

# Síntesis, caracterización y estudio de propiedades magnéticas de nuevos complejos polinucleares de metales de transición

**Qca. Livia Arizaga**

**Directores:**  
**Dr. Raúl Chiozzone**  
**Dr. Carlos Kremer**

*“Si no temes a dios,  
témelo a los metales”*

*Cien años de soledad, Melquíades*  
Gabriel García Márquez, 1967



A mis padres, Silvia y Carlos,  
a mi abuela Josefina, La "Gordú"  
a Martín...



*"En algún sitio algo increíble espera ser descubierto."  
"La vida es sólo un vistazo momentáneo de las maravillas de este asombroso universo."*

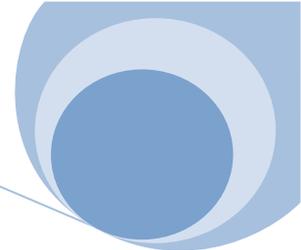
Carl Sagan

# ÍNDICE

---

*ÍNDICE*

<b>Abreviaturas</b>		5
<b>Parte 0</b>		6
<b>Capítulo I</b>	De la Química de Coordinación a los materiales magnéticos moleculares	7
<b>Capítulo II</b>	Introducción a la magnetoquímica	23
<b>Capítulo III</b>	Objetivos y estrategia	42
<b>Parte 1</b>	Hierro	54
<b>Capítulo IV</b>	La Química del hierro	55
<b>Capítulo V</b>	Compuestos de hierro(III) con ácido picolínico	80
<b>Capítulo VI</b>	Síntesis con picolinato y ligandos polialcohol	124
<b>Capítulo VII</b>	Hierro(III) con piridilcetonas y derivados	138
<b>Parte 2</b>	Renio	169
<b>Capítulo VIII</b>	La química del renio	170
<b>Capítulo IX</b>	Complejos mononucleares de Re(IV)	194
<b>Capítulo X</b>	Compuestos heteropolinucleares de Re(IV) y metales de transición 3d	231
<b>Conclusiones</b>		276
<b>Capítulo XI</b>	Consideraciones finales	277
<b>Apéndices</b>		281
<b>I</b>	Materiales y métodos	282
<b>II</b>	Espectros ESI-MS	292
<b>III</b>	Distancias de enlace Fe - L	301
<b>IV</b>	Datos de resolución estructural de los compuestos obtenidos	307
<b>V</b>	Trabajos publicados	310
<b>Agradecimientos</b>		312

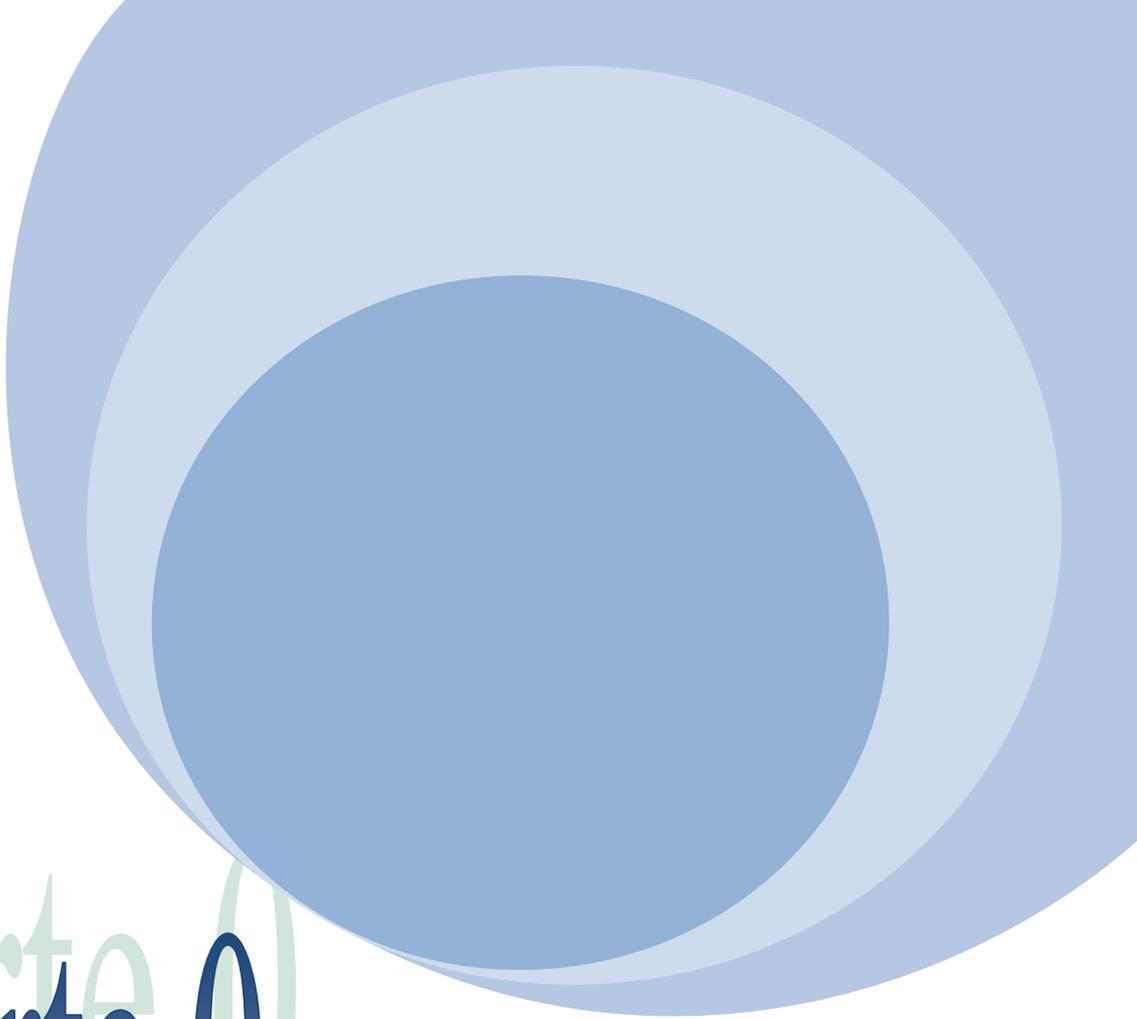


## ABREVIATURAS USADAS EN EL TEXTO

---

Ligando	Abreviatura
Ácido picolínico	Hpic
Ácido benzoico	Hbz
Ácido piválico	Hpiv
Trietanolamina	H <sub>3</sub> tea
Propilenglicol	H <sub>2</sub> pg
Di-2-piridilcetona	dpk
2-hidroxipiridina	Hpd
Oxima de la 2-metilpiridilcetona	Hmpko
pirazina	Pyz
pirimidina	pym
piridazina	Pyd
Ácido nicotínico	Hnic
Ácido isonicotínico	Hinic
Ácido 2-pirazincarboxílico	pyzCO <sub>2</sub> H
tetraazaciclodeceno	cyclam
2,9-dimetil-1,10 fenantrolina (neocuproína)	neo

Disolvente	Abreviatura
Acetonitrilo	MeCN
Metanol	MeOH
Etanol	EtOH
isopropanol	<i>i</i> -prOH
<i>N,N</i> -dimetilformamida	dmf



# Parte 0

---

## INTRODUCCIÓN GENERAL

*“Por qué ley natural al hierro puede  
Atraer esta piedra que los griegos  
Magnética llamaron en su lengua;  
Por qué tienen el nombre de Magnesios  
Los pueblos y el país donde se encuentra.  
Admíranse los hombres de esta piedra,  
Porque viene a formar una cadena  
De pendientes anillos unos de otros;  
A veces se ven cinco y más anillos  
Que van en línea recta descendiendo,  
Y los agitan los suaves aires,  
Y uno debajo de otro asido cuelga;  
Y ellos se comunican mutuamente  
La virtud atractiva de la piedra:  
Tanto su actividad llega a extenderse.”*

*De Rerum Natura, Lucretius Carus, siglo I A. C.*

# CAPÍTULO I

## De la Química de Coordinación a los Materiales Magnéticos Moleculares

---

### 1.1- *Compuestos de coordinación polinucleares*

Lo que se conoce como Química de Coordinación surge en el siglo XIX, y es Werner a quién se puede considerar el fundador de esta rama de la Química Inorgánica. En sus comienzos la investigación se centraba en comprender el enlace y la reactividad química en los compuestos de los diferentes metales de transición, así como en el estudio de las propiedades físicas de los mismos [1-2].

En la segunda mitad del siglo XX comienza el interés no sólo en la comprensión de la Química de Coordinación, sino también en el diseño a medida de complejos con fines determinados. En particular, comienzan a captar la atención aquellos metales de transición con predisposición a formar compuestos polinucleares, utilizando los ligandos adecuados. Dentro de este grupo podemos encontrar al manganeso y al hierro, de quienes se conocen muchísimos compuestos de este tipo, pero también níquel, cobalto y cobre entre otros. Estos compuestos resultan interesantes primeramente por su estructura, pero también por las propiedades que potencialmente pueden presentar.

En los últimos 30 años ha crecido el interés por el estudio de compuestos polinucleares de metales de transición, a causa de sus propiedades magnéticas. Es así que se han sintetizado muchísimos compuestos, yendo desde simples dinucleares hasta polímeros de coordinación con redes tridimensionales. En este momento cabe preguntarse dónde se encuentra el límite para llamar a un compuesto polinuclear. Estrictamente, cualquier compuesto de coordinación que posea en su estructura más de un centro metálico, puede considerarse polinuclear. Actualmente, con el auge de la síntesis de clusters metálicos, suele no tomarse como polinucleares a compuestos con dos centros metálicos (se los denomina por ejemplo oligonucleares), pero si ya a los que presentan tres o más. A los efectos de esta Tesis, consideraremos polinuclear a todo compuesto de coordinación que presente en su estructura más de un ión metálico. El estudio de este tipo de compuestos se ha centrado en iones metálicos de la primera serie de transición, conociéndose relativamente menos sobre los elementos más pesados [3].

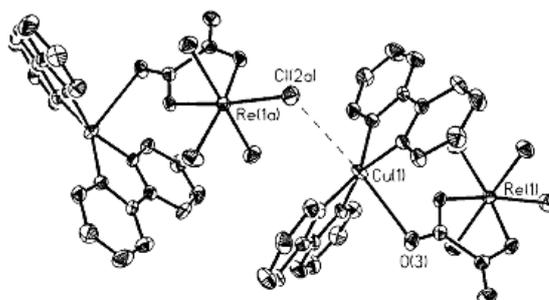
Al hablar de nuclearidad múltiple entran en juego conceptos como *arquitectura*, referida a la forma y disposición espacial de las moléculas, y *autoensamblaje*, ya que muchas veces estos compuestos se obtienen por mezcla directa de reactivos y no por pasos, por lo que cobra importancia la comprensión de los mecanismos que tienen lugar en estos procesos para poder realizar un diseño racional.

Desde el punto de vista químico, la tarea de obtener nuevos compuestos polinucleares para el estudio de sus propiedades magnéticas y el desarrollo de las estrategias de síntesis, constituyen un tema de enorme interés en la actualidad.

En cuanto a las estrategias de síntesis, pueden clasificarse en dos grandes grupos. La primera es lo que podemos llamar síntesis “clásica” de compuestos de coordinación polinucleares. La forma que intuitivamente parece más racional para obtener estos complejos, es a partir de un compuesto de coordinación mononuclear del metal, al que podemos llamar monómero, que luego se hace reaccionar ya sea consigo mismo o con otros metales y ligandos, para obtener estructuras polinucleares más complejas,

desde agregados con dos centros metálicos o más, hasta especies poliméricas extendidas de 1, 2 y 3 dimensiones. Esta estrategia involucra la síntesis de especies mononucleares que sean capaces de actuar luego como ligandos complejos frente a otros centros metálicos. Si bien esta forma de trabajo resulta muy racional, ya que a priori permite controlar la nuclearidad y la estequiometría, muchas veces no da resultado pues no se logran aislar especies de alta nuclearidad o redes extendidas. El sistema evoluciona espontáneamente hacia los compuestos más estables, cualquiera que sean. La forma más común para aislar los compuestos deseados es jugar con la solubilidad de los sistemas; la mayoría de las veces los complejos polinucleares obtenidos son los que resultan ser marcadamente insolubles.

Esta estrategia de síntesis resulta muy útil en la obtención de especies heteropolinucleares. El grupo de investigación en el cual se realiza esta Tesis tiene amplia experiencia en lo que respecta a la síntesis de este tipo de compuestos, mediante técnicas similares a las descritas. Entre los complejos obtenidos se pueden citar una serie de compuestos dinucleares de Re(IV)-M(II) (M = ión metálico 3d). Ya en 1999 se reportó la síntesis del compuesto  $(\text{NBu}_4)_2[\text{ReCl}_4(\text{ox})]$  y su uso para obtener especies dinucleares como  $[\text{ReCl}_4(\mu\text{-ox})\text{Cu}(\text{bpy})_2]$  ( $\text{NBu}_4^+$  = tetrabutilamonio, ox = oxalato, bpy = 2,2'-bipiridina). Se muestra en la figura 1.1.1 un esquema de la estructura de este compuesto dinuclear [3].



**Figura 1.1. 1:** Diagrama ORTEP para el compuesto  $[\text{ReCl}_4(\mu\text{-ox})\text{Cu}(\text{bpy})_2]$ . La línea punteada indica interacción Cu-Cl entre dos unidades. Extraído de [3].

Del mismo modo se reportaron muchas otras especies dinucleares, basadas en el mismo principio de construcción [4-8].

A la hora de obtener compuestos de mayor nuclearidad, una segunda estrategia incluye un gran conjunto de técnicas que implican lo que se puede llamar “serendipia”, o confiar en la buena suerte: se parte de alguna sal sencilla que aporta los iones metálicos y de los ligandos terminales y puentes, la reacción transcurre a una temperatura limitada por el punto de ebullición de un solvente común a presión atmosférica. La síntesis no es controlada y el producto finalmente obtenido no siempre concuerda con lo que uno podría esperar. En muchos sentidos, este es un ejercicio de “ensayo y error”, y a priori no hay forma de predecir los resultados. No hay relación directa entre la proporción en la que se mezclan los componentes y la composición estequiométrica del producto. La nuclearidad no se controla fácilmente aunque está relacionada con la polaridad del

disolvente y la carga de las posibles especies en solución, y el producto que cristaliza es el de menor solubilidad en las condiciones particulares del experimento. Influyen también las características cinéticas que presente el átomo metálico, ya que su labilidad o inercia será determinante a la hora de formar especies polinucleares. Sin embargo, este procedimiento general ha sido sumamente exitoso en cuanto a la obtención de nuevos compuestos homopolinucleares. Un número creciente de trabajos publicados describe el uso de procedimientos de síntesis solvotermal de clusters moleculares discretos. Estas técnicas consisten en calentar la mezcla de reacción en un recipiente sellado de modo que pueda alcanzarse una temperatura de reacción mayor al punto de ebullición normal del disolvente, típicamente a presión autógena. Los disolventes sobrecalentados muestran menor viscosidad que a temperaturas más bajas y propiedades solubilizadoras muy diferentes, lo cual puede conducir a una química bastante distinta. En particular, la mayor propensión de los productos a cristalizar directamente de la mezcla de reacción es invaluable, ya que la identificación de los mismos recae casi por completo en la difracción de rayos X en monocristales dada la complejidad de los materiales formados. Además, el intervalo de temperaturas disponible en estas reacciones, intermedias entre las bajas temperaturas de la química en solución y las altas temperaturas de la química de estado sólido, pueden favorecer cinéticamente la formación de productos metaestables frente a los productos termodinámicamente estables (por ejemplo, los óxidos metálicos) favorecidos a temperaturas más altas. Así es que en muchos casos, se obtienen productos cristalinos únicos con rendimientos elevados que se forman sólo en estas condiciones, mientras que a temperatura ambiente o a reflujo se obtienen productos diferentes o directamente no se obtiene ninguno [9-10].

Por último, cabe mencionar algunos casos en los que se han explorado reacciones de síntesis a altas temperaturas. Por ejemplo, algunos clusters de Cr(III) de alta nuclearidad, incluyendo varios ejemplos de estados fundamentales de alto espín, se obtuvieron por procedimientos típicos de la química de estado sólido, con reacciones de termólisis seguidas de la extracción con un solvente adecuado y posterior cristalización [11]. Estos resultados demuestran las posibilidades de estos procedimientos, aunque naturalmente se pierden las ventajas de la química en solución, especialmente la cristalización directa de los productos.

### 1.2- *Imanes y almacenamiento de información*

Los imanes son ampliamente utilizados para un gran número de aplicaciones tecnológicas y entre ellas, una de las más importantes es el almacenamiento de información, en cintas, disquetes, discos duros, etc. Como en cualquier tecnología de información, existe la tendencia a la disminución del tamaño de los elementos magnéticos en los que se almacena la memoria, usando estructuras cada vez más pequeñas. El desarrollo constante de ordenadores cada vez más potentes, aumenta la capacidad de manejo de datos. De hecho, se estima que en el año 2009 la cantidad de datos creados y reproducidos alrededor del mundo fue de 250 exabytes ( $2,5 \times 10^{21}$  bits), llegando a 1000 exabytes ( $1 \times 10^{22}$  bits) en el año 2010. Los discos duros proveen la base fundamental para almacenar toda esta información. Existe una búsqueda constante para

mejorar la capacidad de almacenamiento de datos, enfocándose en materiales no costosos y fácilmente accesibles. Se busca la miniaturización, de forma de guardar cada vez mayor cantidad de datos en espacios cada vez más reducidos [12].

