con una distancia entre los centros metálicos de 5,0 Å.

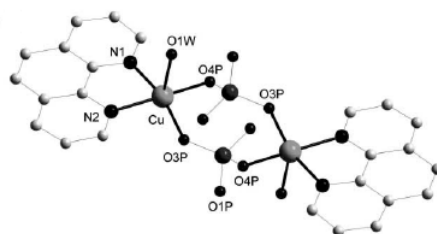


Figura 73. Estructura informada por Moreno y colaboradores. Se muestran los puentes 1,3- PO_4

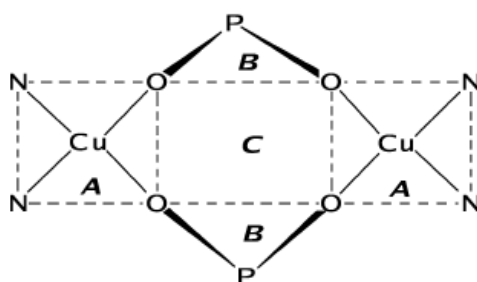
Datos de susceptibilidad magnética a temperatura variable revelan la existencia de antiferromagnetismo. La curva $\chi(T)$ presenta un máximo en los valores de susceptibilidad a los 8 K, característico de este tipo de comportamiento. Los datos magnéticos fueron ajustados utilizando la ecuación de Bleaney-Bowers, incluyendo un término para dar cuenta de impurezas monoméricas con comportamiento paramagnético simple (ecuación 27). Esta ecuación describe el acoplamiento magnético en un sistema dimérico de iones con $S = \frac{1}{2}$ [28]:

$$\chi = \left(\frac{2Ng^2\beta^2}{kT} \cdot \frac{e^{\frac{j}{kT}}}{1 + 3e^{\frac{j}{kT}}} \right) (1 - \rho) + \left(\frac{Ng^2\beta^2}{4kT} \right) \rho \quad (27)$$

$$H = -J \cdot \hat{S}_a \cdot \hat{S}_b$$

El ajuste para los datos magnéticos de $[\{\text{Cu}(\text{fen})\}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se obtuvo con un valor de $J = -8,0 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,00$, y $\rho = 0,01$. Es posible realizar una comparación aproximada entre el compuesto estudiado por Moreno y el compuesto **(4)**, ya que ambos poseen algunas características estructurales similares como el entorno geométrico (pirámide de base cuadrada)

de los átomos de Cu^{II} y el modo de conectividad 1,3- PO_4 del puente. En ambas estructuras se observa que los centros de Cu^{II} enlazan al puente, a través de los orbitales magnéticos $d_x^2-y^2$. Sin embargo, las constantes de acoplamiento calculadas en cada caso indican que el fenómeno antiferromagnético es más intenso en **(4)**. El acoplamiento magnético en $[\{\text{Cu}(\text{fen})\}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ puede estar influenciado por un factor estructural más desfavorable, que en el caso de **(4)**.



Esquema 11

Si analizamos el ángulo diedro entre los planos A y B (Esquema 11, válido para ambas estructuras en discusión), para $[\{\text{Cu}(\text{fen})\}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ el ángulo es de $150,8^\circ$ mientras que para **(4)** es de $160,8^\circ$, como se mencionó anteriormente. Se puede observar que para **(4)** el ángulo diedro refleja una menor distorsión del puente, y por ende presenta un mejor acoplamiento magnético, lo que se evidencia en el valor de $J = -30,1 \text{ cm}^{-1}$.

Un caso similar ocurre en un sistema tipo cadena $[\{\text{Cu}(\text{bipy})\}_2(\mu, \eta^2\text{-HPO}_4)(\mu, \eta^1\text{-H}_2\text{PO}_4)(\mu, \eta^2\text{-H}_2\text{PO}_4)]_n$ publicado por Phuengphai y colaboradores [80] (Figura 74), quienes presentan un estudio sobre una cadena con centros de Cu^{II} , con entorno geométrico igual al exhibido en **(4)**. La diferencia está en los dos puentes: $\{\text{H}_2\text{PO}_4$, monodentado $\}$ y $\{\text{HPO}_4$, bidentado $\}$ que unen a dos $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ con una distancia de $3,22 \text{ \AA}$ formando un dímero, el cual se enlaza a otra unidad dimérica por un puente $\{\text{H}_2\text{PO}_4\}$ con una distancia de $5,3 \text{ \AA}$. Estas dos distancias dan lugar a una cadena alternada.

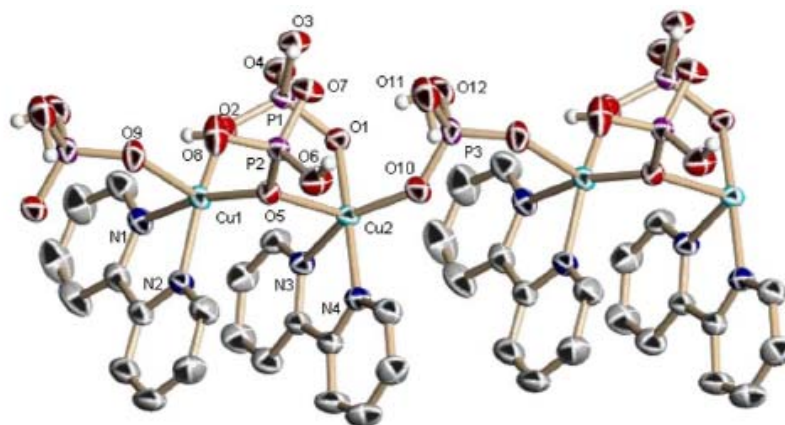


Figura 74. Estructura unidimensional de $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\mu, \eta^2\text{-HPO}_4)(\mu, \eta^1\text{-H}_2\text{PO}_4)(\mu, \eta^2\text{-H}_2\text{PO}_4)]_n$ [59].

Los investigadores estimaron la distancia más corta entre los centros de Cu^{II} como el camino de intercambio dominante, ajustando los datos magnéticos con la expresión (28) para sistemas dinucleares de spin $S = \frac{1}{2}$. [28], la cual incluye además una aproximación de campo molecular,

$$H = -J \cdot \hat{S}_a \cdot \hat{S}_b \quad \chi = 2Ng^2\beta^2 \cdot \frac{1}{kT \left(3 + e^{\frac{-J}{kT}} \right) - 2zJ'} + \text{TIP} \quad (28)$$

El valor de J obtenido para este sistema es de $J = -5,3 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,05$ y $J' = -0,28 \text{ cm}^{-1}$. También se estimó el valor de TIP igual a $140 \cdot 10^{-6} \text{ emu}$, corrección que también se realizó para (4). Estos valores indican un comportamiento antiferromagnético global con una débil componente ferromagnética entre las entidades diméricas, reflejada por J' ($J' = zJ$, considerando $z = 2$; dos vecinos). La débil interacción antiferromagnética se atribuye al tipo de unión intradimérica, a través del puente mono y bidentado HPO_4 y H_2PO_4 . Si bien, el átomo Cu1 se encuentra unido a través de dos átomos del plano basal (Figura 74), donde están involucrados los orbitales magnéticos $d_{x^2-y^2}$ en el intercambio magnético, el centro Cu2 conecta al puente a través de su posición apical, desfavoreciendo una mayor interacción magnética intradimérica.

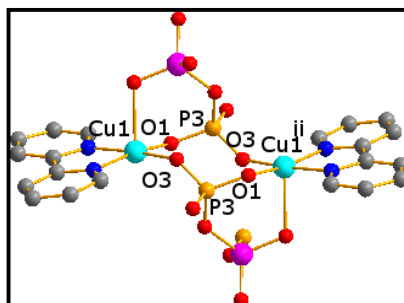


Figura 75. Unidad dimérica constituyente del compuesto (4).

5.4.2 $[\{\text{Cu}(\text{fen})\}_2(\text{VO}_2)(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{PO}_4)]_n$ (6)

En el caso de (6) el valor de $J = -3,87 \text{ cm}^{-1}$, obtenido utilizando un modelo analítico de cadena alternada, indica un débil acoplamiento antiferromagnético. El superintercambio se produce a través de un puente 1,3- PO_4 con una distancia $3,46 \text{ \AA}$ entre $\text{Cu1}^i \cdots \text{Cu1}^{ii}$. El débil acoplamiento magnético puede atribuirse a la disposición del plano del puente O-P-O respecto del plano basal de la pirámide de base cuadrada de Cu^{II} , cuyos orbitales magnéticos son $d_{x^2-y^2}$. El puente diamagnético que enlaza a los dos centros de Cu^{II} forma un ángulo diedro de $85,8^\circ$, lo que indica que los planos involucrados en el superintercambio magnético están ubicados casi perpendicularmente entre sí, lo que disminuye el solapamiento y por ende el fenómeno de antiferromagnetismo.

Un sistema unidimensional que fue informado en literatura, que puede ser comparado con (6), es $[\{\text{Cu}(\text{bipy})\}_4(\text{V}_4\text{O}_9)(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [35] (Figura 76), cuya estructura 1D presenta centros de Cu^{II} con entorno pirámide de base cuadrada, en forma de complejos $\{\text{Cu}(\text{bipy})\}^{2+}$. Cada complejos se encuentra unido a una segunda unidad a través de dos puentes fosfato bidentados O-P-O y un puente vanadato O-V-O (V^{V}), generando una entidad dinuclear con distancia $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ igual a $4,48 \text{ \AA}$. Cada dímero se enlaza covalentemente a una segunda unidad, a través de un puente fosfovanadato definiendo una distancia interdimérica de $7,4 \text{ \AA}$. La alternancia de estas distancias da lugar a una cadena que fue considerada por los investigadores como de tipo alternada para el ajuste de los datos magnéticos. Los valores de $J = -28,8 \text{ cm}^{-1}$ y $J' = -0,86 \text{ cm}^{-1}$ indican que la interacción antiferromagnética dominante se produce entre los átomos de Cu^{II} perteneciente a la unidad dinuclear.

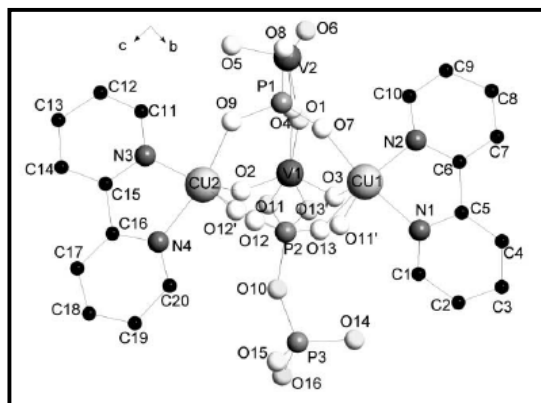


Figura 76. Unidad básica de la cadena $[\{\text{Cu}(\text{bipy})\}_4(\text{V}_4\text{O}_9)(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$

El acoplamiento magnético en este sistema se puede ver mayormente favorecido respecto de (6), debido al número de puentes involucrados en $[\{\text{Cu}(\text{bipy})\}_4(\text{V}_4\text{O}_9)(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$. La unidad dimérica en este último compuesto presenta tres tipos de puente, donde dos puentes fosfato son bidentados y se encuentran enlazados al plano basal de cada centro de Cu^{II} , mientras que el grupo vanadato se encuentra unido a través de las posiciones apicales de los átomos de Cu. En el compuesto (6) (Figura 77), el dímero $\text{Cu}^{\text{I}'} \cdots \text{Cu}^{\text{II}}$ se encuentra enlazado por un solo grupo 1,3- PO_4 . Existe un segundo camino, $\text{Cu}^{\text{I}'} \cdots \text{Cu}^{\text{I}}$ donde puentes son mixtos fosfato-oxovanadio, los cuales desfavorecen un intercambio magnético por existir un número mayor de átomos.

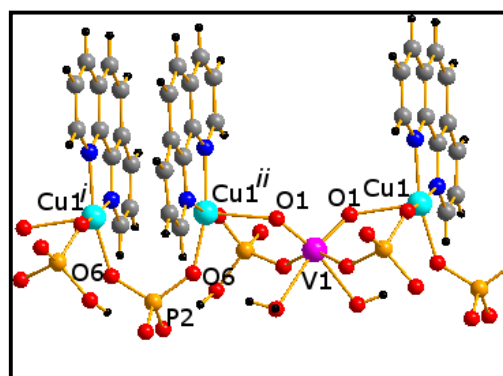


Figura 77. Unidad básica del compuesto (6).