A su vez desde principios de la década de 1980 ha aumentado el interés en partículas de tamaño finito, como consecuencia del desarrollo de las *nanociencias* y su relación con la *nanotecnología*. Los objetos de tamaño *nano* resultan particularmente interesantes pues la materia organizada a esta escala presenta tal complejidad que da lugar a nuevas propiedades. El objetivo en esta área está enfocado en la síntesis de objetos de tamaño pequeño en los que puedan coexistir propiedades clásicas con propiedades cuánticas.

En lo que respecta al magnetismo, al límite macroscópico las partículas de un material ferro- o ferrimagnético contienen al menos billones de espines individuales, que se encuentran acoplados de forma que los momentos individuales responden juntos a un estímulo externo. La energía magnética se ve minimizada por la formación de dominios, regiones en el espacio donde todos los momentos individuales se encuentran ordenados. La orientación de los momentos entre dominios es aleatoria en ausencia de un campo magnético externo y, en este caso, la magnetización resultante es cero. La transición de un dominio a otro vecino, ocurre a través de una región donde los momentos varían de forma continua (paredes de Bloch). El grosor de las paredes de Bloch depende de la energía de canje que tiende a mantener los espines ordenados, y a hacer las paredes tan anchas como sea posible, para minimizar el esfuerzo necesario para cambiar la orientación de los momentos. La anisotropía magnética tenderá en cambio a minimizar las paredes de Bloch para reducir la probabilidad de orientaciones de alta energía. Obviamente, el grosor de las paredes en última instancia depende de la naturaleza del material magnético.

Cuando dicho material se somete a un campo magnético aplicado, se magnetiza, todos los momentos individuales se orientan paralelos entre sí, y la magnetización alcanza un valor de saturación. Si el campo disminuye, la formación de dominios no resulta, en principio, reversible, por lo que cuando el campo aplicado es nulo, la magnetización es distinta de cero. Este valor finito de la magnetización en ausencia de campo se denomina magnetización remanente. Para desmagnetizar la muestra es necesario aplicar campos negativos, denominados campos coercitivos. El gráfico  $M$  vs.  $H$  para un imán presenta histéresis, lo que indica que el valor de la magnetización en la muestra depende de su historia. Esta es la fundamentación por la cual los imanes se utilizan para almacenar información.

Al reducir el tamaño de las partículas magnéticas existe un límite en el que el tamaño de las mismas es más pequeño que el ancho de las paredes de Bloch. En este caso el proceso de formación de las paredes de dominio es energéticamente muy costoso por lo que cada partícula pasa a constituir un mono-dominio.

Al continuar reduciendo el tamaño de las partículas magnéticas, se observa que la anisotropía magnética de la muestra ( $A$ ) depende del tamaño de partícula. Para partículas esféricas se tiene que:

$$A = KV$$

donde  $K$  es la constante de anisotropía del material y  $V$  es el volumen. Si suponemos que la anisotropía de la magnetización es tal que en el estado fundamental la orientación preferencial del momento magnético se da en una dirección  $z$  dada (lo que se llama anisotropía de tipo Ising) y no en cualquier dirección dentro de un plano, la energía del sistema es función de la orientación del momento magnético. Al reducir el tamaño, la barrera de reorientación de la magnetización resulta comparable a la energía térmica, y el sistema termina perdiendo la magnetización en ausencia de campo. Si se aplica un campo magnético externo sobre el sistema, una dirección de magnetización se verá más favorecida que la otra, por lo que se comporta de forma análoga a un sistema paramagnético con un valor de  $S$  muy grande. Como la magnetización está dada por todos los centros individuales, la misma será relativamente grande.

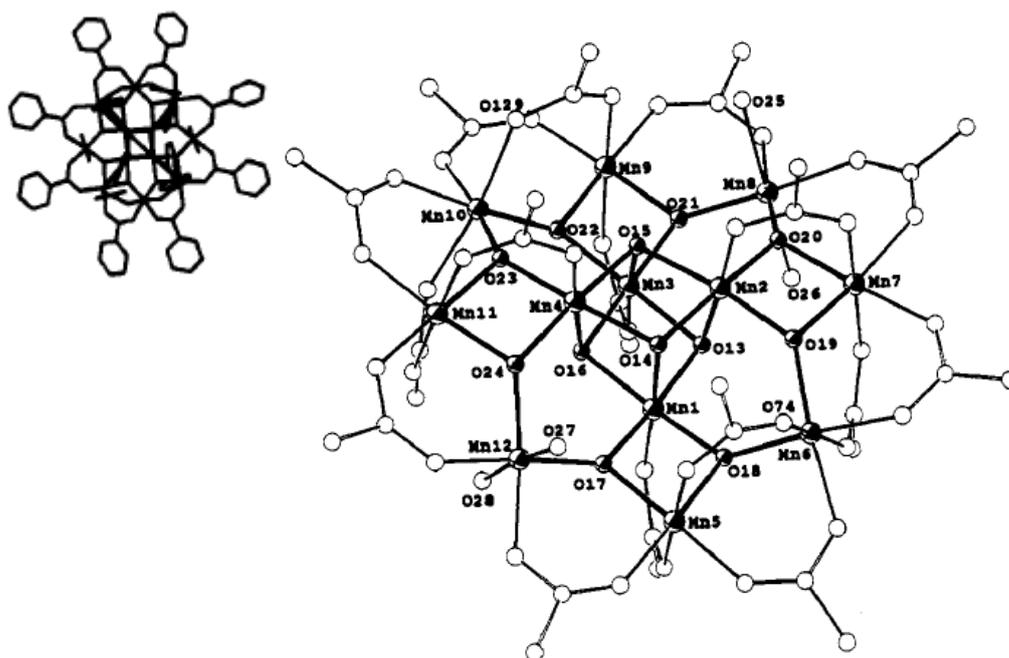
El tamaño que deben tener las partículas para presentar este comportamiento es de 2 - 3 nm hasta 20 - 30 nm, dependiendo de la naturaleza del material. Una alternativa al uso de nanopartículas, es el diseño de moléculas con un número elevado de centros magnéticos lo que se ha denominado aproximación de abajo hacia arriba (*bottom-up*). La ventaja teórica de estos compuestos moleculares es que todas las moléculas son, en principio, iguales entre sí, lo que permitiría obtener partículas idénticas [10].

La idea de diseñar moléculas cada vez más grandes añadiendo centros magnéticos de a uno resulta llamativa, pero lamentablemente la química no funciona de esta forma. La síntesis y el diseño de imanes a partir de moléculas se enfrentan además a la dificultad de que las especies moleculares no son fáciles de organizar en redes tridimensionales con fuertes interacciones magnéticas. Esto, en cambio, ocurre con relativa facilidad con iones o átomos metálicos donde los bloques de construcción pueden considerarse esféricos. En cambio, cuando estos son moléculas, en general de baja simetría, la situación es bastante más complicada. Es por esto que la mayoría de los materiales magnéticos obtenidos a partir de bloques de construcción moleculares son de baja dimensionalidad. Esta dificultad puede ser considerada una ventaja si se cambia el objetivo en la síntesis de materiales magnéticos, de imanes tridimensionales a imanes de baja dimensionalidad o incluso de dimensionalidad cero.

### 1.3- Clusters de espín e imanes unimoleculares

En los últimos veinte años se han encontrado y caracterizado un número importante de compuestos de coordinación polimetálicos de iones de transición  $3d$  paramagnéticos, que usualmente se denominan *clusters de espín*, algunos de los cuales se comportan como imanes unimoleculares (o *single-molecule magnets*, SMMs). Estrictamente, estos compuestos no son clusters en el sentido tradicional ya que no presentan enlaces metal-metal sino que consisten en estructuras polinucleares en las que los iones se encuentran unidos por puentes diamagnéticos a través de los cuales puede establecerse interacción magnética entre los centros portadores de espín.

El ejemplo más destacado de este tipo de compuestos, descrito a principios de la década de 1990, es la familia del  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CR})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$  ( $\text{R} = \text{Ac}, \text{Ph}$ ) [13-14], complejos de valencia mixta en los que cuatro de los doce cationes corresponden a Mn(IV) y los ocho restantes a Mn(III). En forma muy esquemática, la estructura de estas moléculas podría describirse como un arreglo groseramente esférico de doce iones manganeso unidos por ligandos  $\mu_3$ -oxo en el centro y con ligandos puente carboxilato y moléculas de agua en el exterior; se muestra un esquema de la estructura de  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CPh})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$  en la figura 1.3.1. El arreglo de espines en la molécula es ferrimagnético, originando un valor de espín  $S = 10$ . Por debajo de 4 K, estas moléculas  $\text{Mn}_{12}$  se comportan como pequeños imanes, nanopartículas magnéticas monodominio que por debajo de cierta temperatura crítica muestran el comportamiento clásico de los imanes, en el sentido de que al ser magnetizadas en presencia de un campo aplicado, conservan la magnetización por días luego de retirar dicho campo.



**Figura 1.3.1:** Diagrama ORTEP para el  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CPh})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ . Por claridad se muestra solamente los átomos de C *ipso* de cada uno de los grupos fenilo de la periferia. Arriba a la izquierda se muestra un esquema de la molécula entera. Extraído de [13].

El descubrimiento de este tipo de comportamiento potenció el desarrollo de un nuevo campo de investigación dedicado al estudio del magnetismo de sistemas moleculares, pasando entonces de la Magnetoquímica al Magnetismo Molecular [10].

El interés en los *nanoimanes* ( $< 100 \text{ nm}$ ), radica en la aparición de efectos cuánticos considerados previamente sin importancia, pero capaces de afectar dramáticamente la funcionalidad de los dispositivos de memoria magnética. Uno de ellos, posiblemente el más relevante, es la observación de tuneo cuántico en la relajación de la magnetización (*Quantum Tunnelling Magnetization*, QTM) lo que ha

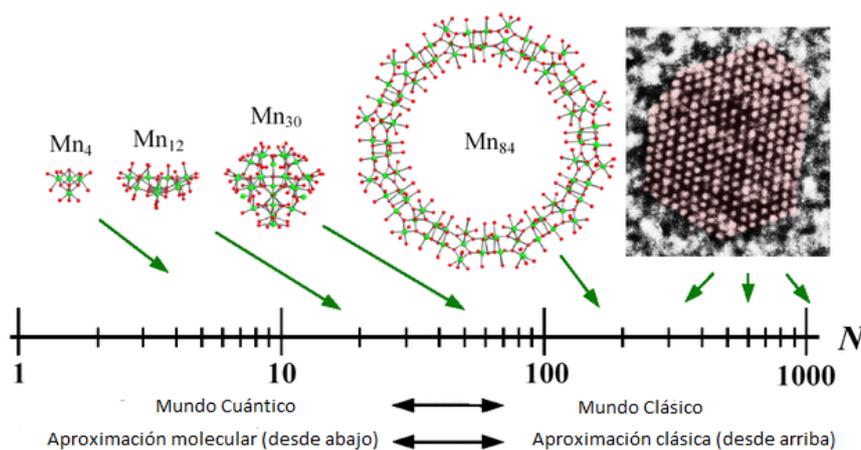
llevado a especular con SMMs como Qbits en computadoras cuánticas, en las cuales la coherencia cuántica es usada para almacenar y elaborar información [15-17].

La importancia potencial de los SMMs, puede entenderse si se considera que la capacidad actual de almacenamiento de información es del orden de  $40 \text{ Gb/cm}^2$  en los discos duros normales (y de hasta  $160 \text{ Gb/cm}^2$  en los prototipos más recientes con sistemas de grabación perpendicular) [18], mientras que los SMMs podrían, en teoría, almacenar información a más de  $30 \text{ Tb/cm}^2$  [19-20].

Los SMMs presentan varias ventajas adicionales frente a las nanopartículas magnéticas preparadas por los métodos tradicionales de “arriba hacia abajo” (*top-down*) de fragmentación de muestras macroscópicas, como ser:

- son de forma y tamaño único, perfectamente definido, de dimensiones nanométricas y subnanométricas
- es posible preparar por síntesis química un gran número de variaciones estructurales sobre un motivo básico dado
- pueden ser solubilizados en un disolvente orgánico adecuado

En los últimos años se han desarrollado estrategias de síntesis que han permitido aumentar el tamaño de los cluster moleculares. En el caso del manganeso, se ha llegado a obtener hasta un compuesto de tipo  $\text{Mn}_{84}$ . Se muestra en la figura 1.3.2 un esquema que muestra el aumento de nuclearidad obtenido para compuestos de Mn [21].

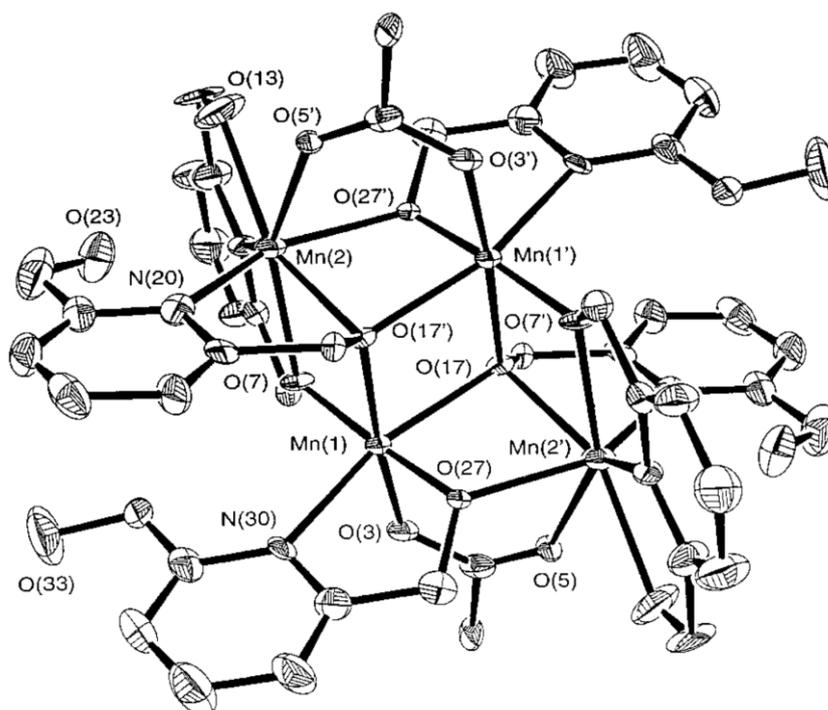


**Figura 1.3.2:** Aumento del tamaño en clusters moleculares de manganeso, que aproximan al tamaño de nanopartículas magnéticas ( $N$  es el número de centros portadores de espín por molécula/partícula). Extraído de [21].

No todos los complejos polinucleares de metales de transición  $3d$  en estados de oxidación intermedios se comportan como SMMs. Desde el punto de vista físico, para que un cluster de espín se comporte como un SMM se requiere de la existencia de un estado electrónico fundamental con un valor elevado de espín  $S$ , resultante de las interacciones magnéticas de canje entre los iones individuales que constituyen el cluster, junto con una gran anisotropía axial tipo Ising, caracterizada por un valor alto y negativo

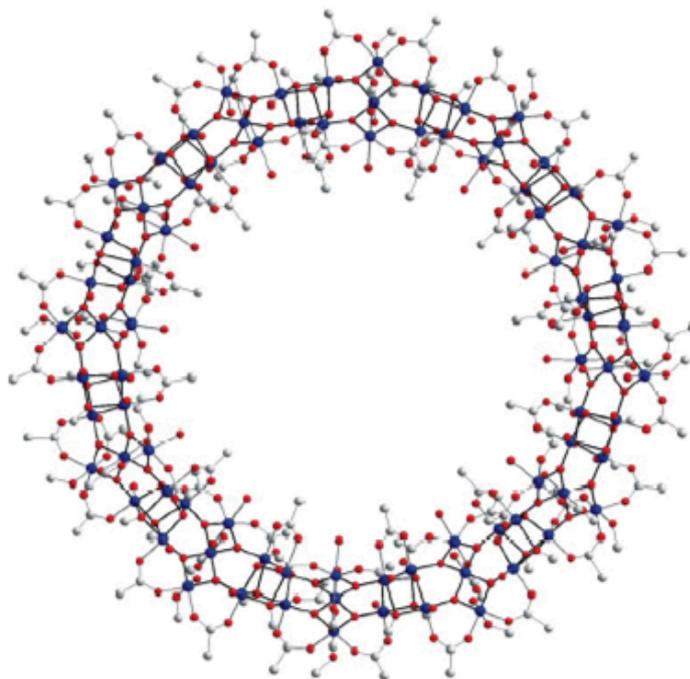
del parámetro  $D$  de desdoblamiento a campo cero en dicho estado fundamental [22]. Dado el estado actual del conocimiento, no sólo es imposible a priori controlar la nuclearidad del cluster sino también la naturaleza del estado fundamental o el valor resultante de la anisotropía magnética.

Se han estudiado numerosos sistemas de este tipo, dentro de los cuales algunos se comportan como SMMs. Ejemplos de los mismos incluyen clusters de manganeso del tipo  $Mn_4$ . Se muestra en la figura 1.3.3 una representación de la estructura del compuesto  $[Mn_4(O_2CMe)_2(Hpdm)_6][ClO_4]_2$  ( $Hpdm$  = piridin-2,6-dimetanol) el cual presenta un estado fundamental con  $S = 8$  [23].



**Figura 1.3.3:** Diagrama ORTEP para el ión  $[Mn_4(O_2CMe)_2(Hpdm)_6]^+$ , extraído de [23].

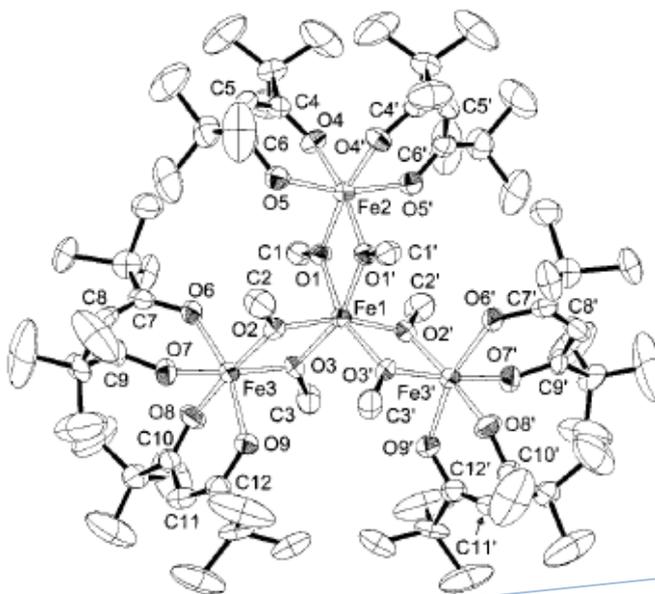
Los clusters de esta nuclearidad son muy comunes, describiéndose en bibliografía un gran número de los mismos [24-29] así como de otras especies de manganeso con mayor número de centros metálicos:  $Mn_6$  [30],  $Mn_8$  [31],  $Mn_9$  [32-33],  $Mn_{10}$  [34],  $Mn_{18}$  [35-37],  $Mn_{21}$  [36],  $Mn_{30}$  [38], llegando hasta el ya mencionado  $Mn_{84}$ , del cual se muestra un esquema de la estructura en la figura 1.3.4 [21].



**Figura 1.3.4:** Esquema de la estructura para el compuesto  $[\text{Mn}_{84}\text{O}_{72}(\text{O}_2\text{CMe})_{78}(\text{OMe})_{24}(\text{MeOH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{42}(\text{OH})_6]$ , Mn azul, O rojo, C gris, los H se omiten por claridad. Extraído de [21].

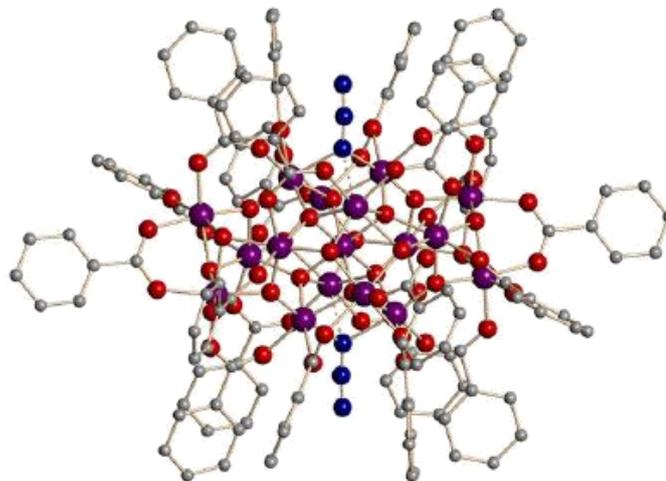
El manganeso ha sido desde el nacimiento de esta área de investigación el elemento más estudiado, a causa del número de electrones desapareados que presenta en sus estados de oxidación +II y +III y de la facilidad con que forma compuestos polinucleares. Igualmente, existen numerosos compuestos de otros metales de transición que se comportan de esta manera. El hierro al igual que el manganeso, presenta tendencia a formar agregados polinucleares, muchos de los cuales se comportan como SMMs. Dentro de los mismos podemos citar compuestos del tipo  $\text{Fe}_4$  como el  $[\text{Fe}_4(\text{OCH}_3)_6(\text{dpm})_6]$  ( $\text{Hdpm}$  = dipivaloilmetano) [39] que se muestra en la figura 1.3.5.

**Figura 1.3.5:** Diagrama ORTEP para  $[\text{Fe}_4(\text{OCH}_3)_6(\text{dpm})_6]$ . Extraído de [39].

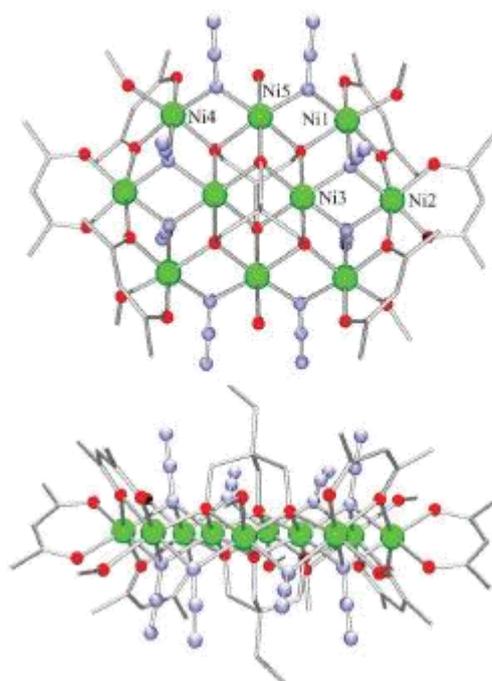


Existen otros compuestos de hierro con esta nuclearidad que se comportan como SMMs [40], así como también compuestos de este metal de mayor nuclearidad que exhiben este comportamiento: Fe<sub>8</sub> [41-42], Fe<sub>9</sub> [43], Fe<sub>10</sub> [44], llegando hasta Fe<sub>17</sub>. Se muestra en la figura 1.3.6 una representación de la estructura de [Fe<sub>17</sub>(OH)<sub>7</sub>O<sub>11</sub>(O<sub>2</sub>CPh)<sub>20</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].4H<sub>2</sub>O·10MeCN [45].

**Figura 1.3.6:** Esquema de la estructura del compuesto [Fe<sub>17</sub>(OH)<sub>7</sub>O<sub>11</sub>(O<sub>2</sub>CPh)<sub>20</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], Fe violeta, O rojo, N azul, C gris, los H se omiten por claridad. Extraído de [45].



Otros metales de transición *3d*, relativamente menos estudiados, también presentan algunos compuestos con características de SMMs. Se reportan por ejemplo compuestos de vanadio como V<sub>4</sub> [46] y compuestos de cobalto como el Co<sub>6</sub> [47]. El níquel presenta complejos de este tipo, de nuclearidades variadas como Ni<sub>4</sub> [48-50], Ni<sub>10</sub> [51], y hasta Ni<sub>12</sub> [52]. Se muestra un esquema de la estructura del compuesto [Ni<sub>10</sub>(tmp)<sub>2</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>8</sub>(acac)<sub>6</sub>(MeOH)<sub>6</sub>] (H<sub>3</sub>tmp = 1,1,1-tris[hidroximetil]propano) en la figura 1.3.7, que presenta *S* = 10 en el estado fundamental [51].



**Figura 1.3.7:** Esquema de la estructura del compuesto  $[\text{Ni}_{10}(\text{tmp})_2(\text{N}_3)_8(\text{acac})_6(\text{MeOH})_6]$ , Ni verde, O rojo, N celeste, C gris, los H se omiten por claridad. Extraído de [51].

*Referencias*

- [1] G. L. Miessler and D. A. Tarr, *Inorganic Chemistry*, Pearson, Prentice Hall, 2003.
- [2] M. Gerloch and E. C. Constable, *Transition metal chemistry*, Weinheim, Alemania: VCH, 1994.
- [3] R. Chiozzone, R. González, C. Kremer, G. De Munno, J. Cano, F. Lloret, M. Julve y J. Faus, *Inorg. Chem.*, vol. 38, p. 4745, 1999.
- [4] R. Chiozzone, R. González, C. Kremer, G. De Munno, D. Armentano, J. Cano, F. Lloret, M. Julve y J. Faus, «*Inorg. Chem.*,» vol. 40, p. 4242, 2001.
- [5] R. Chiozzone, R. González, C. Kremer, G. De Munno, D. Armentano, F. Lloret, M. Julve y J. Faus, *Inorg. Chem.*, vol. 42, p. 1064, 2003.
- [6] A. Cuevas, R. Chiozzone, C. Kremer, L. Suescun, A. Mombro, D. Armentano, G. De Munno, F. Lloret, J. Cano y J. Faus, *Inorg. Chem.*, vol. 43, p. 7823, 2004.
- [7] A. Cuevas, L. Geis, V. Pintos, R. Chiozzone, J. Sanchíz, M. Hummert, H. Schumann y C. Kremer, *J. Mol. Struct.*, vol. 80, p. 921, 2009.
- [8] R. Chiozzone, R. González, C. Kremer, D. Armentano, G. De Munno, M. Julve y F. Lloret, *Inorg. Chim. Acta*, p. 370, 2011.
- [9] R. H. Laye y E. J. L. McInnes, *Eur. J. Inorg. Chem.*, pp. 2811, y referencias incluidas, 2004.
- [10] D. Gatteschi, R. Sessoli and J. Villain, *Molecular Nanomagnets*, Oxford, Gran Bretania: Oxford University Press, 2006.
- [11] D. Collison, M. Murrie, V. S. Oganessian, S. Piligkos, n. R. J. Poolton, G. Rajaraman, G. M. Smith, A. J. Thomson, G. A. Timko, W. Wernsdorfer, R. E. P. Winpenny y E. J. L. McInnes, *Inorg. Chem.*, vol. 42, p. 5293, 2003.
- [12] R. Wood, *J. Mag. Mag. Materials*, vol. 231, p. 555, 2009.
- [13] R. Sessoli, H. L. Tsai, A. R. Schake, S. Wang, J. B. Vincent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou y D. N. Hendrickson, *J. Am. chem. Soc.*, vol. 115, p. 1084, 1993.
- [14] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi y M. A. Novak, *Nature*, vol. 365, p. 141, 1993.
- [15] A. L. Barra, A. Caneschi, A. Cornia, F. F. De Biani, D. Gatteschi, C. Sangregorio, R. Sessoli y L. Sorace, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 121, p. 5302, 1999.
- [16] S. Accorsi, A. L. Barra, A. Caneschi, G. Chastanet, A. Cornia, A. C. Fabretti, D.

- Gatteschi, C. Mortalo, E. Olivieri, F. Parenti, P. Rosa, R. Sessoli, L. Sorace, W. Wernsdorfer y L. Zobbi, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, p. 4742, 2006.
- [17] D. Gatteschi, R. Sessoli y A. Cornia, *Chem. Commun.*, p. 725, 2000.
- [18] S. Takenoiri, *J. Mag. Mag. Mat.*, vol. 321, p. 562, 2009.
- [19] S. K. Ritter, *Chem. & Eng. News: Science & Technology*, vol. 82, 2004.
- [20] «Seagate,» [En línea]. Available: [http://www.seagate.com/docs/pdf/whitepaper/TP-549\\_PerpRecording\\_Feb-06.pdf](http://www.seagate.com/docs/pdf/whitepaper/TP-549_PerpRecording_Feb-06.pdf). [Último acceso: 06 Febrero 2006].
- [21] A. J. Tasiopoulos, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud y G. Christou, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 43, p. 2117, 2004.
- [22] R. Sessoli y D. Gatteschi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 42, p. 268, 2003.
- [23] E. K. Brechin, J. Yoo, M. Nakano, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson y G. Christou, *Chem. Commun.*, p. 783, 1999.
- [24] S. M. J. Aubin, N. R. Dilley, L. Pardi, J. Krzystek, M. W. Wemple, L. C. Brunel, M. B. Maple, G. Christou y D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 120, p. 4991, 1998.
- [25] Y. Wang, M. S. Wemple, J. Yoo, K. Folting, J. C. Huffman, K. S. Hagen, d. N. Hendrickson y G. Christou, *Inorg. Chem.*, vol. 39, p. 1501, 2000.
- [26] N. Aliaga, K. Folting, D. N. Hendrickson y G. Christou, *Polyhedron*, vol. 20, p. 1273, 2001.
- [27] J. Yoo, A. Yamaguchi, M. Nakano, J. Krzystek, W. E. Streib, L. C. Brunel, H. Ishimoto, G. Christou y D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, vol. 40, p. 4604, 2001.
- [28] E. C. Yang, N. Harden, W. Wernsdorfer, L. Zakharov, E. K. Brechin, A. N. Rheingold, G. Christou y D. N. Hendrickson, *Polyhedron*, vol. 22, p. 1857, 2003.
- [29] L. Lecren, W. Wernsdorfer, Y. G. Li, O. Roubeau, H. Miyasaka y R. Clerac, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, p. 11311, 2005.
- [30] C. J. Milios, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, F. Lloret, R. Vicente, S. P. Perlepes y A. Escuer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 43, p. 210, 2004.
- [31] A. J. Tasiopoulos, W. Wernsdorfer, B. Moulton, M. J. Zaworotko y G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, p. 15274, 2003.
- [32] E. K. Brechin, M. Soler, G. Christou, J. Davidson, D. N. Hendrickson, S. Parsons y W. Wernsdorfer, *Polyhedron*, vol. 22, p. 1771, 2003.

- [33] S. Piligkos, G. Rajaraman, M. Soler, N. Kirchner, J. Van Slageren, R. Bircher, S. Parsons, H. U. Gudel, J. Kortus, W. Wernsdorfer, G. Christou y E. K. Brechin, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, p. 5572, 2005.
- [34] A. L. Barra, A. Caneschi, D. Gatteschi, D. P. Goldberg y R. Sessoli, *J. Solid State Chem.*, vol. 145, p. 484, 1999.
- [35] E. K. Brechin, C. Boskovic, W. Wernsdorfer, J. Yoo, A. Yamaguchi, E. C. Sañudo, T. R. Concolino, A. L. Rheingold, H. Ishimoto, D. N. Hendrickson y G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, p. 9710, 2002.
- [36] E. C. Sañudo, E. K. Brechin, C. Boskovic, W. Wernsdorfer, J. Yoo, A. Yamaguchi, T. R. Concolino, K. A. Abboud, A. L. Rheingold, H. Ishimoto, D. N. Hendrickson y G. Christou, *Polyhedron*, vol. 22, p. 2267, 2003.
- [37] E. K. Brechin, E. C. Sañudo, W. Wernsdorfer, C. Boskovic, J. Yoo, D. N. Hendrickson, A. Yamaguchi, H. Ishimoto, T. E. Concolino, A. L. Rheingold y G. Christou, *Inorg. Chem.*, vol. 44, p. 502, 2005.
- [38] M. Soler, W. Wernsdorfer, K. Folting, M. Pink y G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, p. 2156, 2004.
- [39] A. L. Barra, A. Caneschi, A. Cornia, F. F. De Biani, D. Gatteschi, C. Sangregorio, R. Sessoli, Sorace y L., *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 121, p. 5302, 1999.
- [40] S. Accorsi, A. L. Barra, A. Caneschi, G. Chastanet, A. Cornia, A. C. Fabretti, D. Gatteschi, C. Mortalo, E. Olivieri, F. Parenti, P. Rosa, R. Sessoli, L. Sorace, W. Wernsdorfer y L. Zobbi, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, p. 4742, 2006.
- [41] K. Wieghardt, K. Pohl, I. Jibril y G. Huttner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 23, p. 77, 1984.
- [42] C. Delfs, D. Gatteschi, L. Pardi, R. Sessoli, K. Wieghardt y D. Hanke, *Inorg. Chem.*, vol. 32, p. 3099, 1993.
- [43] A. K. Boudalis, B. Donnadieu, V. Nastopoulos, J. M. Clemente, A. Mari, Y. Sanakis, J. P. Tuchagues y S. P. Perlepes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 43, p. 2266, 2004.
- [44] C. Benelli, J. Cano, Y. Journaux, R. Sessoli, G. A. Solan y R. E. P. Winpenny, *Inorg. Chem.*, vol. 40, p. 188, 2001.
- [45] Z. G. Gu, B. X. Wang, J. J. Na, X. H. Zhou y Z. Li, *Inorg. Chem. Comm.*, vol. 14, p. 839, 2011.
- [46] S. L. Castro, Z. M. Sun, C. M. Grant, J. C. Bollinger, D. N. Hendrickson y G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 120, p. 2365, 1998.

- [47] M. Murrie, S. J. Teat, H. Stoeckli y H. U. Gudel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 42, p. 4653, 2003.
- [48] E. C. Yang, W. Wernsdorfer, S. Hill, R. S. Edwards, M. Nakano, S. Maccagnano, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, G. Christou y D. N. Hendrickson, *Polyhedron*, vol. 22, p. 1727, 2003.
- [49] M. Moragues, M. Helliwell, L. Ricard, E. Rivière, W. Wernsdorfer, E. K. Brechin y T. Mallah, *Eur. J. Inorg. Chem.*, p. 2219, 2004.
- [50] E. C. Yang, W. Wernsdorfer, L. N. Zakharov, Y. Karaki, A. Yamaguchi, R. M. Isidro, G. D. Lu, S. A. Wilson, A. L. Rheingold, H. Ishimoto y D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, vol. 45, p. 529, 2006.
- [51] G. Aromí, S. Parsons, W. Wernsdorfer, E. K. Brechin y E. J. L. McInnes, *Chem. Commun.*, p. 5038, 2005.

# CAPÍTULO II

## Introducción a la magnetoquímica

---

### 2.1- Diamagnetismo y paramagnetismo

Desde el tiempo de Faraday el hombre conoce que el magnetismo es una propiedad inherente a todas las sustancias, y no sólo a aquellas que se comportan macroscópicamente como imanes. Por tanto, todas las sustancias son afectadas de una u otra forma cuando se someten a la aplicación de un campo magnético.