5.5 Discusión de las propiedades magnéticas de los materiales híbridos basados en redes fosfato de oxovanadio (IV), V^{IV}PO

El ajuste de los datos magnéticos del compuesto laminar (**5b**) entrega mucha información sobre los múltiples caminos de intercambio magnético que exhibe esta compleja estructura. Si bien el análisis de los datos magnéticos se realizó sobre la base de un modelo tetranuclear con la contribución de un ión aislado, podrían existir otros caminos de intercambio que para mayor claridad no fueron considerados. Un ejemplo bastante similar al sistema laminar (**5b**) es la estructura bidimensional [$\text{Cu}(\text{bipy})\}_2(\text{VO})_3(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ informada por Finn y colaboradores [2]. El estudio magnético fue realizado posteriormente por Venegas-Yazigi y colaboradores [13], donde abordan el ajuste de los datos magnéticos experimentales, a través de tres modelos analíticos, utilizando como base la unidad tetranuclear.

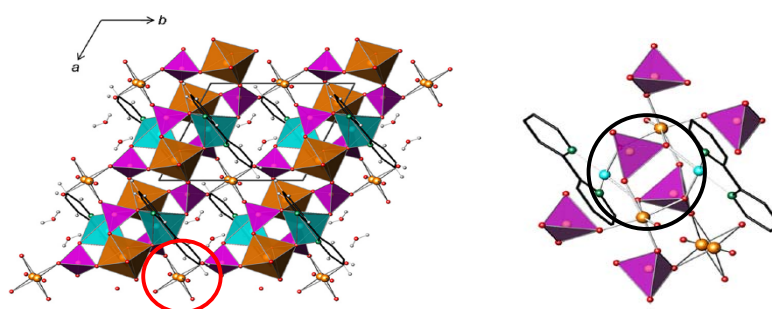


Figura 78. (Izquierda) Estructura laminar en representación poliédrica; (círculo rojo) unión de cadenas básicas enlazadas por pirámides de base cuadrada de V^{IV}. (Derecha) unidad básica de la estructura; en el círculo se observa la entidad tetranuclear constituido por Cu₂V₂.

Al igual que la estructura laminar (**5b**) el compuesto [$\text{Cu}(\text{bipy})\}_2(\text{VO})_3(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ presenta una entidad tetranuclear de Cu₂V₂ de Cu^{II} y V^{IV}, enlazada por puentes fosfato con coordinaciones iguales a las observadas en (**5b**). Así mismo, esta entidad tetranuclear se enlaza a través de otro puente PO₄ a un segundo centro de V^{IV}, en geometría pirámide de base cuadrada. Por ello, un primer ajuste se realizó considerando que el sistema tetranuclear está constituido por dos dímeros Cu...V y adicionalmente se incorpora la contribución del ión desacoplado, representando al centro de V^{IV} ubicado en la periferia del sistema tetranuclear. La expresión de Bleaney-Bowers (4) y el Hamiltoniano (3) asociado se describen a continuación:

$$\hat{H} = -2J(\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2)$$

$$\chi_{tot} = 2\chi_{Dim} + \chi_{Mon} \quad \chi = \left(\frac{4Ng^2\beta^2}{kT} \right) \cdot \frac{e^{\frac{2J}{kT}}}{1 + e^{\frac{2J}{kT}}} + \frac{Ng^2\beta^2}{4kT} \quad (4)$$

Los valores de J obtenidos son $J = -5,75 \text{ cm}^{-1}$ y $g = 1,95$; sin embargo el ajuste no interpreta satisfactoriamente los datos experimentales como se muestra en la figura 74. Por ello, los investigadores consideraron que un modelo más representativo de la estructura podría obtenerse al considerar el sistema tetranuclear más un centro desacoplado de $S = 1/2$, considerando el esquema 12.

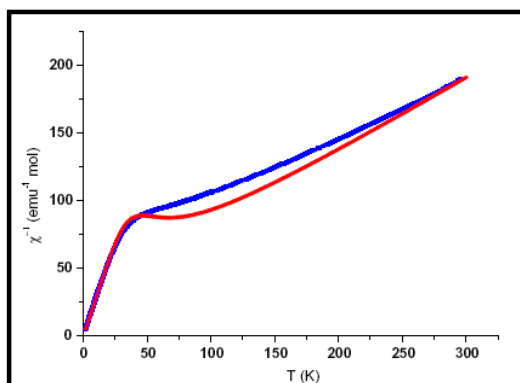
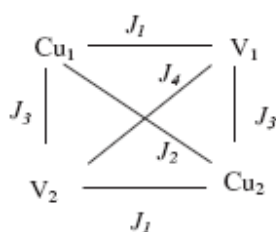


Figura 79. En azul se observa el ajuste de los datos magnéticos de $[\{\text{Cu}(\text{bipy})\}_2(\text{VO})_3(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ realizado utilizando la expresión de Bleaney-Bowers (4).



Esquema 12

El ajuste de los datos magnéticos experimentales se realizó, utilizando el Hamiltoniano que se presenta a continuación, con el modelo descrito en la ecuación 25:

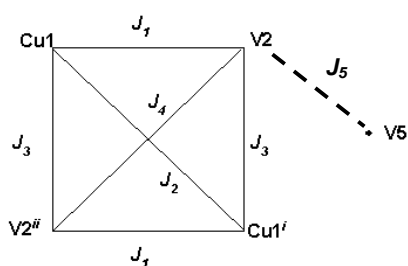
$$\begin{aligned} \hat{H} = & -2J_1(\hat{S}_{Cu1} \cdot \hat{S}_{V1} + \hat{S}_{Cu2} \cdot \hat{S}_{V2}) - 2J_2(\hat{S}_{Cu1} \cdot \hat{S}_{Cu2}) \\ & - 2J_3(\hat{S}_{Cu1} \cdot \hat{S}_{V2} + \hat{S}_{Cu2} \cdot \hat{S}_{V1}) - 2J_4(\hat{S}_{V1} \cdot \hat{S}_{V2}) \end{aligned} \quad (24)$$

$$\chi = \left(\frac{N\beta^2 g^2}{3kT} \right) \frac{\sum_i S_i(S_i + 1) e^{\frac{-E_i}{kT}}}{\sum_i (2S_i + 1) e^{\frac{-E_i}{kT}}} + \frac{N\beta^2 g^2}{4kT} \quad (25)$$

*contribución
ión aislado*

Para este ajuste se consideró el valor del parámetro de Landé, g , obtenido anteriormente en el ajuste por la ecuación de Bleaney-Bowers, obteniendo los siguientes valores de las constantes de acoplamiento: $J_1 = -12,6$; $J_2 = -43,9$; $J_3 = +12,6$ y $J_4 = -106,3 \text{ cm}^{-1}$. Las constantes J están relacionadas con los caminos de intercambio magnéticos entre las duplas: $\text{Cu}\cdots\text{V} = 3,36 \text{ \AA}$ (J_1), $\text{Cu}\cdots\text{Cu} = 5,11 \text{ \AA}$ (J_2), $\text{Cu}\cdots\text{V} = 3,75 \text{ \AA}$ (J_3), y $\text{V}\cdots\text{V} = 4,95 \text{ \AA}$ (J_4). Si observamos la curva $\chi^{-1}(T)$, en la figura 74, ésta muestra la naturaleza antiferromagnética global que exhibe este compuesto.

Un nuevo ajuste se realizó fijando el valor de $g = 1,98$ e incorporando el parámetro de J_5 , el cual representa la interacción magnética entre la unidad tetranuclear y el centro V^{IV} , considerado previamente como aislado. El valor de J_5 fue obtenido por una simulación numérica, debido al hecho que no existe un modelo analítico para este modelo. El ajuste permitió obtener valores de J satisfactorios, donde todos coinciden con la naturaleza antiferromagnética presente entre los pares $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ y $\text{Cu}\cdots\text{V}$: $J_1 = -3,5 \text{ cm}^{-1}$; $J_2 = -47,2 \text{ cm}^{-1}$; $J_3 = -3,8 \text{ cm}^{-1}$ y $J_4 = -94,6 \text{ cm}^{-1}$.



Esquema 13

Estos valores se justifican completamente con el tipo de puente y modo de conectividad entre los centros paramagnéticos: el bajo valor de J_1 indica que aunque el par $\text{Cu}\cdots\text{V}$ a través de dos puentes 1,1- PO_4 y 1,3- PO_4 presenta una unión ecuatorial-ecuatorial, donde se encuentran los orbitales magnéticos de cada centro ($d_{x^2-y^2}$ de Cu^{II} y d_{xy} de V^{IV}), la distinta simetría entre ellos dificulta el solapamiento. Por su parte, el mayor valor de J_2 , indica que el acoplamiento

antiferromagnético entre los centros de Cu^{II} se ve favorecido, ya que ambos centros enlazan en sus posiciones ecuatoriales, donde se encuentran los orbitales magnéticos de igual simetría. El bajo valor de J_3 refleja que el acoplamiento antiferromagnético está desfavorecido. J_4 presenta un valor que da cuenta de la intensidad del acoplamiento antiferromagnético, lo que se ha observado previamente en dímeros de vanadio (IV), con puentes de grupos fosfato.

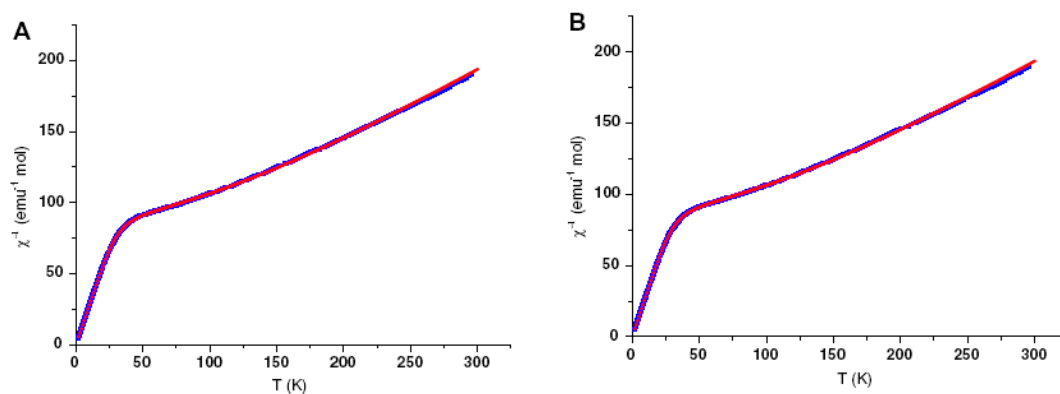


Figura 80. En azul: datos magnéticos experimentales y en rojo, ajuste utilizando la expresión 25, con $g = 1,95$ (A) y $g = 1,98$ (B).

Sin embargo, $J_5 = +20 \text{ cm}^{-1}$ indica que el acoplamiento es de carácter ferromagnético, el cual los investigadores consideran como posible por la disposición ortogonal de los orbitales magnéticos involucrados, y que ha sido observado en estructuras de similares características.

6. Conclusiones

❖ A través del método de síntesis hidrotermal fue posible obtener siete diferentes materiales. Dos materiales híbridos organo-inorgánico con redes inorgánicas basadas en oxovanadio V^V ($3d^0$), funcionalizadas con complejos imínicos de Mn^{II} ($3d^5$): $[\{ Mn(fen)_2 \} (VO_3)_2]_n$ **(1)** y $[\{ Mn(bipy)(VO_3)_2 \} \{ VO_2(bipy) \} (VO_3)(V_2O_6)]_n$ **(2)**. Materiales híbridos basados en la red inorgánica del tipo fosfato de oxovanadio V^V ($3d^0$), funcionalizados con complejos de Cu^{II} ($3d^9$): $[Cu(bipy)(VO_2)(PO_4)]_n$ **(4)**, $[Cu(fen)(VO_2)(H_2PO_4)(HPO_4)]_n$ **(5a)** y $[\{ Cu(fen) \}_2 (VO_4)(H_2PO_4)_2 (PO_4)(H_2O)_2]_n$ **(6)**. Dos materiales con centros de V^{IV} ($3d^1$): $[(V^{IV}O)_3(\mu_5-PO_4)_2(bipy)(\mu-OH_2)] \cdot 1/3 H_2O$ **(8)** y $[\{ Cu(fen) \}_2 (VO)_3(PO_4)_2(HPO_4)_2] \cdot 2H_2O$ **(5b)**. También se obtuvo un material inorgánico heterometálico con una red basada en unidades fosfato, con centros de Fe^{III} ($3d^5$) y V^{III} ($3d^2$): $K_3[Fe_{3,26}V_{0,74}(OH)O(PO_4)_4(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ **(7)**.

❖ Los materiales obtenidos en este trabajo de tesis, presentan diferente dimensión estructural. Los compuestos **(1)**, **(2)**, **(4)**, **(5a)**, **(6)** y **(8)**, exhiben una estructura unidimensional (1D), mientras la estructura cuya red inorgánica $V^{IV}PO$ funcionalizada con complejos de Cu^{II} **(5b)** presenta una estructura bidimensional o laminar (2D). Por último, la estructura **(6)** presenta una estructura de mayor complejidad del tipo tridimensional (3D).

❖ Las medidas de magnetización en función de la temperatura, realizadas a los materiales **(1)**, **(2)**, **(4)**, **(5b)**, **(6)**, **(8)** revelaron el comportamiento antiferromagnético global, el cual los materiales exhiben en distintas intensidades.

❖ El ajuste para $[\{ Mn(fen)_2 \} (VO_3)_2]_n$ **(1)** con el modelo de cadena regular y valores de $J = -0,30 \text{ cm}^{-1}$ y $g = 2,0$ indican el acoplamiento antiferromagnético entre los pares de Mn^{II} cuyo valor refleja una débil interacción debido al número de átomos puente $\{ VO_3 \}_2$ que unen a dichos centros

❖ El ajuste de los datos magnéticos de $[\{ Mn(bipy)(VO_3)_2 \} \{ VO_2(bipy) \} (VO_3)(V_2O_6)]_n$ **(2)** da cuenta que la respuesta magnética no depende solamente de la interacción del par de Mn^{II} más cercano, sino que está influenciado por los centros de Mn^{II} vecinos incluidos en la unidad tetranuclear.

❖ Para $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{VO}_2)(\text{PO}_4)]_n$ (**4**), el mejor ajuste de los datos magnéticos experimentales con $J = -30 \text{ cm}^{-1}$ y $g = 2,13$ (valor fijo, obtenido de EPR), da cuenta que aunque se trata de una estructura que se expande unidimensionalmente, el acoplamiento magnético es de corto alcance, presentándose entre los centros $\text{Cu}^{\text{II}}\cdots\text{Cu}^{\text{II}}$ más cercanos, los cuales están en una disposición $\text{Cu}_{\text{ec}}\text{-Cu}_{\text{ec}}$ con un puente 1,3- PO_4 .

❖ Para el compuesto laminar $[\{\text{Cu}(\text{fen})\}_2(\text{VO})_3(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**5b**) el ajuste de los datos magnético experimentales fue posible a través del modelo analítico tetranuclear con la contribución de un ión desacoplado. Los valores de $J_1 = -3,5 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = -47,2 \text{ cm}^{-1}$, $J_3 = -3,5 \text{ cm}^{-1}$ y $J_4 = -92 \text{ cm}^{-1}$ ($g = 2,09$), indican la naturaleza antiferromagnética de la interacción entre los centros Cu^{II} y V^{IV} . Así J_2 y J_4 reflejan un acoplamiento antiferromagnético entre pares de igual naturaleza, favorecido por la simetría de los orbitales magnéticos, mientras J_1 y J_3 dan cuenta de un acoplamiento antiferromagnético menor, al ser éste entre pares mixtos $\text{Cu}^{\text{II}}\cdots\text{V}^{\text{IV}}$.

❖ En el ajuste de $[\{\text{Cu}(\text{fen})\}_2(\text{VO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**6**) utilizando la primera aproximación de un sistema dinuclear entregó los valores de $J = -3,72 \text{ cm}^{-1}$ indicando el acoplamiento antiferromagnético entre $\text{Cu}^{\text{I}}\cdots\text{Cu}^{\text{II}}$. Sin embargo, a bajas temperaturas el ajuste no fue satisfactorio. Por ello, se optó por el modelo de cadena alternada con los valores de $J = -3,87 \text{ cm}^{-1}$, $J' = -0,77 \text{ cm}^{-1}$, $\alpha = 0,20$ y $g = 2,14$. Este último ajuste indica que la interacción más efectiva se produce entre el par $\text{Cu}^{\text{I}}\cdots\text{Cu}^{\text{II}}$ y que la interacción entre el par $\text{Cu}^{\text{I}}\cdots\text{Cu}^{\text{I}}$ no es nula ($J' = -0,77 \text{ cm}^{-1}$).

❖ El mejor ajuste realizado sobre los datos magnéticos experimentales del sistema molecular $[(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_3(\mu_5\text{-PO}_4)_2(\text{bipy})(\mu\text{-OH}_2)]\cdot 1/3 \text{ H}_2\text{O}$ (**8**) ($J_{\text{dim}} = -102,1 \text{ cm}^{-1}$) indica que efectivamente el acoplamiento antiferromagnético más intenso ocurre a través del par $\text{V}^{\text{IV}}\cdots\text{V}^{\text{IV}}$, transmitido por el doble puente 1,1- PO_4 . El intercambio magnético está favorecido por el tipo de unión $\text{V}_{\text{ec}}\text{-V}_{\text{ec}}$, y por simetría de los orbitales magnéticos.

❖ De acuerdo a lo mencionado anteriormente, se puede inferir que el superintercambio magnético, a través de los puentes diamagnéticos oxovanadio V^{V} , se transmite débilmente entre los centros paramagnéticos de Mn^{II} . Este intercambio magnético se ve dificultado fundamentalmente por el número de átomos puente.

❖ Respecto de los compuestos híbridos basados en la red inorgánica VPO, V^V el fenómeno de antiferromagnético entre los centros de Cu^{II} se produce de manera más intensa que el observado para los compuestos de Mn^{II} . Este fenómeno depende de la disposición de los puentes, el modo de conectividad hacia la esfera de coordinación de los centros metálicos paramagnéticos y la distorsión asociada en cada caso.

❖ El estudio de las propiedades magnéticas de los compuestos basados en la red inorgánica $V^{IV}PO$, **(5b)** y **(8)** dan cuenta de un fuerte fenómeno antiferromagnético a través del sólido, independiente de la dimensionalidad que estos presentan.

7. Referencias

1. J. Miller, A. Epein. Organic and Organometallic Molecular Magnetic Material Designer Magnets. Angewandte Chemie International English Edition 33: 385-415, 1994.
2. R.Finn, J. Zubieta. Solid state coordination chemistry of oxovanadium phosphates: hydrothermal syntheses and structures of the network and chain phosphate phases [$\{\text{Cu}(\text{bpy})\}_2(\text{VO})_3(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and [$\{\text{Cu}(\text{terpy})\}_2(\text{VO})_3(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_2$]. Chemistry Communication 1321-1322, 2000.
3. S. Corr, Y. Rakovich, Y. GunKo. Multifunctional Magnetic-fluorescent Nanocomposites for Biomedical Applications. Nanoscale Research Letters 3: 87-104, 2008.
4. J. Miller, A. Epein. Organic and Organometallic Molecular Magnetic Material Designer Magnets. Angewandte Chemie International Edition in English 33: 385-415, 1994.
5. C. Masquelier, A. K. Padhi, K. S. Nanjudaswamy, J. B. Goodenough. New Cathode Materials for Rechargeable Lithium Batteries: The 3-D Framework Structures $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{XO}_4)_3$ ($\text{X}=\text{P}, \text{As}$). Journal of Solid State Chemistry 135: 228-234, 1998.
6. C. Masquelier, P. Reale, C. Wurm, M. Morcrette, L. DuPont, D. Larcher. Electrochemical properties of mesoporous iron phosphate in lithium batteries. Journal of Electrochemistry Society 149(8): A 1037-1043, 2002.
7. C. Delacourt, P. Poizot, M. Morcrette, J. M. Tarascon, C. Masquelier. One-Step Low-Temperature Route for the Preparation of Electrochemically Active LiMnPO_4 Powders. Chemistry of Materials 16(1): 93-99, 2004.
8. F. Sauvage, E. Baudarin, M. Morcrette, J.M. Tarascon. Pulsed Laser Deposition and Electrochemical Properties of LiFePO_4 Thin Films. Electrochemistry and Solid State Letters 7: A15-18, 2004.
9. Y. Song, P. Zavalij, N. Chernova, M. Suzuki, M. Whittingham. Comparison of One-, Two-, and Three-Dimensional Iron Phosphates Containing Ethylenediamine. Journal Solid State Chemistry 175: 63-71, 2003.
10. C.R. Kagan, D.B. Mitzi, C. D Dimitrakopoulos. Organic-inorganic hybrid materials as semiconducting channels in thin-film field-effect transistors. Science 286: 945-950, 1999.
11. D.J. Chesnut, D. Hagrman, P. Zapf, R. Hammond, R. LaDuca Jr., R. Haushalter, J. Zubieta. Organic/Inorganic Composite Materials: The Roles of Organoamine Ligands in the Design of Inorganic Solids. Coordination Chemistry Reviews 190-192: 737-769, 1999.

12. P.J. Hagrman, C. Bridges, J. E. Greedan, J. Zubieta. A three-dimensional organic–inorganic composite material constructed from copper–triazolate networks linked through vanadium oxide chains: $[\{\text{Cu}_3(\text{trz})_2\}\text{V}_4\text{O}_{12}]$. Journal of Chemical Society, Dalton Transactions 2901-2903, 1999.
- 13a. D. Venegas-Yazigi, K. Muñoz-Becerra, E. Spodine, K. Brown, P. Aguirre, A. Vega, C. Aliaga, V. Paredes-Garcia, W. Schnelle, R. Kniep. Magnetic and catalytic properties of the 2D copper(II) functionalized VPO hybrid system $[\{\text{Cu}(\text{bpy})\}_2(\text{VO})_3(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)_2]2\text{H}_2\text{O}$. Polyhedron 29:2426-2434, 2010.
- 13b. S. Youngme, P. Phuengphai, N. Chaichit, G. A. van Albada, O. Roubeau, J. Reedijk. A Novel Tetranuclear Hydrogenphosphate-Bridged Cu(II) Cluster. Synthesis, Structure, Spectroscopy and Magnetism of $[\text{Cu}_4(\text{dpyam})_4(\mu_4, \eta_3\text{-HPO}_4)_2(\mu\text{-X})_2]\text{X}_2(\text{H}_2\text{O})_6$ (X = Cl, Br) Inorganica Chimica Acta 358: 2262–2268, 2005.
14. D. Joniaková, R. Gyepes, E. Rakosvky, P. Schwendt, L. Zurková, J. Marek, Z. Micka. Structural variability of copper-1,10-phenanthroline-oxovanadate hybrid inorganic-organic compounds. Polyhedron 25: 2491-2502, 2006.
15. V.Paredes-Garcia, S. Gaune, M. Saldias, M.T.Garland, R. Baggio, A.Vega, M. Salah El Fallah, A. Escuer, E. Le Fur, D. Venegs-Yazigi, E. Spodine. Solvatomorphs of Dimeric Transition Metal Complexes Based on the V_4O_{12} Cyclic Anion as Building Block: Crystalline Packing and Magnetic Properties. Inorganica Chimica Acta 361: 3681-3689, 2008.
16. R. Basler, C. Boskovic, G. Chaboussant, H.U. Gudel, M. Murrie, S.T. Ochsenein, A. Sieber, Chem. Phys. Molecular Spin Clusters: New Synthetic Approaches and Neutron Scattering Studies. Chemical Physics and Physical Chemistry 4: 910-917, 2003.
17. D. Gatteschi, R. Sessoli, A. Cornia. Single-molecule Magnets Based on Iron(III) Oxo Clusters. Chemical Communications 9: 725-732, 2000.
18. F. Shi , A. Moreira dos Santos, L. Cunha-Silva, B. F.O. Costa, J. Klinowski, F. A. Almeida, V. Amaral, J. Rocha, T.Trindade. Synthesis, Structure and Magnetic Behavior of Mixed Metal Leucophosphate. J. Solid State of Chemistry 181: 1330– 1336 (2008).
19. V. Soghomonian, Q. Chen, R. C. Haushalter, J. Zubieta J. O'Connor. An Inorganic Double Helix: Hydrothermal Synthesis, Structure, and Magnetism of Chiral $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{K}_4[\text{V}_{10}\text{O}_{10}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4(\text{PO}_4)_7]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Science 259: 1596-1601, 1993.
20. V. Soghomonian, Q. Chen, R. C. Haushalter, J. Zubieta, C. J. O'Connor Y.-S. Lee. Organically templated open-framework vanadium phosphates: hydrothermal synthesis, structure,