Si una sustancia se coloca en un *campo magnético*  $H$ , se genera una *magnetización* en el material que produce en el interior del mismo un *campo magnético inducido*  $B$ :

$$B = H + 4\pi I \quad 2.1.1$$

donde  $I$  es la intensidad de la magnetización o *momento magnético* por unidad de volumen. Dividiendo la ecuación entre  $H$  se llega a:

$$P = 1 + 4\pi\kappa \quad 2.1.2$$

donde  $P$  es la *permeabilidad* y  $\kappa$  la *susceptibilidad* por unidad de volumen, ambas magnitudes adimensionales. En la práctica la susceptibilidad es convenientemente expresada por unidad de masa (*susceptibilidad gramo*):

$$\chi = \frac{\kappa}{\rho} \quad 2.1.3$$

donde  $\rho$  es la densidad de la sustancia. La *susceptibilidad molar* se calcula entonces como:

$$\chi_M = \chi \cdot PF \quad 2.1.4$$

donde PF es el peso fórmula de la sustancia [1].

Se puede realizar la clasificación magnética más fundamental de las sustancias, en *diamagnéticas* y *paramagnéticas*.

La susceptibilidad puede definirse como la suma algebraica de dos contribuciones asociadas a fenómenos diferentes:

$$\chi = \chi^D + \chi^P \quad 2.1.5$$

donde  $\chi^D$  y  $\chi^P$  representan las susceptibilidades diamagnética y paramagnética respectivamente. Cuando  $\chi^D$  domina, se dice que la muestra es diamagnética y la misma es repelida por el campo magnético. Cuando  $\chi^P$  es la contribución dominante la muestra se dice que es paramagnética y la misma es atraída hacia el campo aplicado [2].

Si se toma la ecuación 2.1.2, se puede definir diamagnetismo y paramagnetismo según el valor de  $P$  [1].

**Diamagnetismo:  $P < 1$  ( $I, \kappa, \chi$  negativas)**

Al aplicar sobre una sustancia un campo magnético  $H$ , en el interior de la misma se produce una disminución en la densidad de las líneas de campo. Esto es equivalente a que la sustancia produzca un flujo magnético en el sentido opuesto al del campo que lo genera. Si  $H$  no es homogéneo, la sustancia tenderá a moverse a regiones donde éste sea más débil. Los valores experimentales de  $\chi$  son negativos y muy pequeños (del orden de  $-1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ) y generalmente independientes de la fuerza del campo aplicado así como de la temperatura. Puede estimarse la *susceptibilidad diamagnética* de la siguiente forma:

$$\chi^D = k * PF \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \quad \mathbf{2.1.6}$$

donde PF es el peso fórmula del compuesto y  $k$  es un factor que varía entre 0,4 y 0,5.

Se han propuesto métodos empíricos para estimar el valor de la contribución diamagnética a la susceptibilidad, basados en la idea de que el diamagnetismo es una propiedad esencialmente aditiva. Por tanto, la componente diamagnética puede entonces calcularse a partir de las susceptibilidades atómicas y correcciones constitutivas, o a partir de susceptibilidades grupales, entendiéndose por grupo a ligandos o contraiones. Las correcciones constitutivas son generalmente positivas. Pascal tabuló datos para el cálculo mediante este método; se muestran algunos de los valores de las constantes de Pascal de interés para esta tesis en la tabla 2.1.1.

Átomos		Cationes	
H	-2,9	Na <sup>+</sup>	-6,8
C	-6,0	K <sup>+</sup>	-14,9
N (anillo)	-4,6	Mn <sup>2+</sup>	-14
N (cadena abierta)	-5,6	Mn <sup>3+</sup>	-10
O (éter o alcohol)	-4,6	Mn <sup>4+</sup>	-8
O (carbonilo)	-1,7	Fe <sup>2+</sup>	-13
P	-26,3	Fe <sup>3+</sup>	-10
Cl	-20,1	Co <sup>2+</sup>	-12
		Ni <sup>2+</sup>	-10
Aniones		Correcciones constitutivas	
O <sup>2-</sup>	-12,0	C=C	5,5
OH <sup>-</sup>	-12,0	C en anillo aromático	-0,25
Cl <sup>-</sup>	-23,4	C=N	8,1
		N=N	1,8
		N=O	1,7
		C-Cl	3,1
Algunos ligandos comunes			
H <sub>2</sub> O	-13		
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	-30		
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N piridina	-49		
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> pirazina	-50		

**Tabla 2.1.1:** Susceptibilidades diamagnéticas y correcciones constitutivas ( $\times 10^6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ).

Este fenómeno no es muy interesante por sí mismo, en cuanto a lo concerniente a la química de metales de transición, pero no puede ignorarse pues es una propiedad subyacente de la materia. Se encuentra siempre presente, aún cuando puede ser enmascarado por el paramagnetismo (en caso que éste se observe) y se debe a la interacción del campo magnético con el movimiento de los electrones apareados en los orbitales atómicos. Es especialmente importante para materiales con capas electrónicas llenas, que no presentan electrones desapareados.

Los metales de transición, aunque presenten electrones desapareados, también poseen un cierto número de capas llenas, por lo que se apreciará en la susceptibilidad una contribución diamagnética. Igualmente, la susceptibilidad paramagnética a temperatura ambiente se encuentra en el rango ( $10^2 - 10^4$ )  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$  y aumenta al descender la temperatura, por lo que la evaluación exacta de la contribución diamagnética generalmente no es importante. Si se necesita una determinación más precisa, pueden realizarse medidas directas, utilizando un análogo diamagnético del compuesto paramagnético en cuestión.

Para separar las dos contribuciones, usualmente alcanza con medir la dependencia de  $\chi$  con la temperatura. De hecho, las susceptibilidades paramagnéticas se hacen tan grandes a bajas temperaturas que incluso puede llegar a no ser necesario corregirlas considerando el diamagnetismo [2] [3].

#### **Paramagnetismo: $P > 1$ ( $I, \kappa, \chi$ positivas)**

Si al aplicar sobre una sustancia un campo magnético  $H$ , en el interior de la misma se produce un aumento en la densidad de las líneas de fuerza, se dice que el material es paramagnético. Esto es equivalente a que la sustancia produzca un flujo en la misma dirección que el campo que lo genera. Si  $H$  no es homogéneo, la sustancia tenderá a moverse a regiones donde este sea más fuerte. Como ya se mencionó en la sección anterior, los valores experimentales de  $\chi$  a temperatura ambiente son positivos y comparativamente mayores que en el caso del diamagnetismo ( $1$  a  $100 \times 10^{-6} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ ). A campos bajos,  $\chi$  resulta independiente del campo aplicado, pero marcadamente dependiente de la temperatura. Esta dependencia entre  $\chi$  y  $T$  observada en iones paramagnéticos refleja su estructura electrónica en el estado fundamental. El paramagnetismo se origina en el momento angular del electrón y todas las sustancias que poseen electrones desapareados exhiben esta propiedad [1-3].

La *susceptibilidad paramagnética molar* (de aquí en adelante susceptibilidad magnética molar o susceptibilidad molar) caracteriza en qué forma un campo magnético aplicado  $H$  interacciona con el momento angular asociado con los estados térmicamente poblados de una molécula. En mecánica clásica, cuando una muestra es perturbada por un campo magnético externo, su magnetización se relaciona con su variación de energía como

$$M = - \frac{\partial E}{\partial H} \quad 2.1.7$$

Esta ecuación puede ser fácilmente trasladada al lenguaje de la mecánica cuántica. Si se considera una molécula con un conjunto de niveles permitidos de energía  $E_n$  ( $n = 1, 2, \dots$ ) en presencia de un campo magnético  $H$ , para cada nivel se puede definir una *magnetización microscópica*,  $\mu_n$

$$\mu_n = -\frac{\partial E_n}{\partial H} \quad 2.1.8$$

La magnetización macroscópica por mol se obtiene mediante la suma de las magnetizaciones microscópicas, ponderadas según la ley de distribuciones de Boltzmann, lo que lleva a

$$M = \frac{N \sum_n \left( \frac{\partial E_n}{\partial H} \right) e^{-E_n/kT}}{\sum_n e^{-E_n/kT}} \quad 2.1.9$$

donde  $N$  es el número de Avogadro,  $T$  es la temperatura absoluta y  $k$  es la constante de Boltzmann. Esta ecuación es considerada la expresión fundamental del magnetismo molecular.

La ecuación 2.1.9 puede transformarse de diferentes maneras. Si se define la función de partición  $Z$

$$Z = \sum_n e^{-E_n/kT} \quad 2.1.10$$

se puede escribir

$$\frac{\partial \ln Z / H}{\partial H} = (1/kT) \frac{\sum_n \left( \frac{\partial E_n}{\partial H} \right) e^{-E_n/kT}}{\sum_n e^{-E_n/kT}} \quad 2.1.11$$

lo que lleva a

$$M = NkT \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial H} \right) \quad 2.1.12$$

y a

$$\chi = NkT \left( \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial H^2} \right) \quad 2.1.13$$

Aunque la ecuación 2.1.9 es general, en muchas ocasiones resulta difícil su aplicación, ya que requiere conocer las variaciones de la energía de los estados poblados térmicamente  $E_n = f(H)$  para calcular las derivadas  $\partial E / \partial H$ . Van Vleck propone una simplificación basada en algunas aproximaciones. La ecuación que presenta permite obtener la susceptibilidad magnética sólo en el rango de campo magnético en que el gráfico  $M$  vs.  $H$  es lineal.

Lo que propone, en primer lugar, es que se considere al campo magnético como una perturbación sobre el sistema. Luego, se realiza la aproximación de que es legítimo expandir las energías  $E_n$  en una serie de potencias de  $H$ :

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} H + E_n^{(2)} H^2 + \dots \quad 2.1.14$$

donde  $E_n^{(0)}$  es la energía del nivel  $n$  en ausencia de campo (campo cero).  $E_n^{(1)}$  y  $E_n^{(2)}$  son llamados coeficientes Zeeman de primer y segundo orden respectivamente. De la ecuación 2.1.14 y 2.1.8 se obtiene:

$$\mu_n = -E_n^{(1)} - 2E_n^{(2)}H + \dots \quad 2.1.15$$

También se considera como aproximación que  $H/kT$  es pequeño con respecto a la unidad. En otras palabras, asume que  $H$  no es muy grande y  $T$  no es muy pequeña. La exponencial en 2.1.9 se puede reescribir como:

$$e^{(-E_n/kT)} = e^{(-E_n^{(0)}/kT)}(1 - E_n^{(1)}H/kT) \quad 2.1.16$$

Por último se consideran solo los casos en los que la muestra no presenta magnetización espontánea.

De todo esto se obtiene  $M$

$$M = \frac{N \sum_n (-E_n^{(1)} - 2E_n^{(2)}H)(1 - E_n^{(1)}H/kT) e^{(-E_n^{(0)}/kT)}}{\sum_n e^{(-E_n^{(0)}/kT)}} \quad 2.1.17$$

y finalmente  $\chi$

$$\chi = \frac{N \sum_n (E_n^{(1)2}/kT - 2E_n^{(2)}) e^{(-E_n^{(0)}/kT)}}{\sum_n e^{(-E_n^{(0)}/kT)}} \quad 2.1.18$$

que es la *ecuación de Van Vleck*. Para aplicar esta fórmula sólo se necesita conocer las cantidades  $E_n^{(0)}$ ,  $E_n^{(1)}$  y  $E_n^{(2)}$ . Desde el punto de vista teórico, sólo se puede utilizar cuando se conocen los valores propios  $E_n^{(0)}$  y las funciones propias  $|n\rangle$  del Hamiltoniano a campo cero asociado a la molécula considerada.  $E_n^{(1)}$  y  $E_n^{(2)}$  se calculan mediante la teoría de perturbaciones:

$$E_n^{(1)} = \langle n | \mathbf{H}_{ZE} | n \rangle \quad 2.1.19$$

$$E_n^{(2)} = \sum_m' \frac{\langle n | \mathbf{H}_{ZE} | m \rangle^2}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})} \quad 2.1.20$$

donde  $\sum_m'$  implica que la sumatoria se ejecuta sobre los niveles  $m$  con  $E_n^{(0)} \neq E_m^{(0)}$ .  $\mathbf{H}_{ZE}$  es el operador de Zeeman, que tiene en cuenta la interacción entre campo magnético y momento angular electrónico

$$\mathbf{H}_{ZE} = \beta \sum_i (\mathbf{I}_i + g_e \mathbf{s}_i) \cdot \mathbf{H} \quad 2.1.21$$

donde  $\mathbf{I}_i$  es el momento angular del electrón  $i$ ,  $\mathbf{s}_i$  es el momento de espín del mismo electrón,  $g_e$  es el factor giromagnético, o factor  $g$  del electrón libre ( $g = 2,0023$ ) y  $\beta$  es el magnetón de Bohr. En principio, la sumatoria tiene en cuenta a todos los electrones del

sistema. En una aproximación de orbitales moleculares, sin interacciones de configuración, sólo los electrones desapareados contribuyen a la perturbación de Zeeman.

Cuando todas las energías  $E_n$  son lineales en  $H$ , los coeficientes Zeeman de segundo orden  $E_n^{(2)}$  desaparecen, y la ecuación 2.1.18 se transforma en la 2.1.22. [2].

$$\chi = \frac{N \sum_n E_n^{(1)2} e^{(-E_n^{(0)}/kT)}}{kT \sum_n e^{(-E_n^{(0)}/kT)}} \quad 2.1.22$$

Algunas veces, sistemas con un estado fundamental singlete sin momento angular de primer orden, que se espera según lo expuesto que se comporten como diamagnéticos, exhiben un comportamiento débilmente paramagnético. Este fenómeno resulta independiente de la temperatura por lo que se denomina *paramagnetismo independiente de la temperatura* (PIT) y es del orden de  $10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Se genera a causa de la interacción de las funciones de onda del estado fundamental y de estados excitados que no se encuentren térmicamente poblados. Si se toma  $E_0^{(0)}$  del estado fundamental como energía de origen, como este estado no presenta momento angular  $E_0^{(1)}$  es cero y la expresión para la susceptibilidad de 2.1.18 se vuelve

$$\chi = -2NE_0^{(2)} \quad 2.1.23$$

o, de 2.1.20

$$\chi = -2N \sum_{m \neq 0} \frac{\langle 0 | H_{ZE} | m \rangle^2}{(E_0^{(0)} - E_m^{(0)})} \quad 2.1.24$$

La susceptibilidad resulta positiva e independiente de la temperatura.

Este fenómeno no está restringido solamente a compuestos con estado fundamental diamagnético, sino que puede existir acoplamiento entre el estado fundamental y estados excitados no poblados térmicamente que de lugar a una contribución independiente de la temperatura. Esta se suma a la contribución dependiente de la temperatura que proviene del estado fundamental. Por tanto, las susceptibilidades no solamente deberían corregirse por el diamagnetismo, sino también por la presencia de PIT [2-3].

## 2.2- La ley de Curie

### La ley de Curie

La situación más simple en el magnetismo molecular es aquella en la que el estado fundamental no presenta momento angular de primer orden ( $L = 0$ ) y donde la separación en energía entre el estado fundamental y los estados excitados es considerable. En ausencia de un campo magnético externo la degeneración de espín  $2S + 1$  se mantiene. Al aplicar un campo magnético, la energía de los  $2S + 1$  componentes Zeeman está dada por:

$$E_n = M_s g \beta H \quad 2.2.1$$

con  $M_s$  que toma valores entre  $-S$  y  $+S$  y  $g = g_e = 2,0023$ . Aplicando la ecuación de Van Vleck simplificada, y tomando en cuenta

$$E_n^{(0)} = 0$$

$$E_n^{(1)} = M_s g \beta \quad M_s = -S, -S + 1, \dots, S - 1, S$$

se llega a la siguiente expresión para la susceptibilidad

$$\chi = \frac{N g^2 \beta^2}{3kT} S(S + 1) \quad 2.2.4$$

La susceptibilidad magnética molar varía como  $C/T$ , donde  $C = (N g^2 \beta^2 / 3k) [S(S + 1)]$ . Esto se conoce como ley de Curie, y es válida cuando el cociente  $H/kT$  es suficientemente pequeño, y además no existan estados excitados térmicamente accesibles, cuya población cambie al variar la temperatura. Se muestra en la figura 2.2.1 la variación de  $\chi$  y de  $\chi^{-1}$  con la temperatura. La pendiente del gráfico  $\chi^{-1}$  vs.  $T$  es el inverso de la constante de Curie [2-3].

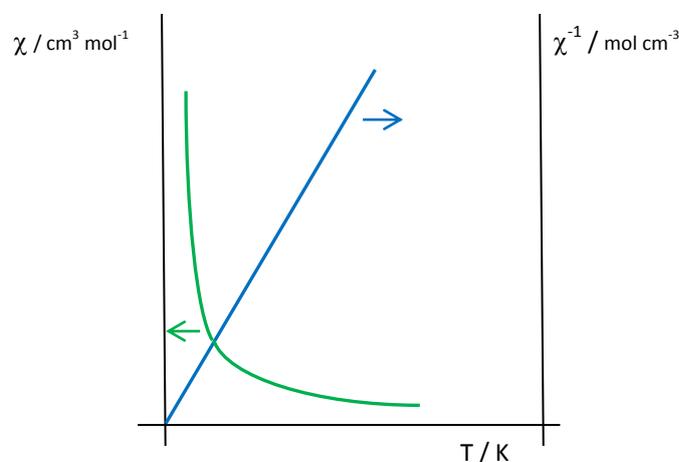


Figura 2.2.1: Comportamiento de  $\chi$  (verde) y  $\chi^{-1}$  (azul) con la temperatura.