- and magnetic properties of $\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3[(\text{VO})_3(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PO}_4)_2]$. Chemistry of Materials 5: 1690-1695, 1993.
- 21 D. Maspoch, D. Ruiz-Molina, J. Veciana. Old Materials with New Tricks: Multifunctional Open-Framework Materials. Chemical Society Reviews 36: 770–818, 2007.
22. J. B. Goodenough, Magnetism and the Chemical Bond. Interscience, New York, 1963, p. 180.
23. M. Riou-Cavellec, D. Riou, G. Ferey. Magnetic Iron Phosphates with an Open Framework. Inorganica Chimica Acta 291: 317–325, 1999.
24. Y. Song, P. Y. Zavalij, M. Suzuki, M. Stanley Whittingham. New Iron(III) Phosphate Phases: Crystal Structure and Electrochemical and Magnetic Properties. Inorganic Chemistry 41: 5778-5786, 2002.
25. A. Mar, F. Leorux, and Y. Piffard. Hydrothermal Synthesis and Structure of $\text{Mn}_2\text{VO}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Journal of Solid State Chemistry 115: 76-82, 1995.
26. J.Wu, S. Tanase, E. Bouwman, J. Reedijk, A. M. Mills, A. L Spek. Synthesis, Structure and Magnetic Properties of a Linear-Chain Manganese(II) Complex $[\text{Mn}(\mu\text{-Cl})_2(\text{mppma})]_n$, where mppma is *N*-(3-methoxypropyl)-*N*-(pyridin-2-ylmethyl)amine. Inorganica Chimica Acta 351: 278-282, 2003.
27. I. D Williams, T. S. C. Law, H. H.I. Sung, G.H. Wen, X.X. Zhang. Organo-Directed Synthesis of a 3-D Open-Framework Mixed-Metal Oxide, $[\text{enH}_2][\text{Mn}_3(\text{V}_2\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, Incorporating Metal Trimer Building Blocks. Solid State Science 2: 47-55, 2000.
28. O. Kahn, Molecular Magnetism. Wiley-VCH.Inc. New York. U.S.A. 1993.
29. S.T.Wilson, S.Oak, B.M.Lok, E.M.Flanigen,W.Plains. Crystalline metallophosphate compositions. US Patent No.4310440, 1982.
30. P.B.Moore, J.Shen. An X-ray Structural Study of Cacoxenitea Mineral Phosphate. Nature 306: 356–358, 1983.
31. R.C. Finn, J. Zubieta. Structural Influences of 1,10-phenanthroline on One- and Two-Dimensional Organic–Inorganic Hybrid Materials of the Copper-Oxovanadium-Phosphate Family. Journal of Physics and Chemical Solids 62:1513-1523, 2001.
32. Ch.M. Wang, Y. L. Chuang, Sh. T. Chuang, K.H. Lii. A mixed metal phosphate incorporating isonicotinate ligand: synthesis, crystal structure, and magnetic properties of $\text{Cu}(\text{HINT})(\text{VO}_2)(\text{PO}_4)$. Journal of Solid State Chemistry 177: 2305-2310, 2004.

33. P. Phuengphai, S. Youngme, Ch. Pakawatchai. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of an unexpected new coordination Cu(II) compound, containing two different phosphato-bridged dinuclear units; $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\mu\text{-H}_2\text{PO}_4\text{-O,O}')_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2][\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\mu\text{-H}_2\text{PO}_4\text{-O,O}')(\mu\text{-H}_2\text{PO}_4\text{-O})(\mu\text{-HPO}_4\text{-O})_2(\text{H}_2\text{O})_9]$ (phen = 1,10-phenanthroline). Inorganic Chemistry Communications 9: 147-151, 2006.
34. E. Spodine, D. Venegas-Yazigi, S. Ushak, V. Paredes-Garcia, M. Saldias, E. Le Fur, J.Y. Pivan. Magnetic properties of hybrid organo-inorganic copper(II) oxovanadate(V) phosphate and phosphonate bridged systems. Polyhedron 26: 2121-2125, 2007.
35. Y. Moreno, A. Vega, S. Ushak, R. Baggio, O. Peña, E. Le Fur, J.Y. Pivan, E. Spodine. Magnetic properties of phosphate-bridged copper(II) organic-inorganic hybrid compounds. Journal of Materials Chemistry. 13: 2381-2387, 2003.
36. Z. Shi, L. Zhang, G. Yang, J. Hua. Hydrothermal Syntheses and X-ray Crystal Structures of Three Inorganic-Organic Hybrid Materials in a Copper Vanadium Phosphate Family: $\text{CuL}(\text{VO}_2)(\text{PO}_4)$ (L = 4,4'-bipy, 1,10-phen, 2,2'-bipy). Chemistry of Materials. 12: 2930-2935, 2000.
37. F. Shi, F. Almeida, P. Girginova, V. Amaral, J. Rocha, J. Klinowski, T. Trindade. Hydrothermal synthesis, structural characterisation and magnetic behaviour of $(4,4'\text{-bpyH})_2[\text{M}(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_4][\text{V}_2\text{O}_2(\text{pmida})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M = Mn^{2+} and Co^{2+}). Inorganica Chimica Acta 359: 1147-1158, 2006.
38. B.K. Koo, W. Ouellette, E. M. Burkholder, V. Golub, Ch. J. O'Connor, J. Zubieta. Hydrothermal synthesis and structural characterization of organically-templated copper vanadium phosphates: the two-dimensional $[\{\text{Cu}_2(\text{bisterpy})\}\text{V}_3\text{O}_5(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)]$ (1) and the three-dimensional $[\{\text{Cu}_2(\text{bisterpy})\}\text{V}_2\text{O}_5(\text{HPO}_4)_2]$ (2) (bisterpy = 2,2':4',4'':2'',2'''-quarterpyridyl, 6',6''-dipyridine). Solid State Science 6: 461-468, 2004.
39. X. M. Zhang, H. S. Wu, S. Gao, X. M. Chen. Hydrothermal syntheses, crystal structures and magnetic properties of two inorganic-organic hybrid materials: $[\{\text{Cu}(\text{phen})\}_2(\text{V}^{\text{V}}\text{O}_2)_2\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_4)_2]$ and $[\text{V}_4\text{O}_7(2,2'\text{-bpy})_2(\text{HPO}_4)_2]$ (phen = 1,10-phenanthroline, bpy = bipyridine). Journal of Solid State Chemistry 176: 69-75, 2003.
40. Y. Cui, G. Li, H. Meng, Y. Xing, H. Ding, J. Sun, L. Liu, W. Pang. The new supermolecular structure of chain organic-inorganic hybrid compound $\{\text{Cu}(\text{phen})\}_2(\text{VO}_2)(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{PO}_4)$ (phen = 1,10-phenanthroline). Inorganic Chemistry Communications 7: 909-911, 2004.

41. X. Hu, J. Guo, C. Liu, H. Zen, Y. Wang, W. Du. Two new supermolecular structures of organic–inorganic hybrid compounds: $[\text{Zn}(\text{phen})(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ and $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{SO}_4$ (phen = 1,10-phenanthroline). *Inorganica Chimica Acta* 362: 3421-3426, 2009.
42. J.A. Castro, J. Romero, J.A. Garcia Vasquez, A. Castaneiros, A. Sousa, J. Zubieta. Electrochemical synthesis of manganese(II) complexes of pyrimidine-2-thiones: The crystal structures of bis-4,6-dimethylpyrimidyl-2,2'-disulphide and 1,10-phenanthroline-bis (4,6-dimethylpyrimidine-2-thiolato)manganese(II). *Polyhedron* 14: 2841-2847, 1995.
43. J. Warren, R.C. Haushalter, D. J. Rose, J. Zubieta. A bimetallic main group oxide cluster of the oxovanadium borate system: $(\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_4[(\text{VO})_{12}\text{O}_4\{\text{B}_8\text{O}_{17}(\text{OH})_4\}_2\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. *Inorganica Chimica Acta* 282 (1998) 123-126.
44. Y. Li, E. Wang, Sh. Wang, Y. Lu, C. Hu, N. Hu, H. Jia. An Organic-Inorganic Vanadium Oxide with One Dimensional Ladder-Type Structure: Hydrothermal Synthesis, Structure and Characterization of $[\text{V}_4\text{O}_{12}(\text{o-phen})_2]$. *Journal of Molecular Structure* 606: 175-180, 2002.
- 45a. R.L. LaDuca Jr., R. Finn, J. Zubieta. A Two-Dimensional Organic–Inorganic Material Constructed from Copper-Dipyridylamine and Vanadate Chains: $[\text{Cu}(\text{dpa})\text{VO}_3]$. *Chemistry Communications* 1669-1674, 1999.
- 45b. T.S-C. Law and I.D. Williams. Organo-Directed Synthesis of Manganese Vanadates with Variable Stoichiometry and Dimensionality: 1-D $[(\text{Hen})_2\text{Mn}(\text{VO}_3)_4]$, 2-D $[\text{H}_2\text{en}]_2[\text{Mn}(\text{VO}_3)_6]$, and 3-D $[\text{H}_2\text{en}][\text{MnF}(\text{VO}_3)_3]$. *Chemistry of Materials* 12: 2070-2072, 2000.
46. J.R.D Debord, Y. Zhang, R. C. Haushalter, J. Zubieta, Ch. J. O'Connor. One-Dimensional Vanadium Oxide Chains Containing Covalently Bound Copper Coordination Complexes: Hydrothermal Synthesis and Characterization of $\text{Cu}(\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)[\text{V}_2\text{O}_6]$, $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)[\text{V}_2\text{O}_6]$, and $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2[\text{V}_2\text{O}_6]$. *Journal of Solid State Chemistry* 122: 251-257, 1996.
47. B. Z. Lin, S. X. .Liu. Hydrothermal Syntheses, Structures and Magnetic Properties of Coordination Cation Metavanadates, $\text{Cu}(\text{tn})_2(\text{VO}_3)_2$ and $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{VO}_3)_2$. *Polyhedron* 19: 2521-2526, 2000.
48. M. Zheng, J.S. Zhan, K.L. Lii. One- and Two-Dimensional Materials Containing Vanadium Oxide: Structures and Magnetic Properties of $\text{Cu}(\text{dien})\text{V}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ni}(\text{dien})\text{V}_2\text{O}_6$ (dien = diethylenetriamine). *Journal of the Chemical Society. Dalton Transactions* 939-943, 1999.

49. R.N. Devi, J. Zubieta. Syntheses and Structures of Two New Organic–Inorganic Hybrid Manganese Vanadates, $[\text{Mn}(2,2'\text{-bipyridine})_2\text{V}_2\text{O}_6]$ and $[\text{Mn}(1,10\text{-phenanthroline})(\text{H}_2\text{O})\text{V}_2\text{O}_6]$. Inorganica Chimica Acta 338: 165-170, 2002.
50. Y. Gultneh, A. Farooq, S. Liu, K. Karlin, J. Zubieta. Synthesis, Structure, and Characterization of a Phenolate-Bridged Dimanganese(II) Complex of a Dinucleating Phenol Ligand. Inorganic Chemistry 31: 3607- 3611, 1992.
51. W. Quелlette, A. Prosvirin, J. Valrich, K. Dunbar, J. Zubieta. Hydrothermal Synthesis, Structural Chemistry, and Magnetic Properties of Materials of the $\text{M}^{\text{II}}/\text{Triazolate}/\text{Anion}$ Family, Where $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{and Ni}$. Inorganic Chemistry 46: 9067- 9082, 2007.
52. Z. Hui, X.B. Cui, X. Zhang, J.H. Yu, J. Lu, J.Q. Xu, G.D. Yang, T. G. Wang, H. H. Yu, W.J. Duan. Hydrothermal Syntheses and Structural Characterizations of Organic–Inorganic Hybrid Materials of the $\text{M}(\text{II})\text{–Ligand}/\text{Vanadium Oxide}$ System ($\text{M}(\text{II}) = \text{Mn}(\text{II}), \text{Cu}(\text{II})$ and $\text{Zn}(\text{II})$; ligand = 2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthroline). Dalton Transactions 2115-2120, 2007.
53. W.Gu, H.D. Bian, J.Y. Xu, S.P. Yan, D.Z.Liao, Z.H. Jiang. Hydrothermal Synthesis, Structure, Spectroscopic and Magnetic Properties of a Hexanuclear Cluster: $[\{\text{Mn}(2,2'\text{-bipy})_2\}_2\text{V}_4\text{O}_{12}]$. Inorganic Chemistry Communications 6: 217-220, 2003.
54. J.Lii, Y. Li, E. Shen, M. Yuan, E. Wang, Ch. Hu, L. Xu. The First Vanadate Oxide Phase Containing Two Types of Modified Metal Centers: $\{\text{Mn}^{\text{II}}(2,2'\text{-bpy})\}[\{\text{V}^{\text{V}}\text{O}_2(2,2'\text{-bpy})\}(\text{V}^{\text{V}}\text{O}_3)(\text{V}^{\text{V}}_2\text{O}_6)]$ (2,2'-bpy=2,2'-bipyridine). Inorganica Chimica Acta 357: 1193-1197, 2004.
55. H. Meng, S. Li, L.Liu, Y. Cui, G. Li, W. Pang. Synthesis and Characterization of a One-Dimensional Inorganic–Organic Hybrid Iron Phosphate: $[\text{Fe}(\text{bipy})(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)]$ (bipy = 2,2'-bipyridyl) with Antiferromagnetic Property. Materials Letters 59: 3861-3865, 2005.
56. H. Meng, G. Li, Y. Liu, L. Liu, Y. Cui, W. Pang. Hydrothermal Synthesis and Characterization of a New Iron Phosphate Structure of Ladder-like Chains and Coordination Directly by an Organo-Nitrogen Ligand: $[\text{Fe}(\text{phen})(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]$ (phen=1,10-phenanthroline). Journal of Solid State Chemistry 177: 4459-4464, 2004.
57. Y. Song, P. Y. Zavalij, N. A. Chernova, M. Suzuki, N. S. Whittingham. Comparison of One-, Two-, and Three-Dimensional Iron Phosphates Containing Ethylenediamine. Journal of Solid State Chemistry 175: 63-71, 2003.
58. G. Amthauer, G.R. Rossman. Mixed valence of iron in minerals with cation clusters. Physics and Chemistry of Minerals. 11: 37–51, 1984.

59. M. Riou-Cavellec, D. Riou, G. Ferey. Magnetic Iron Phosphates with an Open Framework *Inorganica Chimica Acta* 291: 317–325, 1999.
60. Y. Song, P. Zavalij, M. Suzuki, M. Whittingham. New Iron(III) Phosphate Phases: Crystal Structure and Electrochemical and Magnetic Properties. *Inorganic Chemistry* 41: 5778-5786, 2002.
61. Bruker (1997–2004), COLLECT, Bruker AXS BV.
62. NONIUS, Kappa CCD Program Package: SCALEPACK, SORTAV; Nonius B.V. Delft, The Netherlands, 1999.
63. SAINTPLUS Version 6.02; Bruker AXS: Madison, WI, 1999.
64. SHELXTL Version 5.1; Bruker AXS: Madison, WI, 1998.
65. G. M. Sheldrick, SHELXL-97. Program for Crystal Structure Refinement. University of Göttingen, Germany, 1997.
66. A. L. Spek. Single-crystal structure validation with the program PLATON. *Journal of Applied Crystallography* 36: 7-13, 2003.
67. A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, Van Rijn, J. Verschoor, G. C. Synthesis, Structure, and Spectroscopic Properties of Copper(II) Compounds Containing Nitrogen–Sulphur Donor Ligands; the Crystal and Molecular Structure of Aqua[1,7-bis(*N*-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) perchlorate. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transaction* 1349-1356, 1984.
68. W. Yang, C. Lu. Novel Oxovanadium Phosphate Tubule Incorporating 2,2-Bipyridine Ligands: Hydrothermal Synthesis and Crystal Structure of $[(V^{IV}O)_3(\mu_5-PO_4)_2(2,2'-bpy)(\mu-OH_2)] \cdot 1/3H_2O$. *Inorganic Chemistry* 41: 5638-5640, 2002.
69. B-K. Koo, W. Ouellette, E. M. Burkholder, V. Golub, C. J. O'Connor, J. Zubieta. Hydrothermal Synthesis and Structural Characterization of Organically-Templated Copper Vanadium Phosphates: the Two-Dimensional $[\{Cu_2(bisterpy)\}V_3O_5(HPO_4)_2(PO_4)]$ (1) and the Three-Dimensional $[\{Cu_2(bisterpy)\}V_2O_5(HPO_4)_2]$ (2) (bisterpy=2,2':4',4"':2",2'''-quarterpyridyl, 6',6"-dipyridine). *Solid State Sciences* 6: 461–468, 2004.
70. Y. Lu, E. Wang, M. Yuan, Y. Li, L. Yu, Ch. Hu, N. Hu, H. Jia. Hydrothermal Synthesis and Characterization of Bimetallic Cluster Complex $[\{Mn(phen)_2\}_2V_4O_{12}] \cdot 1/2H_2O$. *Solid State Sciences* 4: 449-453, 2002.
71. R. Fernandez, M. Karmele, J. L. Mesa, K. Vidal, L. Lezama, T. Rojo, M. I. Arriortua. Short-Range and Long-Range Magnetic Ordering, in Third Generation Brannerite Type

- Inorganic–Organic Vanadates: $[\{\text{Mn}(\text{Bpy})\}(\text{VO}_3)_2]\approx(\text{H}_2\text{O})_{1.16}$ and $[\{\text{Mn}(\text{Bpy})_{0.5}\}(\text{VO}_3)_2]\approx(\text{H}_2\text{O})_{0.62}$. Chemistry of Materials 22: 5543-5553, 2010.
72. A. Earnshaw, Introduction to Magnetochemistry, Academic Press, England, 1968.
73. J. Zhong Wu, S. Tanase, E. Bouwman, J. Reedijk, A. Mills, A. L. Spek. Manganese(II) Complexes of a Set of 2-aminomethylpyridine-Derived Ligands Bearing a Methoxyalkyl Arm: Syntheses, Structures and Magnetism. Inorganica Chimica Acta 357: 2694-2702, 2004.
74. M.E. Fisher. Magnetism in One –Dimensional System. The Heisenberg Model for Infinite Spin. American Journal of Physics 32: 343-346, 1964.
75. R.T. Azuah, L.R. Kneller, Y. Qiu, P.L.W. Tregenna-Piggott, C.M. Brown, J.R.D. Copley, R.M. Dimeo, DAVE: A Comprehensive Software Suite for the Reduction, Visualization, and Analysis of Low Energy Neutron Spectroscopic Data. Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology 114: 341-358, 2009.
76. MAGPACK A Package to Calculate the Energy Levels, Bulk Magnetic Properties, and Inelastic Neutron Scattering Spectra of High Nuclearity Spin Clusters. Journal of Computational Chemistry 22: 985–991, 2001.
77. M. Roca, P. Amorós,, J. Cano, M. Dolores Marcos, J. Alamo, A. Beltrán-Porter, D. Beltrán-Porter. Prediction of Magnetic Properties in Oxovanadium (IV) Phosphates: The Role of the Bridging PO_4 Anions. Inorganic Chemistry 37: 3167-3174, 1998.
78. Y. Lu, E. Wang , M. Yuan , G. Luan, Y. Li , H. Zhang, Ch. Hu, Y. Yao, Y. Qin, Y. Chen. Hydrothermal synthesis and crystal structure of a layered vanadium phosphate with a directly coordinated organonitrogen ligand: $[\text{V}_4\text{O}_7(\text{HPO}_4)_2(2,2'\text{-bipy})_2]$. Journal of the Chemical Society. Dalton Transactions 3029-3031, 2002.
79. E. Ruiz, P. Alemany, S. Alvarez, J. Cano. Toward the Prediction of Magnetic Coupling in Molecular Systems: Hydroxo- and Alkoxo-Bridged Cu(II) Binuclear Complexes. Journal of the American Chemical Society 119: 1297-1303, 1997.
80. P. Phuengphai , S. Youngme, N. Chaichit, Ch. Pakawatchai, G. A. van Albada, M. Quesada, J. Reedijk. Crystal Structures and Magnetic Properties of Two New Phosphate-Metal Complexes: $[\text{Cu}_2(\text{bpy})_2(\mu,\eta^2\text{-HPO}_4)(\mu,\eta^1\text{-H}_2\text{PO}_4)(\mu,\eta^2\text{-H}_2\text{PO}_4)]_n$ and $[\text{Cu}_4(\text{phen})_4(\mu_3,\eta^2\text{-HPO}_4)_2(\mu,\eta^2\text{-H}_2\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2](\text{H}_2\text{O})_4$. Polyhedron 25: 2198–2206, 2006.

ANEXO

1. Espectroscopia infrarroja FT-IR de los compuestos obtenidos.

Tabla 1S. Tabla de bandas características seleccionadas en los espectros de los materiales organo-inorgánicos obtenidos.

Banda	Número de onda (cm ⁻¹)
ν M-O (M:Fe, Cu, Mn)	550-400
ν V-O _{str}	1050-880
ν O-V-O _{str}	890-570
ν V-O-V	890-652
ν V=O	950-920
ν P-O	1200-900
ν V-O-P	745-490
ν C=C _{str}	1630-1570
ν C=N _{str}	1580-1510
ν C-H _{arom}	3050-2900
ν O-H _(agua)	3500-3100

2. Análisis Químico de los materiales (1), (2), (4)-(8)

Tabla 2S. Análisis elemental para los compuestos (1), (2), (4)-(8) por espectroscopía ICP y Análisis elemental, SEM-EDXS.

Compuesto	Mn(%)	V(%)	C(%)	H(%)	N(%)
(1)					
Experimental	8,5	15,9	45,7	2,8	8,8
Calculado	8,96	16,60	46,15	2,61	9,19
(2)					
Experimental	6,7	38,2	32,1	2,2	7,4
Calculado	7,35	40,91	32,15	2,14	7,49
		Cu(%)	V(%)		
(4)					
Experimental	11,5	8,8	26,5	2,2	5,9
Calculado	12,22	9,81	27,72	2,11	5,39
(5b)					
Experimental	13,7	5,2	31,5	3,2	6,1
Calculado	14,18	5,68	32,47	1,80	6,31
(6)					
Experimental	10,7	11,7	25,8	2,3	4,9
Calculado	11,48	13,83	26,03	1,98	5,06
(8)					
Experimental	---	25,3	19,9	2,1	4,4
Calculado	---	26,92	21,11	1,87	4,92
		%Fe	%V		
(7)					
Experimental	36,6	9,16	---	---	---
Calculado	---	---	---	---	---

3. Resumen de los parámetros cristalográficos de los compuestos obtenidos.

Tabla 3S. Parámetros cristalográficos y de refinamiento estructural para (1) y (2).

	(1)	(2)
Fórmula empírica	C ₂₄ H ₁₆ MnN ₄ O ₆ V ₂	C ₂₀ H ₁₆ MnN ₄ O ₁₁ V ₄
Peso Fórmula	613,05	747,07
Temperatura (K)	293 (2)	293 (2)
Longitud de onda (Å)	0,71073	0,71073
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n
a (Å)	11,198 (2)	7,0293 (6)
b (Å)	10,580 (2)	33,153 (3)
c (Å)	24,587 (5)	11,0041 (9)
β (°)	91,02 (3)	102,079 (1)
Volumen (Å ³)	2912,5(1)	2507,6 (4)
Z	4	4
Densidad (calcd)	1,398	1,979
Coef. Absorción	1,096	1,993
F(000)	1890	1476
Goodness-of-fit on F ²	1,096	1,993
Índices R Final (I>2σ(I))	R ₁ = 0,0552	R ₁ = 0,0469
	wR ₂ =0,1408	wR ₂ =0,0469
Índice R (all data)	R ₁ = 0,1504	R ₁ = 0,1329

Table 4S. Distancias (Å) y ángulos (°) seleccionados para el compuesto (1).

Distancias de enlace (Å)		Ángulos (°)	
Mn1-O6	2,095(3)	O6-Mn1-N4	164,91(12)
Mn1-O1	2,118(3)	O6-Mn1-N3	92,76(12)
Mn1-N3	2,256(3)	O6-Mn1-N1	95,05(12)
Mn1-N2	2,262(3)	N2-Mn1-N1	72,87(12)
Mn1-N4	2,298(3)	N3-Mn1-N2	157,79(12)
Mn1-N1	2,309(3)	O1-Mn1-N1	167,33(13)
Mn1...Mn1 ⁱ	10,580(4)	O1-V1-O3	107,37(14)
Mn1...Mn1 ⁱⁱ	9,001(4)	O3-V1-O4	109,14(15)
V1-O1	1,661(3)	O2-V1-O1	109,89(18)
V1-O2	1,610(3)	O2-V1-O4	111,23(17)
V1-O3	1,780(3)	O1-V1-O4	111,04(16)
V1-O4	1,794(3)	O5-V2-O3	109,17(19)
V2-O5	1,590(3)	O5-V2-O4	110,4(2)
V2-O6	1,663(3)	O5-V2-O6	109,48(18)
V2-O4	1,780(3)	O6-V2-O4	110,84(15)
V2-O3	1,803(3)	O6-V2-O3	108,69(14)

Códigos de simetría i: $-x, 1+y, z$; ii: $1/2-x, -1/2+y, 1/2-z$

Table 5S. Distancias (Å) y ángulos (°) seleccionados para el compuesto (2).