### La ley de Curie-Weiss

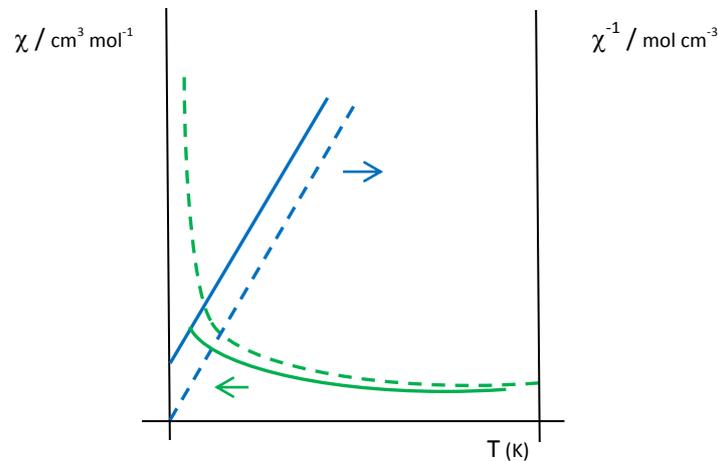
La ley de Curie puede considerarse el análogo magnético a la ley de los gases ideales, donde el sistema se define utilizando las variables presión  $p$ , volumen  $V$  y temperatura  $T$ . Para sistemas magnéticos se usan las variables  $H$ ,  $M$  y  $T$  para definir un sistema dado. Las relaciones termodinámicas para un gas ideal pueden trasladarse a un sistema magnético reemplazando  $p$  con  $H$ , y  $V$  con  $-M$ . Existen muchas situaciones en que la ley de Curie no se cumple estrictamente. Una de las causas de esas desviaciones es la presencia de niveles de energía cuya población cambie apreciablemente en el intervalo de temperatura de medida, o que  $H$  sea comparable o mayor que  $kT$ . También puede

ocurrir que se presenten interacciones magnéticas entre iones paramagnéticos, lo que puede ser otro factor que provoque desviaciones.

Como aproximación más simple, el comportamiento observado a campos pequeños puede representarse por medio de una modificación a la ley de Curie, que se conoce como *ley de Curie-Weiss*

$$\chi = C/(T - \theta) \quad 2.2.5$$

donde el término de corrección  $\theta$  tiene unidades de temperatura. Para  $\theta$  negativo, se está en presencia de un comportamiento antiferromagnético, mientras que para valores positivos el comportamiento es ferromagnético. Estos términos se explican en el apartado 2.6. Se muestra en la figura 2.2.2 un esquema de la variación de  $\chi$  y  $\chi^{-1}$  con la temperatura para materiales que siguen esta ley. A modo de comparación se muestra el comportamiento esperado en materiales que siguen la ley de Curie [3].



**Figura 2.2.2:** Comportamiento de  $\chi$  (verde) y  $\chi^{-1}$  (azul) con la temperatura. Línea punteada: ley de Curie, línea llena: ley de Curie-Weiss.

### 2.3- Magnetización

Si se cumple la ley de Curie, al ser  $H/kT$  pequeño, la magnetización molar es lineal con  $H$ . Cuando  $H/kT$  es más grande, la magnetización puede calcularse como:

$$M = Ng\beta SB_s(y) \quad 2.3.1$$

donde  $y = g\beta SH/kT$  y  $B_s(y)$  es la función de Brillouin definida por

$$B_s(y) = \frac{2S+1}{2S} \coth\left(\frac{2S+1}{2S}y\right) - \frac{1}{2S} \coth\left(\frac{1}{2S}y\right) \quad 2.3.2$$

Para  $H/kT$  e  $y$  pequeños,  $B_s(y)$  puede sustituirse por

$$B_s(y) = y(S+1)/3S + \text{término en } y^3 + \dots \quad 2.3.3$$

Cuando  $H/kT$  se hace grande  $B_s(y)$  tiende a la unidad y  $M$  tiende a su valor de saturación, lo que se denomina *magnetización de saturación*  $M_{sat}$  [2].

$$M_{sat} = Ng\beta S \quad 2.3.4$$

Usualmente, esta magnetización se informa en unidades de Magnetones de Bohr ( $\mu_B$ ) como:

$$\frac{M_{sat}}{N\beta} = gS \quad 2.3.5$$

### 2.4- Acoplamiento espín-órbita

En el esquema de acoplamiento de Russell-Saunders los momentos angulares,  $l$ , de cada electrón de un átomo se suman para dar el momento angular orbital total,  $L$ . De forma similar los valores  $s$ , componentes de espín, se suman para dar el número cuántico  $S$ . Las magnitudes  $L$  y  $S$  interactúan, por lo que los valores de  $L$  y  $S$  resultan afectados. El efecto se denomina acoplamiento espín-órbita y suele representarse por el operador  $\lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$  donde  $\lambda$  tiene unidades de energía. Se define también el parámetro  $\xi$ , *constante de acoplamiento monoeléctronica* cuyo valor solo depende de la identidad del ión, y es siempre positivo.  $\lambda = \pm (\xi/2S)$ , donde el signo + se usa para capas electrónicas menos que semillenas y el - si la capa está más que semillena.  $\lambda$  aumenta marcadamente con el número atómico, por lo que el acoplamiento espín-órbita se hace más importante para los elementos pesados.

El parámetro  $\lambda$  posee un valor característico para los diferentes iones libres en cada estado de oxidación. Este valor disminuye cuando el ión se encuentra formando un compuesto. En la mayoría de los casos se puede considerar a este fenómeno como una perturbación al sistema del campo cristalino. La diferencia de energía entre los diferentes estados, producida por este acoplamiento, es por tanto mucho menor que  $10 Dq$ . No obstante, el acoplamiento espín-órbita es una contribución fundamental en el desdoblamiento a campo cero (ver 2.5) [3].

### 2.5- Desdoblamiento a campo cero

Cuando un estado fundamental sin momento orbital de primer orden presenta una multiplicidad de espín mayor a 2, su interacción con los estados excitados por acoplamiento espín-órbita en segundo orden provoca un desdoblamiento de sus componentes Zeeman en ausencia de campo magnético aplicado. Este fenómeno se denomina *desdoblamiento a campo cero* o *zero-field splitting*.

Si se toma como ejemplo al ión Fe(III),  $d^5$  de alto espín, en un entorno octaédrico con distorsión axial, puede asumirse que es válido el Hamiltoniano de espín 2.5.1:

$$\mathbf{H} = D \left[ \mathbf{S}_z^2 - \frac{S(S+1)}{3} \right] + g_u \beta \mathbf{S}_u H_u \quad 2.5.1$$

en el que el primer término describe el desdoblamiento a campo cero en un ión de espín  $S$  y el segundo tiene en cuenta el efecto del campo magnético  $H$  en la dirección  $u = x, y, z$ . Se introduce aquí el parámetro de desdoblamiento axial  $D$ , el cual puede tomar valores positivos o negativos.

La matriz de energía para los sets de base  $|M_s\rangle$  para  $H = H_z$  paralela al eje principal es diagonal, con los siguientes elementos matriciales distintos de cero:

$$\langle \pm 5/2 | \mathbf{H} | \pm 5/2 \rangle = \pm \frac{5g_z \beta H_z}{2} + 25 D/4$$

$$\langle \pm 3/2 | \mathbf{H} | \pm 3/2 \rangle = \pm \frac{3g_z \beta H_z}{2} + 9D/4$$

$$\langle \pm 1/2 | \mathbf{H} | \pm 1/2 \rangle = \pm \frac{g_z \beta H_z}{2} + D/4$$

Si se toma como origen la energía en ausencia de campo para los niveles  $|\pm 1/2\rangle$ , los valores propios correspondientes son:

$$E_{1,2} = \pm g_z \beta H_z / 2$$

$$E_{3,4} = 2D \pm 3g_z \beta H_z / 2 \quad 2.5.2$$

$$E_{5,6} = 6D \pm 5g_z \beta H_z / 2$$

Para  $H = H_x$ , perpendicular al eje principal los elementos de la matriz de energía pueden calcularse como se muestra en la tabla 2.5.1:

$ 5/2\rangle$	$ -5/2\rangle$	$ 3/2\rangle$	$ -3/2\rangle$	$ 1/2\rangle$	$ -1/2\rangle$
$6D$	o	$\sqrt{5}g_x\beta H_x/2$	o	o	o
	$6D$	o	$\sqrt{5}g_x\beta H_x/2$	o	o
		$2D$	o	$\sqrt{2}g_x\beta H_x/2$	o
			$2D$	o	$\sqrt{2}g_x\beta H_x/2$
				o	$3g_x\beta H_x/2$
					o

**Tabla 2.5. 1:** Elementos de la matriz de energía para un hierro(III) en un entorno octaédrico.

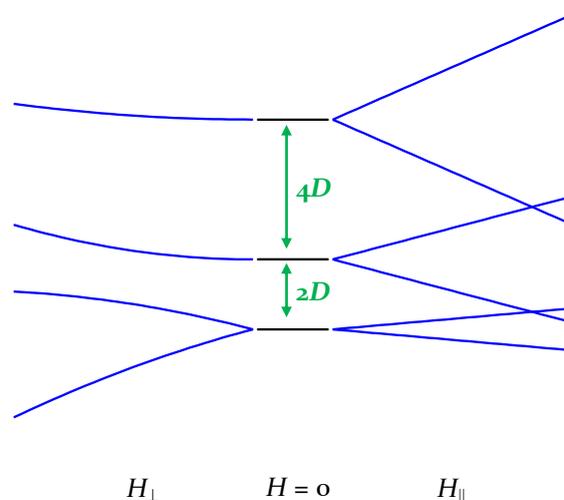
Asumiendo que el valor absoluto de  $D$  es mucho mayor que  $g_x\beta H_x$  los valores propios de la matriz pueden aproximarse a:

$$E_{1,2} = 6D \pm 5g_x^2\beta^2 H_x^2 / 16D$$

$$E_{3,4} = 2D \pm 11g_x^2\beta^2 H_x^2 / 16D \tag{2.5.3}$$

$$E_{5,6} = \pm \frac{3g_x\beta H_x}{2} - g_x^2\beta^2 H_x^2 / D$$

Se muestra en la figura 2.5.1 un esquema del desdoblamiento a campo cero para el estado fundamental del Fe(III) para valores positivos de  $D$  y el efecto del campo magnético sobre los niveles de energía. En la figura puede apreciarse mejor el significado físico del parámetro  $D$ . El orden de energía de los dobletes  $|\pm M_s\rangle$  se verá invertido para valores de  $D$  negativos.



**Figura 2.5.1:** Efecto del campo magnético en la energía de los componentes de Zeeman para los niveles que se generan por desdoblamiento a campo cero del estado fundamental del ión Fe(III).

La inserción de los coeficientes  $E_n^{(0)}$  y  $E_n^{(1)}$  deducidos de 2.5.2 en la ecuación de Van Vleck llevan a:

$$\chi_{\parallel} = \frac{Ng_z^2 \beta^2}{4kT} \frac{1+9e^{-2D/kT}+25e^{-6D/kT}}{1+e^{-2D/kT}+e^{-6D/kT}} \quad 2.5.4$$

La susceptibilidad magnética perpendicular se calcula luego a partir de los coeficientes  $E_n^{(0)}$ ,  $E_n^{(1)}$  y  $E_n^{(2)}$ , de 2.5.4 lo que lleva a:

$$\chi_{\perp} = \frac{Ng_x^2 \beta^2}{4} \frac{\left(\frac{9}{kT} + \frac{8}{D}\right) \frac{e^{-\frac{2D}{kT}}}{2D} - 5 \frac{e^{-\frac{6D}{kT}}}{2D}}{1+e^{-\frac{2D}{kT}}+e^{-\frac{6D}{kT}}} \quad 2.5.5$$

Muchas medidas de susceptibilidad se hacen en muestras policristalinas pulverizadas, por lo que solamente se obtiene la susceptibilidad promedio:

$$\langle \chi \rangle = (\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp})/3 \quad 2.5.6$$

Si se considera  $g_z \approx g_x = g$ , al promediar se obtiene:

$$\langle \chi \rangle = \frac{Ng^2 \beta^2}{4kT} \frac{e^{-\frac{6D}{kT}}(25D-5kT+e^{\frac{4D}{kT}}(9D-11kT))+e^{\frac{6D}{kT}}(19D+16kT)}{3D(1+e^{-2D/kT}+e^{-6D/kT})} \quad 2.5.7$$

Esta ecuación es válida tanto para  $D > 0$  como para  $D < 0$ .

Se encuentra para estos casos un comportamiento de tipo Curie a temperaturas altas con respecto a  $D/k$ . Sin embargo, cuando  $D/kT \leq 1$  ocurren marcadas desviaciones. La susceptibilidad perpendicular se aproxima a un valor constante y positivo a bajas temperaturas, mientras que la paralela tiende a cero. Los gráficos de  $\chi^{-1}$  en función de la temperatura son lineales a altas temperaturas. El comportamiento se desvía cuando  $D/kT$  tiende a 1. Este comportamiento comúnmente se trata en términos de la ley de Curie-Weiss, como se marcó en la ecuación 2.2.5

$$\chi^{-1} = (T - \theta)/C$$

donde  $1/C$  es la pendiente de la curva, siendo  $C$  la constante de Curie, y  $\theta$  es el punto de corte de la curva con el eje de temperatura. Este resultado ilustra una de las causas del comportamiento de tipo Curie-Weiss [3].

Esta discusión puede generalizarse a cualquier multiplicidad de espín mayor que dos. Cuando la multiplicidad es par, (el número de electrones es entonces impar) si la simetría es lo suficientemente baja, los componentes del estado fundamental estarán doblemente degenerados, y se denominan dobletes de Kramer.

El desdoblamiento a campo cero para un estado  $^{2S+1}\Gamma$  sin momento angular de primer orden, puede expresarse mediante el siguiente Hamiltoniano fenomenológico:

$$\mathbf{H}_{ZFS} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} \quad 2.5.8$$

donde  $\mathbf{D}$  es un tensor simétrico. En notación matricial el Hamiltoniano total de espín teniendo en cuenta la perturbación Zeeman es

$$\mathbf{H} = \beta \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot H + \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} \quad 2.5.9$$

Si se considera que  $\mathbf{D}$  y  $\mathbf{g}$  son tensores que poseen los mismos ejes principales, la ecuación 2.5.3 se puede reescribir como

$$\mathbf{H} = g_u \beta S_u H_u + D \left[ S_z^2 - \frac{S(S+1)}{3} \right] + E(S_x^2 - S_y^2) \quad 2.5.10$$

donde  $u$  hace referencia a la dirección del campo magnético aplicado,  $g_u$  es el valor de  $g$  y  $S_u$  es la componente de  $\mathbf{S}$  en la dirección mencionada.  $D$  y  $E$  son los parámetros axial y rómbico del desdoblamiento a campo cero respectivamente, y están relacionados a los valores principales  $D_{uu}$  ( $u = x, y, z$ ) del tensor  $\mathbf{D}$  [2].

$$D = \frac{3D_{zz}}{2} \quad 2.5.11$$

$$E = |D_{xx} - D_{yy}|/2 \quad 2.5.12$$

El desdoblamiento a campo cero es una de las fuentes más importantes de anisotropía paramagnética, dado que implica la existencia de susceptibilidades que difieren si el campo magnético externo (de medida) se rota con respecto al eje principal de la molécula.

## 2.6- Interacciones magnéticas y cooperativismo

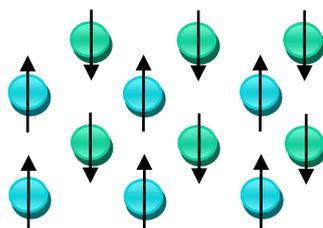
Puede existir una interacción de corto alcance entre los dipolos magnéticos de átomos o moléculas individuales atribuida a la interacción de un dipolo con el campo generado por otro. En materiales paramagnéticos la energía de esta interacción es pequeña comparada con la energía de Boltzmann ( $kT$ ) a temperatura ambiente. Esto ocurre porque los centros magnéticos se encuentran bastante separados [4].

En este punto se puede realizar la distinción entre materiales magnéticamente concentrados y magnéticamente diluidos. Son ejemplo de los primeros metales y aleaciones, y también compuestos como óxidos o fluoruros en los cuales los iones metálicos se combinan con aniones pequeños. Los últimos pueden ejemplificarse mediante soluciones de compuestos paramagnéticos y sólidos en los que el ión metálico se coordina con ligandos de tamaño relativamente grande, se encuentra altamente hidratado o hay contraiones voluminosos. En este tipo de compuestos la única especie paramagnética es el ion metálico. En compuestos magnéticamente diluidos pueden ocurrir interacciones entre los centros paramagnéticos si la estructura molecular o cristalina es tal que permite que los mismos estén suficientemente cerca, o inclusive

unidos mediante grupos que actúan como puentes, en algunos casos. Sin embargo, estas interacciones no son cooperativas. Esta situación es relativamente común para compuestos oligo y polinucleares, y el estudio de este tipo de interacciones es objetivo de esta tesis [1].

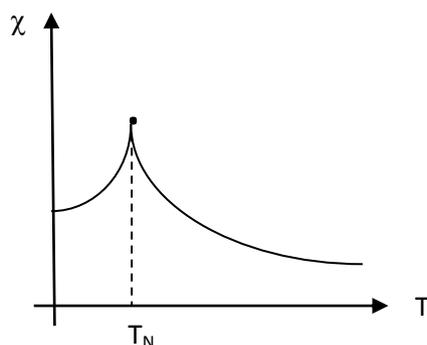
### Antiferromagnetismo

A temperatura lo suficientemente baja el ordenamiento de los dipolos magnéticos resultará invariablemente en un ordenamiento magnético espontáneo. En la mayoría de los sólidos, dipolos vecinos tienden a adoptar una configuración antiparalela, la que repetida a lo largo del retículo, lleva a lo que llamamos *antiferromagnetismo*. Se muestra un esquema del fenómeno en la figura 2.7.1. Cuando se aplica un campo magnético la mitad de los dipolos tienden a orientarse en la dirección del campo, mientras que la otra mitad se orienta en la dirección opuesta al campo. El acoplamiento entre ambos conjuntos es mayor que la interacción de los dipolos individuales con el campo.



**Figura 2.7.1:** Modelo simple del ordenamiento en un sólido antiferromagnético. Las flechas representan los dipolos magnéticos.

El fenómeno puede interpretarse como dos redes magnéticas interpenetradas de dipolos opuestos. La magnetización paralela entonces desaparece cuando la temperatura se aproxima al cero absoluto.

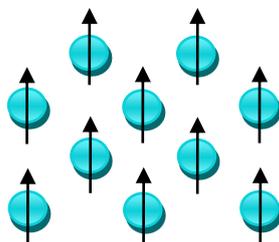


**Figura 2.7.2:** Esquema de la variación de  $\chi$  vs.  $T$  para un sólido antiferromagnético.

Al aumentar la temperatura el arreglo antiparalelo de dipolos comienza a romperse debido a la agitación térmica. La susceptibilidad entonces aumenta hasta un punto en que el antiferromagnetismo da lugar al paramagnetismo. La temperatura de transición entre ambos estados se denomina *Temperatura de Néel* ( $T_N$ ). Se muestra en la figura 2.7.2 la variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura para un sólido antiferromagnético. Hay muchos compuestos de metales de transición que presentan antiferromagnetismo a temperatura ambiente, como  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $T_N = 953$  K) y  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  ( $T_N = 308$  K). Sin embargo, para la gran mayoría de compuestos, este fenómeno se observa a bajas temperaturas.

### Ferromagnetismo

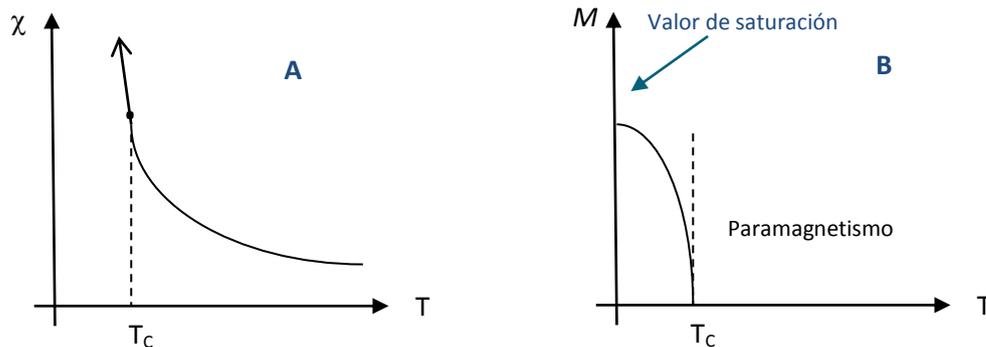
A pesar de ser más conocido por ser importante desde el punto de vista tecnológico, el ferromagnetismo es mucho menos común que el antiferromagnetismo. En este caso existe magnetismo cooperativo a nivel atómico, mediante un ordenamiento paralelo de los dipolos que se extiende en las tres dimensiones en la red. Se muestra un esquema en la figura 2.7.3.



**Figura 2.7.3:** Modelo simple del ordenamiento en un sólido ferromagnético. Las flechas representan los dipolos magnéticos.

Este fenómeno se caracteriza por una alta magnetización. La susceptibilidad por unidad de volumen puede llegar a alcanzar valores del orden de  $10^5$   $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ , 7 a 8 órdenes de magnitud mayores que los observados para sólidos paramagnéticos a temperatura ambiente.

Al aplicar un campo sobre un material ferromagnético, la intensidad del mismo se ve aumentada dentro de la muestra. La temperatura de transición entre paramagnetismo y ferromagnetismo se conoce como temperatura de Curie ( $T_C$ ). Para el caso de hierro puro  $T_C = 1043$  K. Para que un compuesto se comporte como un ferromagneto en condiciones estándar, alcanza solamente con que  $T_C$  se encuentre por encima de la temperatura ambiente. Se muestra en los gráficos de la figura 2.7.4 el comportamiento correspondiente a la variación térmica de la susceptibilidad y de la magnetización para un sólido ferromagnético.



**Figura 2.7.4:** Comportamiento magnético de un sólido ferromagnético con la temperatura: A)  $\chi$  vs. T, B)  $M$  vs. T

Al igual que en el antiferromagnetismo, los dipolos tienden a ordenarse espontáneamente a bajas temperaturas. En este caso, la tendencia de ordenamiento se ve reforzada por la aplicación de un campo magnético. Por tanto, ya sea cuando la temperatura tiende a cero, o cuando a temperaturas más altas la muestra se somete a la acción de un campo magnético externo, la magnetización se aproxima a un valor límite, que es la ya mencionada magnetización de saturación. El valor de la magnetización por mol de sustancia puede calcularse como:

$$M_{sat} = N_A m \quad 2.7.1$$

donde  $m$  es el momento magnético atómico.

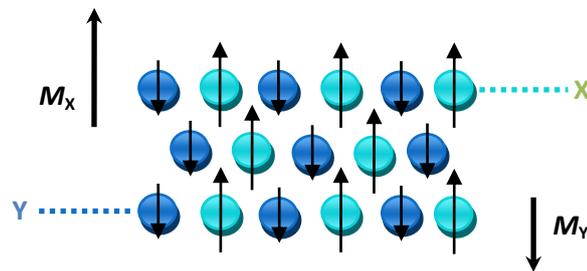
Se puede hacer una distinción entre materiales ferromagnéticos *blandos* y *duros*. En el primer grupo se encuentra el hierro metálico, y muchas aleaciones de hierro. En este tipo de materiales la magnetización decrece apreciablemente cuando el campo aplicado se hace cero. En el segundo grupo se encuentran numerosas aleaciones de hierro y algunas aleaciones no ferrosas. Estos materiales retienen la mayor parte de la magnetización cuando se retira el campo aplicado, y son por esta razón los que se utilizan en la fabricación de imanes permanentes. Para ambos tipos de imanes se observan curvas de histéresis al graficar  $M$  vs.  $H$ .

### Ferrimagnetismo

Muchos óxidos que contienen Fe(III), conocidos como ferritas, muestran magnetismo cooperativo de un tipo similar al ferromagnetismo duro, denominado ferrimagnetismo. La magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4 \equiv \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y la maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) se comportan como ferrimagnetos.

La temperatura debajo de la cual un material se ordena ferrimagnéticamente se denomina temperatura ferrimagnética de Néel ( $T_{fN}$ ). Las ferritas mencionadas arriba presentan  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  una  $T_{fN} = 858 \text{ K}$  y  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  una  $T_{fN} = 856 \text{ K}$ .

Una característica de este tipo de sólidos, es que presentan a los iones metálicos ordenados en sub-redes no equivalentes, dentro de la estructura. Un acoplamiento antiparalelo de los dipolos entre iones vecinos de diferentes sub-redes, más fuerte que el acoplamiento existente dentro de cada sub-red, lleva a un arreglo de iones con una magnetización neta paralela a la magnetización de la red con mayor espín.



**Figura 2.7.5:** Modelo simple del ordenamiento en un sólido ferrimagnético. Las flechas representan los dipolos magnéticos.

La figura 2.7.5 muestra un esquema simple del ordenamiento en dos dimensiones. La red contiene dos tipos diferentes de centros magnéticos, X e Y. Se asume que la interacción predominante es acoplamiento antiferromagnético entre los iones diferentes, que domina sobre las interacciones dentro de cada subred X-X e Y-Y. El resultado es una sub-red de iones de tipo X con magnetización  $M_x$  en una dirección, y otra subred de iones de tipo Y, con magnetización  $M_y$  en la dirección opuesta y tal que  $|M_x| > |M_y|$ . Como las dos redes no son equivalentes existe una magnetización neta  $M_x - M_y$  en dirección de  $M_x$  [4].

*Referencias*

- [1] A. Earnshaw, Introduction to magnetochemistry, London, Gran Bretania: Academic Press, 1968.
- [2] O. Kahn, Molecular Magnetism, New York, USA: VCH Publishers, 1993.
- [3] R. L. Carlin, Magnetochemistry, Berlin - Heidelberg, Alemania: Springer - Verlag, 1986.
- [4] A. Orchard, Magnetochemistry, Bath, Gran Bretania: Oxford University Press, 2003.

# CAPÍTULO III

## Objetivos y estrategia

---

### 3.1- El planteo de los objetivos

Este trabajo, como su nombre lo indica, plantea la síntesis, caracterización y estudio de propiedades magnéticas de nuevos complejos polinucleares de metales de transición. El objetivo general es la síntesis y caracterización de nuevos materiales con propiedades interesantes al estado sólido y el estudio de complejos útiles como modelos para el análisis teórico de las interacciones magnéticas.

Las interacciones magnéticas que pueden presentarse en compuestos polinucleares involucran como mínimo a dos iones paramagnéticos unidos a través de un ligando puente. La naturaleza de las interacciones depende de los parámetros de enlace entre los átomos involucrados, siendo de particular importancia la geometría y la estructura electrónica del ligando puente [1-2].

El conocimiento de la influencia de distintos parámetros estructurales permite realizar variaciones experimentales para alcanzar el objetivo, como:

- Elección de diferentes iones metálicos de forma de cambiar el número y la simetría de los electrones desapareados sin modificaciones apreciables, en teoría, en la geometría de la molécula [3]
- Elección del ligando puente de forma de cambiar la densidad electrónica de la unión entre los portadores de espín
- Modificación del sistema (variación de ligandos, contraiones, disolvente) de forma de cambiar la geometría de coordinación

El conocimiento y la racionalización de las relaciones entre la estructura y las propiedades magnéticas han conducido a su vez a un importante desarrollo en las estrategias de síntesis de nuevos compuestos con propiedades magnéticas determinadas.

Los sistemas más sencillos son los compuestos de coordinación dinucleares, los cuales han sido extensamente estudiados, especialmente para los metales de transición  $3d$ . Los más populares en un principio fueron los compuestos de cobre(II), pero luego comenzaron a estudiarse complejos de manganeso(II), níquel(II) y hierro(III) entre otros. Los principios involucrados en las interacciones de corto alcance que tienen lugar en los compuestos dinucleares pueden extenderse al estudio de sistemas más complicados.

El estudio de cadenas lineales o de sistemas en dos o tres dimensiones, así como de clusters polinucleares con un número alto de centros metálicos, se ha centrado mayormente en complejos de metales  $3d$  y de elementos lantánidos [4].

Para los metales de transición  $4d$  y  $5d$  se ha investigado comparativamente mucho menos. Esto se debe a que la química resulta relativamente más complicada. Estos metales presentan mayor tendencia a formar compuestos de bajo espín, por lo que disminuye la cantidad de electrones desapareados y por tanto su magnetismo. La interpretación teórica de los comportamientos observados es más compleja debido a que en estos casos el acoplamiento espín-órbita resulta significativamente más elevado. El mayor carácter difuso de los orbitales  $d$  en estos metales se espera que influya directamente en las interacciones magnéticas observadas [4].

### 3.2- Objetivos

El objetivo general es la obtención, caracterización y estudio de propiedades magnéticas de nuevos compuestos de coordinación polinucleares de metales de transición.

Para ello en esta tesis se trabaja con dos iones metálicos diferentes: *hierro(III)*, y *renio(IV)*. A su vez, se intentará la obtención de especies heterobimetálicas de *renio(IV)* y metales de transición *3d*.

#### 3.2.1- Hierro(III)

##### **Objetivo general**

El hierro(III) es un ión metálico de la primera serie de transición *d*, de configuración electrónica  $3d^5$  presenta un estado fundamental de  $S = 5/2$  para el ión libre. Su capacidad de formar compuestos polinucleares tanto en solución como al estado sólido, lo vuelven atractivo tanto desde el punto de vista magnético como estructural.

Se plantea la obtención de especies polinucleares con diversos ligandos. Se eligen en general compuestos orgánicos politópicos con la capacidad de coordinarse a más de un ión metálico a la vez. Se conoce la afinidad del hierro (III) por ligandos oxigenados por lo que la elección para este metal involucrará ligantes con al menos algún oxígeno como átomo donador, como por ejemplo ligandos con grupos carboxilato. Además de los ácidos benzoico y pivalico, se utiliza el ácido picolínico (ácido piridin-2-carboxílico, Hpic), el cual se muestra en la figura 3.2.1. Este brinda la posibilidad de coordinar al Fe por el N, y los oxígenos, permitiendo eventualmente la unión a más de un centro metálico a la vez. Es un ligando quelante, que puede formar anillos de 5 miembros al coordinar por el N y uno de los oxígenos [5-6].

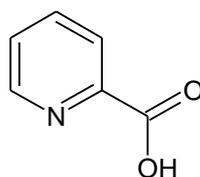
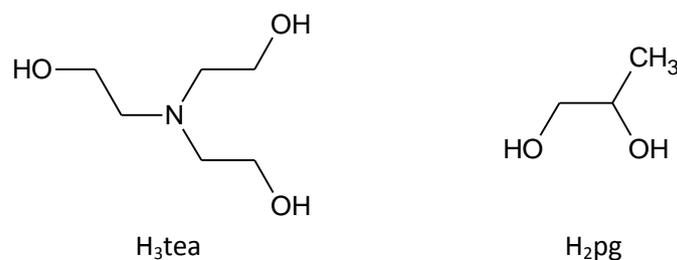


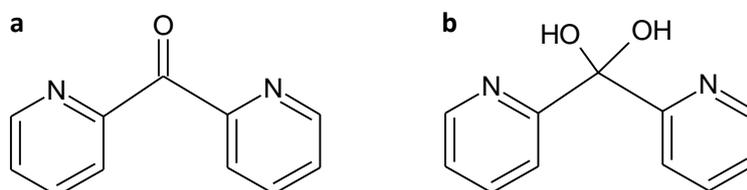
Figura 3.2. 1: Ácido picolínico (Hpic)

Se trabaja luego con el poliaminoalcohol trietanolamina ( $H_3tea$ ) y con el polialcohol propilenglicol (1,2-propanodiol,  $H_2pd$ ), que se muestran en la figura 3.2.2. Estos ligandos tienen la capacidad de coordinar por los oxígenos (y el nitrógeno en el caso de la  $H_3tea$ ) brindando muchísimas posibilidades diferentes a la hora de obtener compuestos polinucleares [7-9].



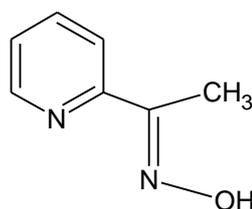
**Figura 3.2. 2:** Ligandos trietanolamina (H<sub>3</sub>tea) y propilenglicol (H<sub>2</sub>pg).

Se trabaja además con el ligando 2-dipiridilcetona, (dpk), que se muestra en la figura 3.2.3 (a). Este ligando puede dar reacciones de adición de agua y alcoholes. Cuando lo hace coordina mediante los grupos OH u OR de los *gem*-dioles formados. Se muestra en la figura 3.2.3 (b) el caso de adición de agua en la forma totalmente protonada. La formación de estos grupos junto con la capacidad de coordinación que presentan los dos nitrógenos de los anillos permite que coordine a más de un metal a la vez [10].



**Figura 3.2. 3:** Dipiridilcetona (dpk) **a**) y su forma *gem*-diol **b**).

Por último, se estudian ligandos de tipo oxima [11-12]. Se utiliza la oxima de la 2-metilpiridilcetona (Hmpko), la cual se muestra en la figura 3.2.4.



**Figura 3.2.4:** Oxima de la metilpiridilcetona (Hmpko)

**Objetivos específicos**

1. Obtención y caracterización estructural de compuestos de coordinación de Fe(III) con picolinato como ligando. Síntesis de compuestos mononucleares y polinucleares.
2. Obtención y caracterización estructural de compuestos de coordinación polinucleares de Fe(III) con los ligandos picolinato, benzoato y pivalato.
3. Obtención y caracterización estructural de compuestos de coordinación polinucleares de Fe(III) polialcoholes y poliaminoalcoholes.
4. Obtención y caracterización estructural de compuestos de coordinación polinucleares de Fe(III) con carboxilatos y dpk como ligandos.
5. Obtención y caracterización estructural de compuestos de coordinación polinucleares con Hmpko.
6. Estudio e interpretación de las propiedades magnéticas de los compuestos obtenidos.

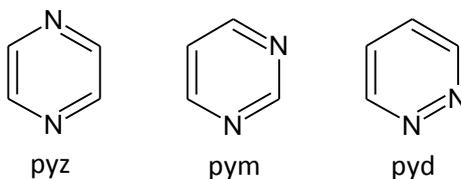
**3.2.2- Renio (IV)**

El renio (IV) es un ión metálico de la tercera serie de transición que exhibe una configuración electrónica  $5d^3$ . Presenta un gran desdoblamiento a campo cero a causa del acoplamiento espín órbita, típico de estos iones más pesados. Igualmente, la elección de este metal se basa también en razones históricas: el grupo de trabajo investiga en síntesis y estudio de propiedades magnéticas de compuestos de Re(IV) desde hace ya varios años [13-15], por lo que la experiencia previa permite trabajar con conocimiento de las condiciones favorables para la obtención de compuestos de coordinación de forma racional. A su vez, la experiencia en la interpretación de los estudios de propiedades magnéticas permite un análisis exhaustivo para este tipo de compuestos. Se propone la síntesis de compuestos de coordinación de Re(IV) con ligandos que den lugar a compuestos de coordinación que puedan actuar luego como ligandos complejos frente a otros iones metálicos, y obtener así compuestos polinucleares.