Distancias de enlace (Å)		Ángulos (°)	
Mn1-O2	2,094(4)	O2-Mn1-O6	103,51(15)
Mn1-O6	2,099(3)	O2-Mn1-O8	90,57(15)
Mn1-O8	2,115(3)	O6-Mn1-N1	163,45(13)
Mn1-O10	2,134(3)	O6-Mn1-N2	92,03(13)
Mn1-N2	2,218(4)	O2-Mn1-O10	91,41(14)
Mn1-N1	2,249(4)	O10-Mn1-N2	87,21(13)
Mn1 ⁱⁱⁱ ... Mn1 ⁱⁱⁱ	8,071(3)	O3-V1-N4	92,28(17)
Mn1 ^v ... Mn1 ^v	5,340(3)	N4-V1-N3	73,22(15)
Mn1 ⁱⁱⁱ ... Mn1 ^{iv}	7,029(3)	O8-V1-N4	92,42(15)
V1-O3	1,612(4)	O8-V1-N3	158,94(17)
V1-O8	1,658(3)	O3-V1-O8	104,8(2)
V1-O9	1,907(3)	O3-V1-O11	166,19(17)
V1-N4	2,135(4)	O8-V1-O11	86,70(16)
V1-N3	2,241(4)	N4-V1-O11	79,40(14)
V1-O11	2,309(4)	N3-V1-O11	75,74(13)
V2-O2	1,604(4)	O2-V2-O9	110,8(2)
V2-O1	1,696(4)	O2-V2-O1	110,66(19)
V2-O9	1,651(3)	O9-V2-O1	107,43(18)
V3-O4	1,613(3)	O4-V3-O1	106,72(18)
V3-O11	1,637(3)	O4-V3-O11	107,68(19)
V3-O1	1,831(4)	O11-V3-O1	112,85(18)
V4-O5	1,809(4)	O10-V4-O7	109,05(16)
V4-O7	1,762(3)	O7-V4-O5	108,06(17)
V4-O10	1,643(3)	O10-V4-O5	108,36(16)

Códigos de simetría: iii: $-x, -y, 2-z$; iv: $I+x, y, z$; v: $2-x, -y, 2-z$; vi: $I-x, -y, 2-z$

Tabla 6S. Parámetros cristalográficos y de refinación para los compuestos **(4)**, **(5a)** y **(6)**.Tabla resumen de parámetros cristalográficos y de refinación para los tres materiales con red inorgánica V^VPO y complejos de Cu^{II}

	(4)	(5a)	(6)
Fórmula Empírica	CuC ₁₀ H ₈ O ₆ N ₂ PV	CuC ₁₂ H ₁₁ O ₁₀ N ₂ P ₂ V	Cu ₂ C ₂₄ H ₂₄ O ₁₆ N ₄ P ₃ V
Peso Fórmula	397,64	519,65	895,42
Temperatura (K)	293(2)	293(2)	293(2)
Longitud de onda (Å)	0,71073	0,71073	0,71073
Sistema Cristalino	Triclinico	Triclinico	Ortorrómbico
Grupo Espacial	P-1	P-1	Pccn
a (Å)	5,5451(11)	7,2350(14)	10,0539(10)
b (Å)	10,269(2)	10,705(2)	12,7624(12)
c (Å)	11,765(2)	11,624(2)	22,749(2)
α(°)	74,40(3)	75,25(3)	90,00
β(°)	79,88(3)	82,58(3)	90,00
γ(°)	85,69(3)	84,91(3)	90,00
Volumen (Å ³)	635,0(2)	861,8(3)	2919,0(5)
Z	2	2	4
Densidad (calcd)	2,080	2,002	2,037
Coef. Absorción	2,566	2,021	2,012
F(000)	394	518	1800
Goodness-of-fit on F ²	1,052	1,073	1,035
Índices R Final (I>2σ(I))	R1=0,0238 WR ₂ = 0,0633	R1=0,0272 WR ₂ = 0,0670	R1=0,0261 WR ₂ = 0,0772
Índices (all data)	R1= 0,0303 WR ₂ = 0,0650	R1=0,0353 WR ₂ = 0,0650	R1=0,0276 WR ₂ = 0,0782

Tabla 7S. Distancias (Å) y ángulos (°) seleccionados para el compuesto (4).

Distancias de enlace (Å)		Ángulos (°)	
Cu1-O3	1,9207(14)	O3-Cu1-O1	94,02(6)
Cu1-O1	1,9230(14)	O3-Cu1-N1	92,57(7)
Cu1-N1	1,9945(18)	O1-Cu1-N2	92,06(7)
Cu1-N2	2,0000(17)	N1-Cu1-N2	80,95(7)
Cu1-O7	2,3537(17)	O1-Cu1-O7	90,18(6)
Cu1-Cu1 ⁱ	5,075	O1-Cu1-N2	92,06(7)
Cu1-Cu1	5,545	N1-Cu1-O7	100,20(7)
		N2-Cu1-O7	91,11(6)
V2-O4	1,6138(16)		
V2-O7	1,6299(14)	O4-V2-O7	108,06(8)
V2-O2	1,8431(14)	O7-V2-O2	111,60(7)
V2-O6	1,8587(15)	O4-V2-O6	106,77(8)
		O7-V2-O6	109,86(7)
P3-O3	1,5077(15)	O2-V2-O6	113,23(6)
P3-O1	1,5135(14)		
P3-O2	1,5590(14)	O1-P3-O6	110,86(8)
P3-O6	1,5663(15)	O1-P3-O2	109,08(8)
		O3-P3-O2	108,01(8)
		O3-P3-O1	114,38(9)
		O3-P3-O6	109,68(8)

Código de simetría: *i*: 2-x, 1-y, -z

Tabla 8S. Distancias (Å) y ángulos (°) seleccionados para el compuesto (**5a**).

Distancias de enlace (Å)		Ángulos (°)	
Cu1-O3	1,912 (17)	O3-Cu1-N2	91,00 (8)
Cu1-O2	1,960 (16)	O2-Cu1-N1	92,08 (8)
Cu1-N1	2,004 (19)	O3-Cu1-O2	94,36 (8)
Cu1-N2	2,009 (2)	N1-Cu1-N2	82,43 (8)
Cu1-O6	2,398 (19)	O6-Cu1-O5	161,18 (15)
Cu1-O5	2,622 (18)	O5-V1-O3	95,75 (10)
Cu1-Cu1 ¹	5,142 (3)	O10-V1-O1	111,74 (11)
Cu1-Cu1	7,235 (3)	O6-V1-O10	109,37 (13)
V1-O5	1,601 (19)	O6-V1-O5	108,29 (12)
V1-O10	1,829 (2)	O6-V1-O1	109,33 (10)
V1-O1	1,832 (18)		
V1-O6	1,586 (16)	O3-P1-O1	110,04(10)
P1-O3	1,494 (17)	O3-P1-O2	113,75 (10)
P1-O2	1,510 (16)	O2-P1-O4	103,95 (9)
P1-O1	1,531 (17)	O3-P1-O4	109,82 (10)
P1-O4	1,559 (17)	O1-P1-O4	107,89 (10)
P2-O7	1,485 (17)	O10-P2-O9	108,94 (19)
P2-O10	1,487 (2)	O9-P2-O8	106,28 (15)
P2-O9	1,524 (2)	O7-P2-O9	111,17 (11)
P2-O8	1,538 (2)	O7-P2-O10	113,15 (14)
		O10-P2-O8	108,96 (15)
		P2-O8-H8B	120,08 (15)
		P2-O9-H9B	117,02 (15)
		P1-O4-H4B	116,13 (15)

Código de simetría *i*: 2-x, 1-y, 2-z.

Tabla 9S. Distancias (Å) y ángulos (°) seleccionados para el compuesto (6).

Distancias de enlace (Å)		Ángulos (°)	
Cu-O3	1,938 (17)	O3-Cu1-N2	91,00 (8)
Cu-O2	1,925 (16)	O2-Cu1-N1	92,08 (8)
Cu-N1	2,011 (19)	O3-Cu1-O2	94,36 (8)
Cu-N2	2,017 (2)	N1-Cu1-N2	82,43 (8)
Cu-O6	2,244 (19)	O6-Cu1-O5	161,18 (15)
Cu ⁱ ...Cu1 ⁱ	7,235 (2)	O5-V1-O3	95,75 (10)
Cu1 ⁱ ...Cu1 ⁱⁱ	3,465 (2)	O10-V1-O1	111,74 (11)
V1-O5	1,601 (19)	O6-V1-O10	109,37 (13)
V1-O10	1,829 (2)	O6-V1-O5	108,29 (12)
V1-O1	1,832 (18)	O6-V1-O1	109,33 (10)
P1-O3	1,494 (17)	O3-P1-O1	110,04 (10)
P1-O2	1,510 (16)	O3-P1-O2	113,75 (10)
P1-O1	1,531 (17)	O2-P1-O4	103,95 (9)
P1-O4	1,559 (17)	O3-P1-O4	109,82 (10)
P2-O7	1,485 (17)	O1-P1-O4	107,89 (10)
P2-O10	1,487 (2)	O10-P2-O9	108,94 (19)
P2-O9	1,524 (2)	O9-P2-O8	106,28 (15)
P2-O8	1,538 (2)	O7-P2-O9	111,17 (11)
		O7-P2-O10	113,15 (14)
		O10-P2-O8	108,96 (15)
		P2-O8-H8B	120,08 (13)
		P2-O9-H9B	117,02 (13)
		P1-O4-H4B	116,13 (13)

Código de simetría i: -1/2-x, -1/2 - y, z ii: -1+x, y, z

Tabla 10S. Parámetros cristalográficos y de refinación para el compuesto (**5b**).

Fórmula empírica	Cu ₂ C ₂₄ H ₂₂ O ₂₁ N ₄ P ₄ V ₃
Peso Fórmula	1106,09
Temperatura (K)	293 (2)
Longitud de onda (Å)	0,71073
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
a (Å)	8,150 (5)
b (Å)	9,707 (5)
c (Å)	12,137 (5)
α (°)	103,50 (5)
β (°)	101,48 (5)
γ (°)	110, 62 (5)
Volumen (Å ³)	831,0 (7)
Z	2
Densidad (calcd)	2,198
Coef. Absorción	2,364
F(000)	543
Goodness-of-fit on F ²	1,059
Índices R Final (I>2σ(I))	R ₁ = 0,0268 wR ₂ = 0,0750
Índice R (all data)	R ₁ = 0,0346

Tabla 11 S. Distancias (Å) y ángulos (°) seleccionados para el compuesto (**5b**).

Distancias de enlace (Å)		Ángulos (°)	
Cu1-O11	1,945 (14)	O11-Cu1-O15	91,66 (6)
Cu1-O15	1,986(15)	O11-Cu1-N1	91,38 (7)
Cu1-N1	2,000(18)	O15-Cu1-N1	157,46 (7)
Cu1 N2	2,018(18)	O11-Cu1-N2	173,29 (6)
Cu1 O7	2,304(16)	O15-Cu1-N2	94,85 (6)
Cu1...V2	3,362 (4)	N1-Cu1-N2	81,99 (8)
Cu1 ⁱ ...V2	3,767 (5)	O12-V2-O13	108,35 (8)
Cu1 ⁱ ...V2 ⁱⁱ	3,362 (4)	O12-V2-O9	96,81 (7)
Cu1 ⁱ ...V2 ⁱⁱ	3,767 (5)	O13-V2-O9	88,52(7)
V2-O12	1,599 (16)	O12-V2-O8	96,51 (7)
V2-O13	1,948 (15)	O13-V2-O8	86,49 (7)
V2-O9	1,993 (16)	O9-V2-O8	166,66 (6)
V2-O8	2,027 (16)	O22-V5-O6	102,31 (12)
V2-O15	2,126 (16)	O22-V5-O10	103,26 (13)
V2-O11	2,295 (16)	O6-V5-O10	83,33 (8)
V2-P4	2,837 (10)	O22-V5-O10	104,91 (13)
V5 O22	1,587 (3)	O10-V5-O10	151,83 (4)
V5 O6	1,933 (17)	O22-V5-O6	105,74 (12)
V5 O10	1,938 (17)	O9-P3-O10	112,96 (8)
V5 O10	1,961 (17)	O13-P3-O10	109,65 (10)
V5 O6	1,979 (16)	O9-P3-O7	105,02 (9)
P3 O9	1,508 (15)	O10-P3-O7	104,86 (8)
P3 O13	1,509 (15)	O6-P4-O8	109,59 (8)
P3 O10	1,525 (16)	O8-P4-O11	111,47 (8)
P3 O7	1,606 (16)	O6-P4-O15	110,53 (8)
P4 O6	1,508 (15)	O8-P4-O15	112,52 (7)
P4 O8	1,523 (16)		
P4 O11	1,553 (15)		
P4 O15	1,572 (15)		

Códigos de simetría i: -1/2-x, 1/2-y, z ii: -1+x, y, z

Tabla 12S. Parámetros cristalográficos y de refinación para el compuesto (7).