**Compuestos mononucleares de Re(IV)**

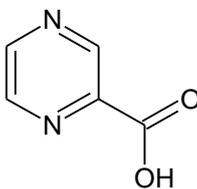
Para el renio (IV) se escogen ligandos que coordinen por nitrógeno, a pesar de su predilección por ligandos más duros que coordinen por oxígeno [16], ya que estos se encuentran comparativamente menos estudiados. Además estos ligandos deben presentar algún otro grupo factible de coordinar que pueda quedar libre, permitiendo luego la coordinación a otros metales.

Se eligen en una primera instancia las diazinas pirazina (pyz), pirimidina (pym) y piridazina (pyd), las cuales se muestran en la figura 3.3.5.

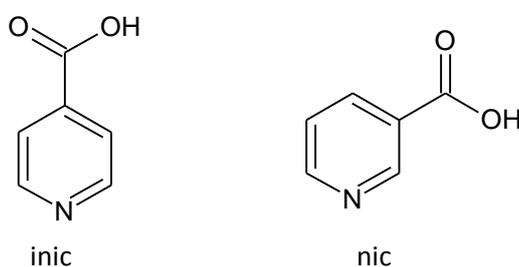


**Figura 3.3.5:** Diazinas pirazina (pyz), pirimidina (pym) y piridazina (pyd).

Luego se trabaja con el ácido 2-pirazincarboxílico (pyzCO<sub>2</sub>H), de la misma familia que los anteriores pero con un grupo carboxilato en posición 2, el cual se muestra en la figura 3.3.6. Se utilizan también los ácidos nicotínico (Hnic) e isonicotínico (Hinic), similares, pero derivados de la piridina, con solo un nitrógeno en el anillo aromático, que se muestran en la figura 3.2.7.



**Figura 3.2. 6:** Ácido 2-pirazincarboxílico (pyzCO<sub>2</sub>H)



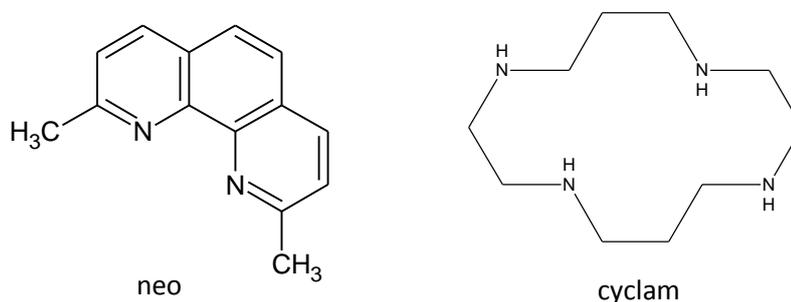
**Figura 3.2. 7:** Ácidos isonicotínico (Hinic) y nicotínico (Hnic)

Compuestos heterobimetálicos

Se intentará la obtención de especies heterobimetálicas con renio (IV) y metales de transición  $3d$  en estado de oxidación  $+2$ . Los metales elegidos son Mn(II), Fe(II), Co(II) y Ni(II). Ya existe experiencia en el grupo de trabajo en la síntesis de compuestos de este tipo [17-21]. Las propiedades magnéticas esperadas resultan interesantes, ya que aunque el acoplamiento entre los iones metálicos resulte antiferromagnético, los espines no se cancelan, dando lugar a acoplamientos ferrimagnéticos.

La estrategia es utilizar los compuestos mononucleares de Re(IV) inertes como ligandos complejos frente a los iones metálicos de transición  $3d$ . Como sales de metales de transición se utilizarán los percloratos  $M(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en todos los casos.

Se estudia la influencia de la presencia de ligandos bloqueantes como forma de regular la nuclearidad obtenida, así como la arquitectura. Se utilizará entonces con este fin los ligandos 2,9-dimetil-1,10 fenantrolina (neocuproína, neo) y 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano (cyclam) que se muestran en la figura 3.2.8.



**Figura 3.2. 8:** Neocuproína (neo) y 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano (cyclam).

**Objetivos específicos**

7. Obtención y caracterización estructural de los compuestos  $[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]^-$ ,  $[\text{ReCl}_5(\text{pym})]^-$  y  $[\text{ReCl}_5(\text{pyd})]^-$ .
8. Obtención y caracterización estructural del compuesto de coordinación  $[\text{ReCl}_5(\text{pyzCO}_2\text{H})]^-$ .
9. Obtención y caracterización estructural de los compuestos de coordinación  $[\text{ReCl}_5(\text{Hnic})]^-$  y  $[\text{ReCl}_5(\text{Hinic})]^-$ .

10. Obtención y caracterización estructural de compuestos dinucleares heterobimetálicos a partir de  $[\text{ReCl}_5(\text{pyzCO}_2\text{H})]^-$  y Mn(II), Fe(II), Co(II) y Ni(II), con neo como ligando bloqueante.
11. Obtención y caracterización estructural de compuestos trinucleares heterobimetálicos a partir de  $[\text{ReCl}_5(\text{pyzCO}_2\text{H})]^-$  y Mn(II), Fe(II), Co(II) y Ni(II).
12. Estudio e interpretación de las propiedades magnéticas de los compuestos obtenidos.

### 3.3- Estrategia

Las estrategias planteadas para cada metal son diferentes, ya que los objetivos perseguidos son distintos. Además, la química de cada uno de ellos es singular y condiciona la forma de trabajo.

#### 1- Hierro (III)

La síntesis consiste en la obtención de agregados de iones paramagnéticos unidos a través de átomos de oxígeno (puentes oxo, hidroxilo, alcoxilo, etc.) mediante las reacciones de solvólisis en solventes próticos (agua, metanol) o aún de hidrólisis en solvente apróticos con bajo contenido de agua (acetonitrilo, acetato de etilo, etc.) de modo que estos agregados quedan contenidos dentro de una “capa” de ligandos quelantes presentes en el medio. Las modificaciones a la parte orgánica permiten realizar variaciones tanto en el “core” inorgánico como en las interacciones entre los clusters a través del espacio [22].

Como fuente del metal se eligen en primera instancia sales simples, como  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . También se utilizan complejos polinucleares de baja nuclearidad ya conocidos, como los compuestos trinucleares con benzoato  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CPh})_6(\text{H}_2\text{O})_3](\text{O}_2\text{CPh})$  y pivalato  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}$ . Estos últimos además de aportar el hierro, introducen ligandos carboxilato al medio de reacción.

Para cada sistema Fe(III)-ligando, se estudian los efectos de cambios en las condiciones experimentales, como ser relación metal:ligando, tipo de sal metálica, grado de protonación del ligando, disolvente, influencia de ligandos auxiliares, etc., de modo de realizar una exploración sistemática que conduzca a la obtención de nuevas especies.

## 2- Renio(IV)

### Compuestos mononucleares

Para los compuestos mononucleares de renio (IV) la estrategia de síntesis planteada es de sustitución de los ligandos en el complejo  $[\text{ReCl}_6]^{2-}$  [15-16]. Debido a la inercia a la sustitución que presenta el Re(IV) [23] deberán utilizarse temperaturas altas en algunos casos, de forma de obtener los compuestos deseados y se trabaja en ausencia de agua. Los disolventes utilizados serán apróticos (acetona, *N,N*-dimetilformamida, acetonitrilo, acetato de etilo, etc.). Se utilizarán otros disolventes para recrystalizar los productos obtenidos, los cuales serán diversos, como agua, metanol, etanol, acetonitrilo, isopropanol, etc.

### Compuestos heterobimetálicos

La estrategia planteada es convencional dentro de la química de coordinación, en lo que refiere a la síntesis de compuestos polinucleares. Se utilizan como bloques de construcción la especie  $[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]^-$  y  $[\text{ReCl}_5(\text{pyzCO}_2\text{H})]^-$  para reaccionar frente a los percloratos de los metales de transición *3d* Mn(II), Fe(II), Co(II) y Ni(II). Esto permite un diseño racional, pudiéndose tener idea a priori de lo que se va a obtener en cada caso. La estrategia utilizada entonces será la mezcla directa de las especies reaccionantes en disolución, y la obtención por precipitación directa de los compuestos polinucleares heterobimetálicos buscados.

### **Caracterización**

En cuanto a la caracterización estructural de los compuestos de coordinación obtenidos, todos los productos se caracterizan inicialmente por sus espectros FTIR y por análisis elemental de elementos livianos (C, H, N). Asimismo, eventualmente se realizan estudios de espectrometría de masas ESI-MS. La obtención de cristales adecuados para difracción de rayos X es un requisito necesario para la elucidación estructural, por lo que se busca en todos los casos la obtención de monocristales.

Se realizan estudios de voltamperometría cíclica para los compuestos polinucleares de hierro(III) con los que pueden prepararse disoluciones relativamente estables y para la mayoría de los compuestos mononucleares de renio(IV).

La caracterización desde el punto de vista del comportamiento magnético de los nuevos compuestos se realiza primeramente estudiando la variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura entre 2K y temperatura ambiente. De esta manera se puede determinar el valor límite de momento magnético a bajas temperaturas, a partir del cual puede obtenerse información sobre el espín del estado fundamental y sobre la naturaleza de las interacciones de espín (antiferromagnéticas, ferromagnéticas o ferrimagnéticas en el caso de moléculas de valencia mixta o heterometálicas). Se estudian además las curvas de magnetización a las temperaturas más bajas posibles.

Finalmente, se trata de interpretar estos resultados a la luz de la información estructural que se disponga de la molécula en estudio y establecer comparaciones con situaciones similares reportadas en la bibliografía, para poder avanzar en el análisis y la comprensión teórica de los fenómenos observados.

*Referencias*

- [1] P. W. Anderson, *Phys. Rev.*, vol. 79, p. 350, 1950.
- [2] P. J. Hay, J. C. Thibeault y R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 97, p. 4884, 1975.
- [3] C. J. O'Connor, "Magnetochemistry - Advances in theory and experimentation," *Prog. Inorg. Chem*, vol. 29, p. 203, 1982.
- [4] R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Berlín, Alemania: Springer- Verlag, 1986.
- [5] M. W. Wemple, D. A. K. Coggin, J. B. Vincent, J. K. Mc. Cusker, W. E. Strib, J. Huffman, D. N. Hendrickson y G. Christou, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, p. 719, 1998.
- [6] S. L. Jain, O. Bhattacharyya, H. L. Milton, A. M. Z. Slawin y J. D. Woolins, *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 7, p. 423, 2004.
- [7] M. Murugesu, K. A. Abboud y G. Christou, *Dalton Trans.* , p. 4552, 2003.
- [8] P. King, T. C. Stamatatos, K. A. Abboud y G. Christou, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 45, p. 7379, 2006.
- [9] T. C. Stamatatos, A. G. Christou, C. M. Jones, B. J. O'Callaghan, K. A. Abboud, T. A. O'Brien y G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, p. 9840, 2007.
- [10] A. K. Boudalis, F. Dahan, A. Bousseksou, J. P. Tuchagues y S. P. Perlepes, *Dalton Trans.*, p. 3411, 2003.
- [11] I. A. Gass, C. J. Milios, A. Collins, F. J. White, L. Budd, S. Parsons, M. Murrie, S. P. Perlepes y E. K. Brechin, *Dalton Trans.* , p. 2043, 2008.
- [12] T. C. Stamatatos, A. K. Boudalis, Y. Sanakis y C. P. Raptopoulou, *Inorg. Chem.* , vol. 45, p. 7372, 2006.
- [13] R. Chiozzone, R. González, C. Kremer, M. F. Cerdá, D. Armentano, G. De Munno, J. Martínez-Lillo y J. Faus, *Dalton Trans.*, p. 653, 2007.
- [14] R. González, F. Romero, D. Luneau, D. Armentano, G. De Munno, C. Kremer, F. Lloret, M. Julve y J. Faus, *Inorganica Chimica Acta*, vol. 358 , p. 3995, 2005.
- [15] R. Chiozzone, A. Cuevas, R. González, C. Kremer, D. Armentano, G. De Munno y J. Faus, *Inorg. Chim. Acta*, vol. 359, p. 2194, 2006.
- [16] L. Arizaga, R. González, R. Chiozzone, C. Kremer, M. F. Cerdá, D. Armentano, G. De Munno, F. Lloret y J. Faus, *Polyhedron*, vol. 27, p. 552, 2008.

- [17] R. Chiozzone, R. González, C. Kremer, G. De Munno, D. Armentano, J. Cano, F. Lloret, M. Julve y J. Faus, *Inorg. Chem.*, vol. 40, p. 4242, 2001.
- [18] R. Chiozzone, R. González, C. Kremer, G. De Munno, J. Cano, F. Lloret, M. Julve y J. Faus, *Inorg. Chem.*, vol. 38, p. 4745, 1999.
- [19] R. Chiozzone, R. González, C. Kremer, G. De Munno, D. Armentano, F. Lloret, M. Julve y J. Faus, *Inorg. Chem.*, vol. 42, p. 1064, 2003.
- [20] A. Cuevas, R. Chiozzone, C. Kremer, L. Suescun, A. Mombro, D. Armentano, G. De Munno, F. Lloret, J. Cano y J. Faus, *Inorg. Chem.*, vol. 43, p. 7823, 2004.
- [21] J. Martínez-Lillo, D. Armentano, N. Marino, L. Arizaga, R. Chiozzone, R. González, C. Kremer, J. Cano y J. Faus, *Dalton Trans.*, p. 4585, 2008.
- [22] W. Schmitt, M. Murugesu, J. C. Goodwin, J. P. Hill, A. Mandel, R. Bhalla, C. E. Anson, S. L. Heath y A. K. Powell, *Polyhedron*, vol. 20, p. 1687, 2001.
- [23] F. A. Cotton y G. Wilkinson, *Química Inorgánica Avanzada*, Mexico D. F., Mexico: Limusa, 1990.



# Parte 1

---

## HIERRO

*“Así como el hierro se oxida por falta de uso,  
también la inactividad destruye el intelecto.”*

Leonardo Da Vinci

# CAPÍTULO IV

## La Química del hierro

---

#### 4.1- Historia

El hierro forma parte del grupo 8 del sistema periódico, junto con el rutenio y el osmio. El nombre hierro proviene del latín ferrum, de allí su símbolo Fe. Es un metal blanco y brillante en estado puro.

Se conocen cuentas de hierro de alrededor del año 4000 A. C., seguramente provenientes de origen meteórico, y muestras un poco más recientes producidas mediante la reducción de las menas de hierro con carbón, sin llegar a ser fundidas, ya que no se lograba alcanzar las altas temperaturas necesarias sin el uso de fuelles. El material esponjoso obtenido por métodos de reducción a bajas temperaturas se moldeaba entonces mediante martilleo prolongado.

Al parecer el hierro fue fundido por primera vez por los Hititas, en el Asia Menor, en algún momento del tercer milenio A. C. pero el proceso se mantuvo en secreto hasta la caída del imperio hitita, alrededor de 1200 A. C. donde el conocimiento se esparció. Este momento se toma como comienzo de la *Era del hierro*.

En tiempos más recientes, la introducción del carbón de coque como reductor produce un efecto de largo alcance en la producción de acero, siendo uno de los principales factores en el inicio de la revolución industrial.

Biológicamente el hierro juega un papel crucial en el transporte y almacenamiento de oxígeno, así como en el transporte de electrones. Salvo por algunas excepciones en el dominio bacteria, se puede decir que la vida no sería posible sin el hierro [1].

#### 4.2- Abundancia y menas

Los núcleos de hierro son especialmente estables, dándole a este metal una abundancia cósmica comparativamente alta. Es el constituyente principal del núcleo terrestre (de radio aproximado de 3500 km), así como el mayor componente de la *siderita* proveniente de los meteoritos. Alrededor del 0,5 % del suelo lunar es hierro metálico (de profundidad aproximada 10 m) por lo que se estima que la superficie lunar posee toneladas de este metal. La abundancia del hierro en las rocas de la corteza terrestre es de 6,2 % (62.000 ppm), lo que lo vuelve el cuarto elemento más abundante, luego del oxígeno, el silicio y el aluminio, y por lo tanto el segundo metal más abundante.

Se encuentra ampliamente distribuido como óxidos y carbonatos, entre los que encontramos la *hematita* ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), la *magnetita* ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), la *limonita* ( $\sim 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) y la *siderita* ( $\text{FeCO}_3$ ). La *pirita* ( $\text{FeS}_2$ ) también es un mineral común, pero no se utiliza como fuente de hierro por la dificultad de eliminar el sulfuro. La distribución del hierro en la tierra se ve influenciada por el clima, ya que se produce lixiviación de los depósitos de sulfuros y silicatos como  $\text{FeSO}_4$  y  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$  respectivamente. En solución, estos se oxidan fácilmente y en medio moderadamente alcalino se produce la precipitación de los óxidos de Fe(III) [1].

Se puede preparar hierro puro a pequeña escala por reducción del óxido o el hidróxido con hidrógeno, o calentando hierro en presencia de monóxido de carbono a presión, para formar  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ , el cual descompone a  $250^\circ\text{C}$  para dar hierro pulverizado. La mayoría de los usos del hierro implican la obtención de una enorme variedad de aceros [1]. La producción mundial anual de acero es actualmente mayor a 1250 millones de toneladas [2].

### 4.3- Reactividad química

En la tabla 4.3.1 se enumeran las principales características de este metal.