Fórmula empírica	$K_3Fe_{3.26}V_{0.74}P_4O_{22}H_9$
Peso fórmula	821,64
Temperatura (K)	150 (2)
Longitud de onda (Å)	0,71073
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$
a (Å)	9,639 (7)
b (Å)	9,806 (7)
c (Å)	9,726 (7)
β (°)	100,7 (1)
Volumen (Å ³)	903,4 (11)
Z	2
Densidad (calcd)	3,032
Coef. Absorción	4,310
F(000)	403
T _{min} , T _{max}	0,637 ; 0,782
Goodness-of-fit on F^2	1,168
Índices R final ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0,0241, wR_2 = 0,0686$
Índices (all data)	$R_1 = 0,0248, wR_2 = 0,0689$

Tabla 13S. Distancias (Å) y ángulos (°) seleccionados para el compuesto (7).

Distancias de enlace (Å)			
M1-O4	1,953 (2)	M1-O5	1,968 (2)
M2-O1	2,116 (2)	M1-O2	1,983 (2)
M1-O3 ⁱ	1,961 (2)	M1-O6	2,015 (2)
M2-O1 ⁱⁱⁱ	2,146 (2)	M1-O1	2,184 (2)
M1...M2	3,784 (2)		
M2...M2 ⁱ	3,071 (2)		
M1...M2 ⁱ	3,863 (2)		
M1 ⁱⁱ ...M1	7,004 (2)		
Ángulos de enlace (°)			
O4-M1-O3 ⁱ	93,63 (11)	O8-M2-O1	82,82 (8)
O4-M1-O5	87,46 (10)	O9 ⁱⁱ -M2-O1	85,13 (8)
O3 ⁱ -M1-O5	92,56 (9)	O7-M2-O1 ⁱⁱ	177,68 (9)
O4-M1-O2	92,49 (10)	O10 ⁱⁱⁱ -M2-O1 ⁱⁱ	90,80 (9)
O3 ⁱ -M1-O2	85,62 (9)	O8-M2-O1 ⁱⁱ	84,05 (8)
O5-M1-O2	178,18 (9)	O9 ⁱⁱ -M2-O1 ⁱⁱ	86,09 (8)
O4-M1-O6	173,42 (11)	O1-M2-O1 ⁱⁱ	87,89 (8)
O3 ⁱ -M1-O6	92,14 (9)	O7-M2-O10 ⁱⁱⁱ	90,68 (9)
O5-M1-O6	89,13 (9)	O7-M2-O8	97,60 (9)
O2-M1-O6	91,10 (9)	O10 ⁱⁱⁱ -M2-O8	94,63 (9)
O4-M1-O1	88,99 (10)	O7-M2-O9 ⁱⁱ	91,96 (9)
O3 ⁱ -M1-O1	172,67 (9)	O10 ⁱⁱⁱ -M2-O9 ⁱⁱ	97,20 (9)
O5-M1-O1	94,39 (8)	O8-M2-O9 ⁱⁱ	164,68 (9)
O2-M1-O1	87,43 (8)	O7-M2-O1	90,70 (9)
O6-M1-O1	85,66 (8)	O10 ⁱⁱⁱ -M2-O1	177,24 (9)
M2-O1-M2 ⁱ	92,11 (8)	M2-O1-M1	123,11 (9)
M2 ⁱ -O1-M1	126,18 (10)		

Códigos de simetría: i: 0.5-x, -0.5+y, 1.5-z; ⁱi: -x, 2-y, 2-z; iii: 0.5-x, 0.5+y, 2.5-z; iv: 0.5+x, 1.5-y, 0.5+z

Tabla 14S. Parámetros cristalográficos y de refinación para el compuesto **(8)**.

Fórmula empírica	V ₃ P ₂ C ₁₀ H ₈ N ₂ O _{12,3}
Peso fórmula	568,28
Temperatura (K)	293 (2)
Longitud de onda (Å)	0,71073
Sistema cristalino	Romboédrico
Grupo espacial	R-3
a (Å)	29,637 (5)
b (Å)	29,637 (5)
c (Å)	9,551 (2)
α (°)	90 (1)
β (°)	90 (1)
γ (°)	120 (1)
Volumen (Å ³)	7665,7 (2)
Z	18
Densidad (calcd)	3,032
Coef. Absorción	4,310
F(000)	403
Goodness-of-fit on F ²	1,168
Índices R final (I>2σ(I))	R ₁ = 0,0400, wR ₂ =0,1064
Índices (all data)	R ₁ = 0,0448, wR ₂ = 0,0989

Tabla 15S. Distancias (Å) y ángulos (°) seleccionados para el compuesto (**8**).

Distancias de enlace (Å)		Ángulos (°)	
V1-O9	1,588 (3)	O9-V1-O6	107,70 (16)
V1-O6	1,948 (3)	O6-V1-O3	99,68 (12)
V1-O3	1,996 (3)	O9-V1-N1	105,33 (18)
V1-N1	2,115 (4)	O3-V1-N1	91,46 (13)
V1-N2	2,128 (4)	O9-V1-N2	92,02 (16)
		O3-V1-N2	165,28 (14)
V2-O10	1,583 (3)	N1-V1-N2	75,03 (14)
V2-O8	1,961 (3)		
V2-O2	1,972 (3)	O10-V2-O8	102,06 (14)
V2-O7	2,073 (3)	O8-V2-O2	93,39 (12)
V2-O4	2,089 (3)	O10-V2-O7	100,87 (13)
V2-O12	2,463 (3)	O8-V2-O7	88,96 (11)
V2...V3	3,071(9)	O2-V2-O7	155,89 (12)
V3-O11	1,595 (3)	O10-V2-O4	99,49 (14)
V3-O5	1,976 (3)		
V3-O1	1,980 (3)	O11-V3-O5	101,05 (13)
V3-O7	2,025 (3)	O11-V3-O1	106,18 (13)
V3-O4	2,040 (3)	O5-V3-O1	86,75 (11)
V3-O12	2,459 (3)	O11-V3-O7	98,57 (13)
		O5-V3-O7	92,47 (11)
P1-O3	1,520 (3)	O1-V3-O7	154,94 (12)
P1-O2	1,525 (3)		
P1-O1	1,542 (3)	O3-P1-O2	112,38 (16)
P1-O4	1,580 (3)	O3-P1-O1	110,83 (16)
P2-O8	1,523 (3)	O2-P1-O1	110,17 (16)
P2-O6	1,523 (3)	O3-P1-O4	107,28 (15)
P2-O5	1,543 (3)		
P2-O7	1,579 (3)		

4. Espectros SEM-EDXS para los compuestos (1)-(8) obtenidos.

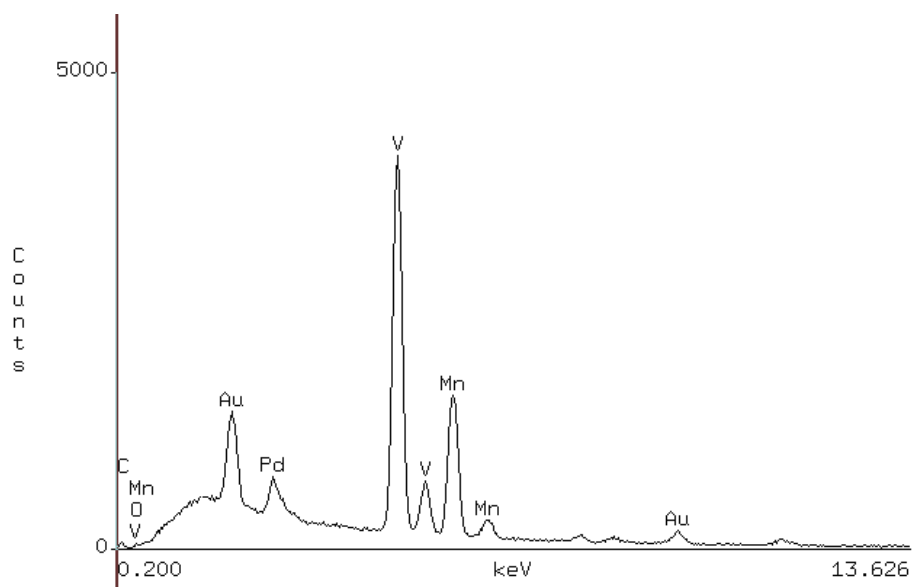


Figura 1S. Espectro EDXS para el compuesto (1)

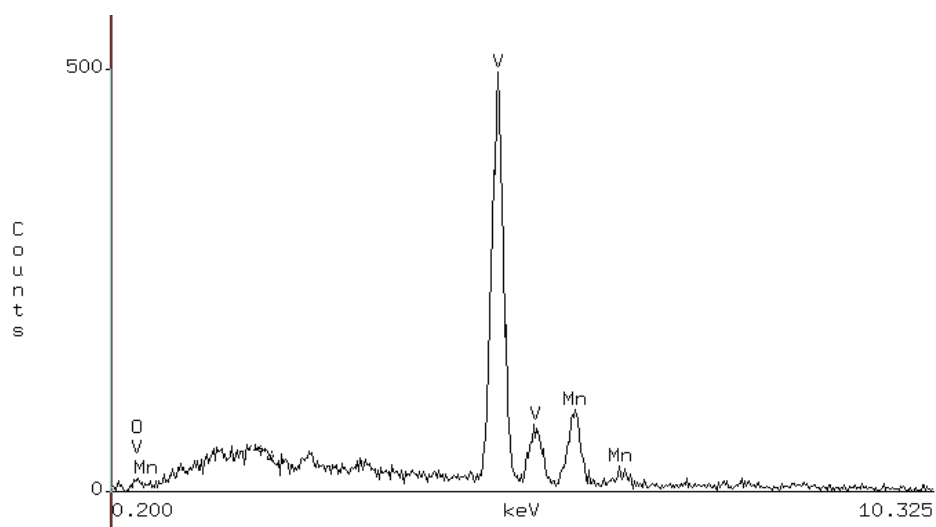


Figura 2S. Espectro EDXS para el compuesto (2)

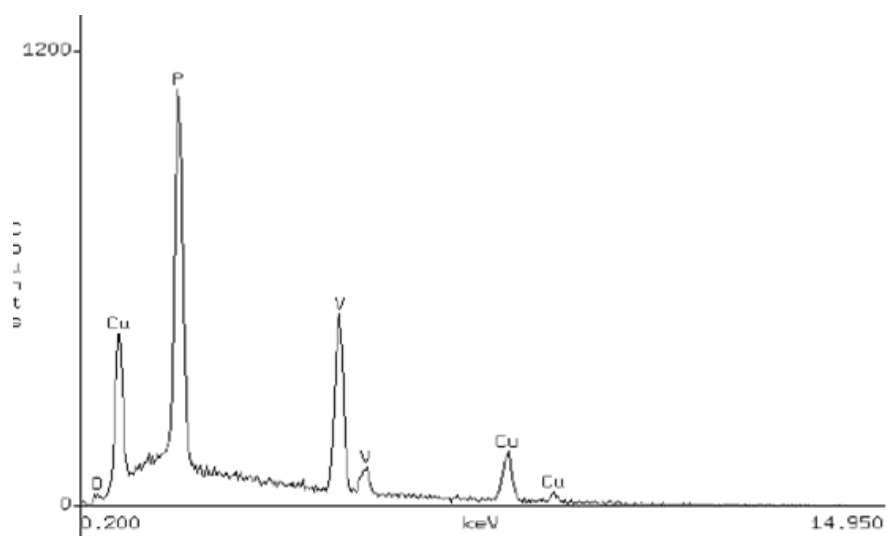


Figura 3S. Espectro EDXS para el compuesto **(4)**

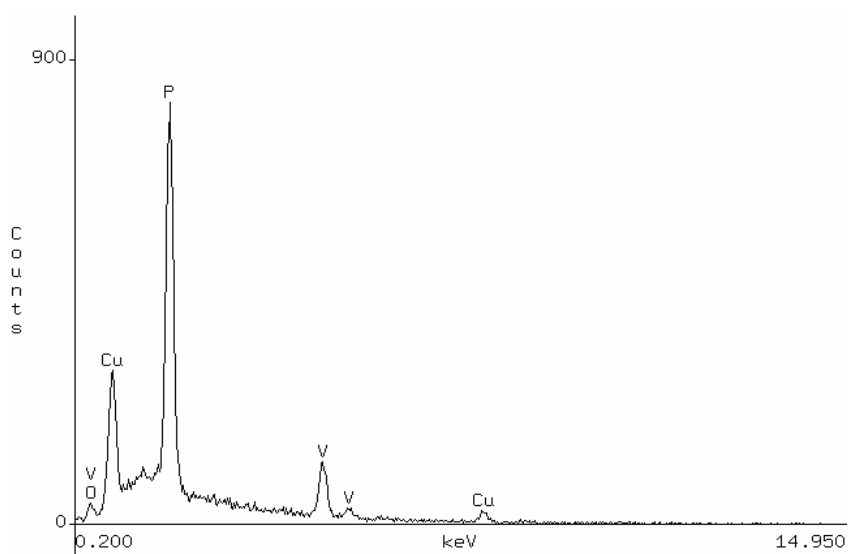


Figura 4S. Espectro EDXS para el compuesto **(5a)**

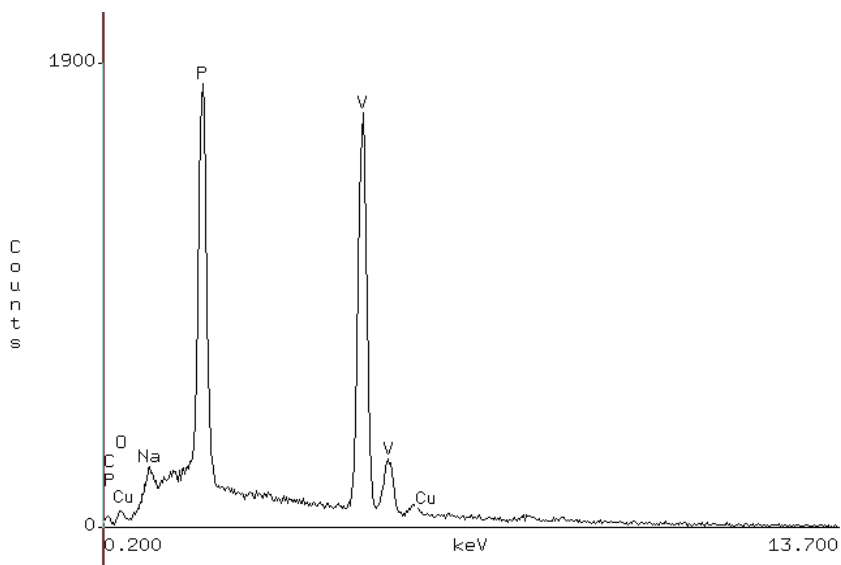


Figura 5S. Espectro EDXS para el compuesto (5b)

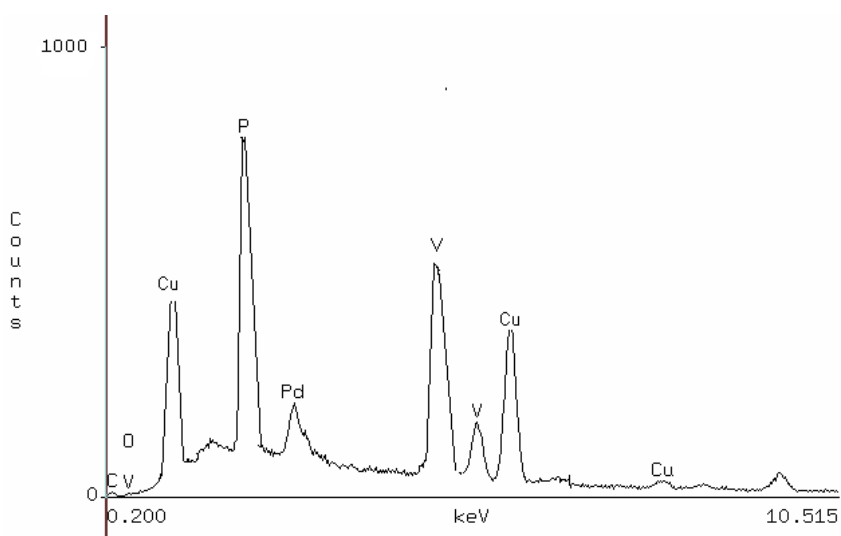


Figura 6S. Espectro EDXS para el compuesto (6)

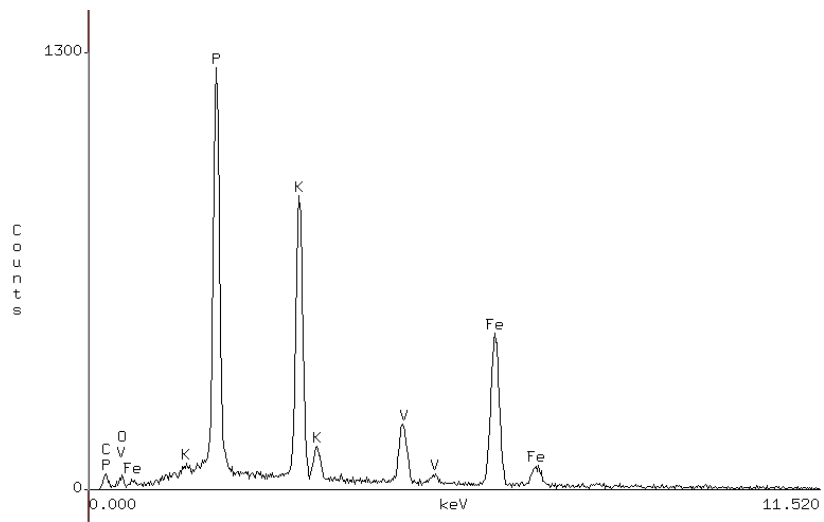


Figura 7S. Espectro EDXS para el compuesto (7)

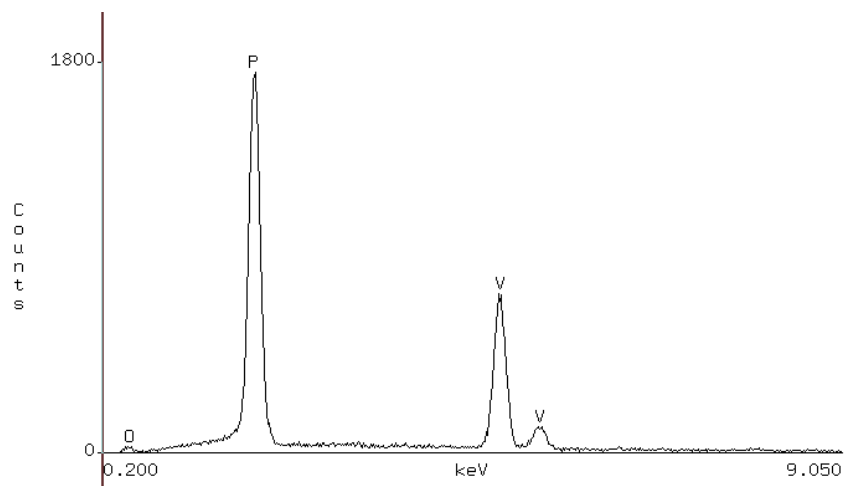


Figura 8S. Espectro EDXS para el compuesto (8)

5. Espectros EPR de polvo para los compuestos (4) y (6).

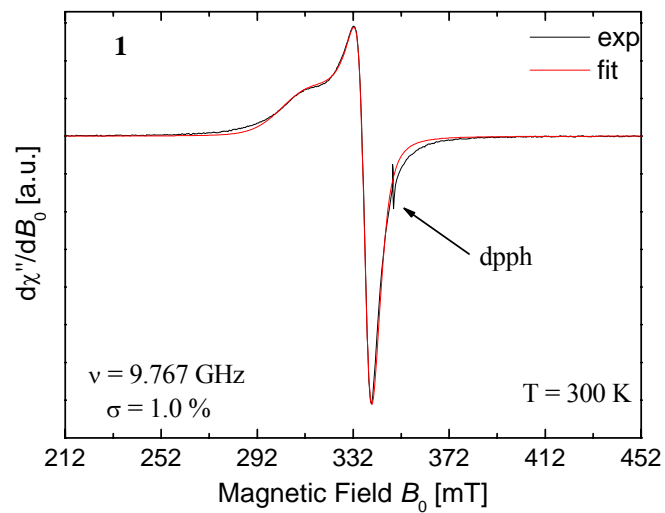


Figura 9S. Espectro EPR de polvo para el compuesto (4)

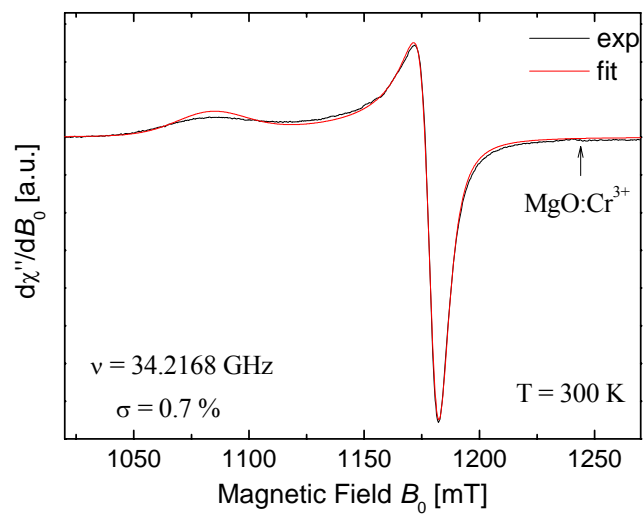


Figura 10S. Espectro EPR de polvo para el compuesto (6)

6. Mecanismo condensación entre los grupos vanadato y fosfato.

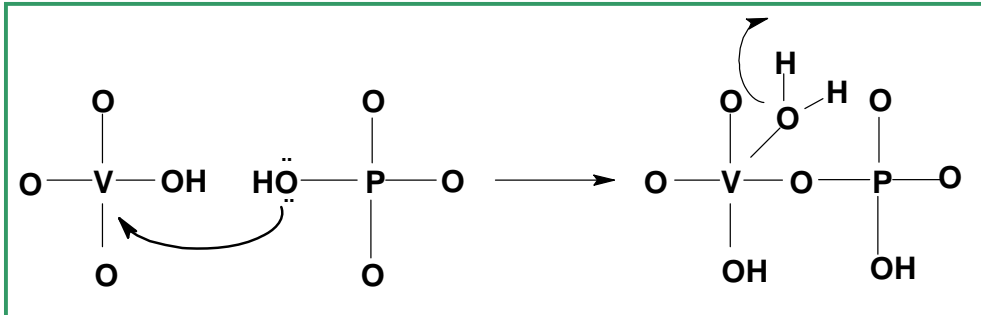


Figura 11S. Mecanismo de oxolación en los procesos de nucleación de sistemas fosfatos de oxovanadio.

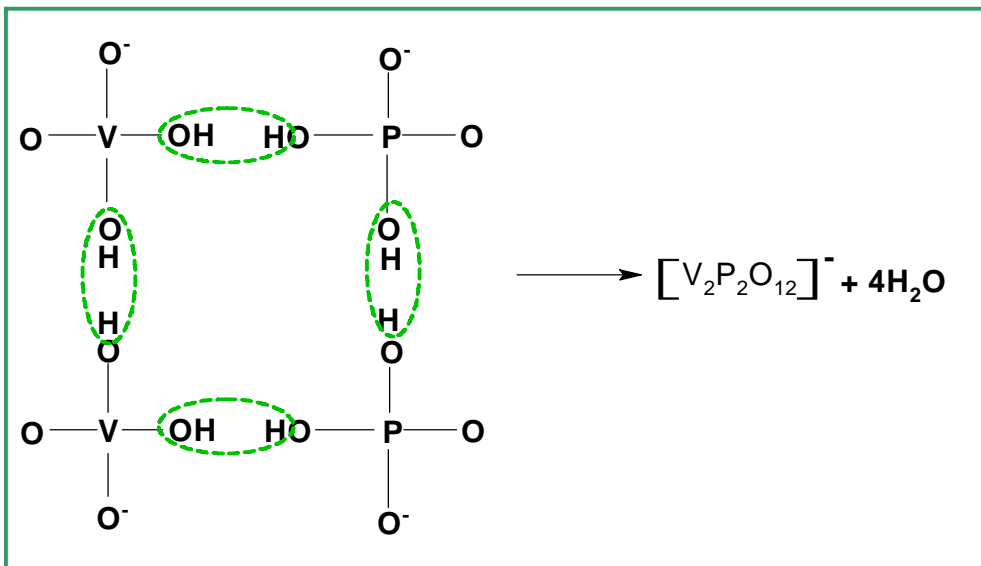


Figura 12S. Mecanismo de condensación de sistemas fosfato de oxovanadio