Propiedades	Fe
número atómico	26
número de isótopos naturales	4
peso atómico	55,845 (2)
configuración electrónica	$[\text{Ar}]3d^6 4s^2$
electronegatividad (Pauling)	1,8
radio metálico (pm)	126
radio iónico efectivo, hexacoordinado (pm)	
III	55 (bajo espín), 64,5 (alto espín)
II	61 (bajo espín), 78 (alto espín)
punto de fusión ( $^\circ\text{C}$ )	1535
punto de ebullición ( $^\circ\text{C}$ )	2750
$\Delta H_{\text{fusión}}$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	13,8
$\Delta H_{\text{vaporización}}$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	340 ( $\pm 13$ )
$\Delta H_f$ (gas monoatómico) ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	398 ( $\pm 17$ )
densidad ( $20^\circ\text{C}$ ) ( $\text{g cm}^{-3}$ )	7,874
resistividad eléctrica ( $20^\circ\text{C}$ ) ( $\mu\text{ohm cm}$ )	9,71

Tabla 4.3. 1: Principales propiedades del hierro.

El hierro es el metal más reactivo de la tríada, resulta pirofórico si es finamente dividido, y se disuelve rápidamente en ácidos diluidos para dar sales de Fe(II). Sin embargo, se pasiva en presencia de ácidos concentrados como nítrico y crómico, por la formación de óxidos impermeables que protegen al metal de reacciones posteriores, pero que pueden removerse fácilmente por acción de ácidos como el clorhídrico. Además, reacciona fácilmente con la mayoría de los no metales.

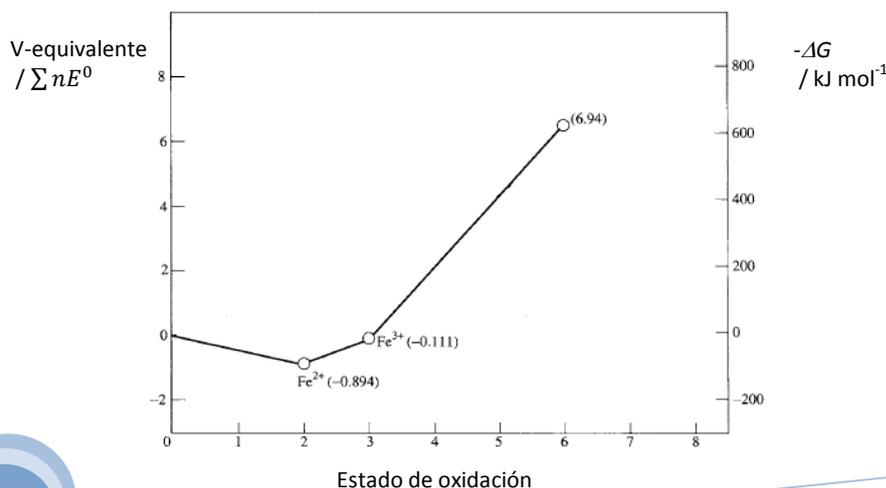


Gráfico 4.3.1: Diagrama de Frost para el Fe en solución acuosa en medio ácido, extraído de [1].

Al moverse a través de la primera serie de transición, el hierro es el primer elemento que falla en obtener el estado de oxidación más alto posible para su grupo (+8). El estado de oxidación más alto conocido hasta ahora para el Fe es el +6, en el  $[\text{FeO}_4]^{2-}$  que resulta fácilmente reducido, siendo los estados de oxidación más comunes para el hierro +2 y +3. Presenta en dichos estados de oxidación una extensa química catiónica en solución acuosa. Se muestra en el gráfico 4.3.1 el diagrama de Frost para el hierro en solución acuosa, en medio ácido.

#### 4.4- Compuestos binarios de hierro

##### Óxidos

El hierro forma fácilmente óxidos al reaccionar con el oxígeno. Los principales óxidos de hierro resultan ser compuestos no estequiométricos, estos se indican en la tabla 4.4.1.

Estado de oxidación	+3	+2
Óxido de hierro	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ "FeO"

Tabla 4.4. 1: Óxidos de hierro.

Puede obtenerse FeO como una fase metaestable, pero por encima de 575 °C es inestable frente a la desproporcionación, para dar Fe y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Tiene estructura tipo NaCl pero deficiente de Fe, con un rango homogéneo entre  $\text{Fe}_{0,84}\text{O}$  y  $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$ .

El tratamiento de soluciones acuosas de Fe(II) con álcalis en ausencia de aire produce un precipitado floculento de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , de carácter básico, el cual reacciona con ácidos no oxidantes para dar sales de Fe(II). Este sólido, descompone gradualmente para dar  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , y en presencia de oxígeno se oscurece rápidamente y eventualmente forma un óxido hidratado de Fe(III) de color marrón rojizo. El  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  es una mezcla de Fe(II)/Fe(III) que puede obtenerse de la oxidación de FeO o calentando  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a 1400 °C. Presenta estructura de espinela inversa,  $\text{M}^{\text{II}}\text{M}_2^{\text{III}}\text{O}_4$ . El  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  se encuentra en la naturaleza como *magnetita* o *pedra imán*. Es un mineral negro, fuertemente ferrimagnético, insoluble en agua y en ácidos. Sus propiedades eléctricas no son simples, pero pueden explicarse si se consideran transferencias electrónicas entre Fe(II) y Fe(III). El  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  es conocido en distintas variantes, donde las más importantes son las formas  $\alpha$ - y  $\gamma$ -. Cuando una solución acuosa de Fe(III) es tratada con álcali, precipita una masa gelatinosa marrón rojiza, mezcla de óxidos hidratados. No se conoce su estructura pues el sólido es amorfo, su fórmula mínima promedio corresponde a  $\text{FeO}(\text{OH})$ . Al calentar este sólido a 200 °C se obtiene  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , de color rojo amarronado, con estructura de tipo corindón, que se conoce con el nombre de *hematita*. La misma se utiliza como fuente del metal, y además como pigmento en la preparación de granates y otras ferritas, y como agente abrasivo. El  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  es metaestable y se obtiene de la oxidación del  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Es el material magnético más ampliamente utilizado en las cintas de grabación magnética. Los óxidos FeO,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se interconvierten unos en otros, a causa de su similitud estructural, ya que los tres poseen redes cúbicas compactas de oxígenos.

### Sulfuros

Los sulfuros son menos en número y favorecen estados de oxidación más bajos. El hierro forma tres sulfuros diferentes. El FeS es un sólido gris no estequiométrico, que se obtiene por reacción directa de los elementos o por reacción de soluciones de Fe(II) con sulfuros de metales alcalinos. Se oxida rápidamente al aire y reacciona con soluciones acuosas ácidas disolviéndose y liberando H<sub>2</sub>S. Puede prepararse FeS<sub>2</sub> calentando Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en H<sub>2</sub>S y es comúnmente encontrado como el mineral pirita, de color amarillo. Este mineral no contiene Fe(IV), sino que está compuesto por Fe(II) y aniones S<sub>2</sub><sup>2-</sup> en un arreglo de tipo NaCl distorsionado. Su diamagnetismo indica la presencia de Fe(II) de bajo espín (*d*<sup>6</sup>). Es muy poco reactivo salvo al ser calentado, donde en presencia de oxígeno reacciona para dar Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SO<sub>2</sub> y a vacío descompone para dar FeS y S. Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub> es un sólido negro inestable que se obtiene al hacer reaccionar soluciones acuosas de Fe(III) con S<sup>2-</sup>. En presencia de aire húmedo, se oxida para dar Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y S.

### Halogenuros

Pueden obtenerse por combinación directa todos los halogenuros anhidros de hierro en estados de oxidación +2 y +3 excepto el ioduro de hierro(III), ya que si se toma en cuenta la capacidad oxidante del hierro y la capacidad reductora del ioduro, se llega a la conclusión de que el producto no será termodinámicamente estable. Sin embargo, puede obtenerse partiendo de Fe(CO)<sub>5</sub> e I<sub>2</sub> en hexano en presencia de luz UV. Los demás halogenuros anhidros FeX<sub>3</sub> pueden prepararse calentando los elementos. Se muestran los halogenuros de hierro(II) y (III) conocidos en la tabla 4.4.2. Los sólidos cristalinos contienen a los cationes Fe(III) rodeados por 6 haluros dispuestos en forma de octaedro y descomponen a FeX<sub>2</sub> y ½ X<sub>2</sub> si se calientan a vacío. El FeCl<sub>3</sub> sublima por encima de 300 °C, detectándose en fase vapor la especie dimérica Fe<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>, compuesta por dos tetraedros que comparten una arista. FeF<sub>3</sub> es escasamente soluble en agua, y cristaliza como tetrahidrato. FeCl<sub>3</sub> y FeBr<sub>3</sub> cristalizan como hexahidratos. De los dihalogenuros anhidros el ioduro se prepara fácilmente a partir de los elementos. Igualmente, la forma más fácil de obtenerlos es pasando HX sobre hierro caliente. Todos se disuelven en agua y forman hidratos cristalinos que pueden obtenerse alternativamente disolviendo el metal en una solución acuosa ácida [1, 3].

Estado de oxidación	Fluoruros	Cloruros	Bromuros	Ioduros
+3	FeF <sub>3</sub>	FeCl <sub>3</sub>	FeBr <sub>3</sub>	FeI <sub>3</sub>
color	verde pálido	marrón oscuro	rojo amarronado	negro
+2	FeF <sub>2</sub>	FeCl <sub>2</sub>	FeBr <sub>2</sub>	FeI <sub>2</sub>
color	blanco	amarillo pálido	amarillo verdoso	gris

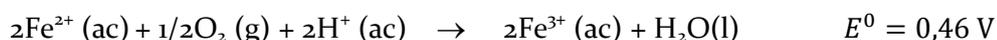
Tabla 4.4. 2: Halogenuros de hierro conocidos.

## 4.5- Química en solución acuosa y compuestos de coordinación

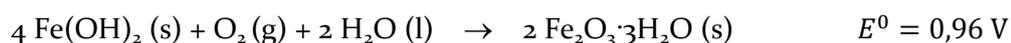
**Hierro(II),  $d^6$** *Química en solución acuosa*

El hierro(II) forma sales prácticamente con cualquier anión estable, en general cristalinas, de color verde. Entre ellas, la sal de Mohr es una importante sal doble  $(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4) \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , muy estable a la oxidación al aire así como a la pérdida de agua. Muchos otros compuestos ferrosos son más o menos susceptibles a la oxidación superficial y también a la pérdida de agua de cristalización, como ocurre con el  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  que eflorace lentamente al ser almacenado. El carbonato, el hidróxido y el sulfuro de hierro(II) pueden precipitarse de soluciones acuosas de sales ferrosas. Tanto el carbonato como el hidróxido son blancos, pero se oscurecen al aire debido a la oxidación. El sulfuro presenta también una oxidación lenta.

Las soluciones acuosas de Fe(II) en ausencia de otros agentes complejantes, contienen la especie  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  de color azul verdoso pálido. El potencial de reducción del par  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  es 0,771 v, por lo que el oxígeno en solución ácida puede convertir el ión ferroso en férrico:



En solución básica, se forma la especie  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  sólida y el proceso de oxidación resulta todavía más favorable.



El hidróxido ferroso se oscurece casi inmediatamente cuando precipita en presencia de aire y se convierte finalmente en  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Las soluciones neutras y ácidas del ión ferroso se oxidan menos rápidamente con el aumento de la acidez (a pesar de que el potencial de oxidación se hace más positivo). Esto se debe a que el Fe(III) está realmente presente en la forma de hidroxocomplejo, salvo en soluciones extremadamente ácidas, sumado a razones de tipo cinético.

*Compuestos de coordinación*

El hierro(II) forma algunos compuestos de coordinación, la mayoría de ellos octaédricos. Los complejos ferrosos se pueden normalmente oxidar a complejos férricos. Los ligandos influyen sobre la estabilidad relativa de los estados de oxidación. Muchos compuestos ferrosos absorben amoníaco, sin embargo los aminocomplejos son inestables en agua. Se conoce la existencia de muchos complejos estables en solución acuosa con ligandos quelantes de tipo amina, por ejemplo, la etilendiamina, que forma la serie completa desde el monosustituido al trisustituido. Con ligandos con nitrógenos de tipo imina el Fe(II) forma complejos estables de bajo espín, diamagnéticos, de estructura octaédrica. También forma complejos con dicetonas. El compuesto de  $[\text{Fe}(\text{acac})_2]$  (acac = acetilacetato) es un polímero en solución y un tetrámero en estado sólido. El ión hexacianoferrato(II), conocido como ferrocianuro, es un complejo muy estable y

conocido. Se puede precipitar el ácido libre,  $H_4[Fe(CN)_6]$  como un compuesto de adición de éter, el cual al disolverse en agua es un fuerte ácido tetraprótico.

Se conocen pocos compuestos de coordinación tetraédricos de Fe(II). Entre ellos se encuentran las sales de  $FeX_4^{2-}$  (X = halógeno) con cationes grandes, de los cuales el  $FeCl_4^{2-}$  es el mejor caracterizado. También se conocen unos pocos complejos  $FeL_4^{2+}$  donde L es por ejemplo  $(Ph)_3PO$  o  $(Me_2N)_3PO$  y algunos casos donde el átomo donador es el azufre  $Fe[SP(Me_2)NP(Me_2)S]_2$ , los cuales tiene interés como modelos de la rubredoxina.

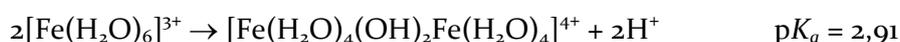
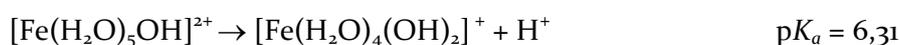
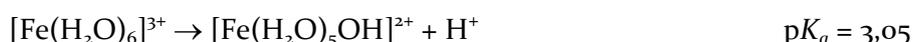
El hierro(II) forma complejos pentacoordinados con ligandos de tipo trípode. Sus estructuras se pueden considerar de tipo bipiramidal trigonal, en algunos casos bastante distorsionada. El número de electrones no compartidos varía de 0 a 4 dependiendo de la nucleofilia y electronegatividad de los átomos donadores; en ciertos casos se observan fenómenos de equilibrio de entrecruzamiento de espín.

### Hierro(III), $d^5$

#### *Química en solución acuosa*

El hierro(III) se encuentra en sales de la mayoría de los aniones, excepto con aquellos con los que resulta incompatible debido a su carácter reductor. Se observan hidratos desde color rosa pálido hasta casi blancos, los más comunes:  $Fe(ClO_4)_3 \cdot 10 H_2O$ ,  $Fe(NO_3)_3 \cdot (6 \text{ ó } 9)H_2O$  y  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 10H_2O$ .

El Fe(III) en solución acuosa presenta una marcada tendencia a hidrolizarse y/o formar complejos. La hidrólisis está controlada en las etapas iniciales por las siguientes constantes de equilibrio, de las que se muestra el  $pK_a$ :



En el dímero los hierros se encuentran unidos mediante dos puentes Fe-O-Fe. Este tipo de compuestos con puentes hidroxilo resultan de gran importancia, y se profundizará acerca de su química en secciones posteriores. Aún para valores de pH de 2 o 3 el grado de hidrólisis es muy grande, por lo que para tener soluciones que contengan Fe(III) principalmente en la forma hexaacuohierro(III) de color púrpura pálido, el pH debe estar cercano a cero. Cuando el pH aumenta por encima de 2 o 3, se obtienen especies más altamente condensadas que la dinuclear, alcanzándose lentamente el equilibrio entre ellas. Se forman rápidamente geles coloidales y finalmente precipita el óxido férrico hidratado como una masa gelatinosa de color marrón rojizo. En soluciones básicas los equilibrios se alcanzan muy lentamente y los precipitados son a menudo sales básicas como  $Fe(OH)_{2,7}Cl_{0,3}$  o  $Fe(OH)_2NO_3$ . No se tiene evidencia de un hidróxido

estequiométrico  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  y en ausencia de cualquier otro anión aparte del  $\text{OH}^-$  se puede considerar que los precipitados son de  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , aunque a veces uno de los componentes podría ser  $\text{FeO}(\text{OH})$ .

Las especies hidroxiladas como  $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ , son amarillas debido a bandas de transferencia de carga en la región del ultravioleta, cuyos límites llegan hasta la región visible. Así, las soluciones acuosas de sales férricas aún con aniones no complejantes son amarillas a menos que sean fuertemente concentradas. El óxido hidratado de Fe(III) es muy soluble en ácidos así como en bases fuertes.

El ión férrico en solución acuosa se reduce con bastante facilidad por muchos agentes reductores, tales como el  $\text{I}^-$ . Oxida también al ión  $\text{S}^{2-}$ , por lo que el precipitado que se produce por adición de  $\text{H}_2\text{S}$  o un sulfuro a soluciones de Fe(III) cambia rápidamente a una mezcla de  $\text{FeS}$  y azufre coloidal. La adición de carbonato o bicarbonato a una solución de Fe(III) precipita el óxido hidratado.

#### *Compuestos de coordinación mononucleares*

La mayoría de los complejos de hierro(III) son octaédricos, pero también son importantes los tetraédricos y los piramidales cuadrados.

El ión hexaacuohierro(III), como se mencionó, existe en soluciones muy fuertemente ácidas de sales férricas, en varios alumbres  $\text{M}^+\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  y posiblemente también en las sales cristalinas altamente hidratadas.

La afinidad del Fe(III) por los ligandos amina es muy baja. No existe ningún complejo simple de amina en solución acuosa y la adición de amoníaco acuoso precipita el óxido hidratado. El ácido etilendiaminotetracético (edta) forma con Fe(III) complejos de estequiometría definida. Además aquellas aminas como la 2,2'-bipiridina (bpy) y 1,10-fenantrolina (phen) producen campos de ligandos suficientemente fuertes como para producir apareamiento de los espines. Las mismas forman con el ion férrico complejos bastante estables que pueden aislarse en forma cristalina. La phen ligada al Fe(III) da lugar a transiciones de espín al aumentar la sustitución, por lo que el apareamiento de los espines depende en este caso de cuantas phen estén coordinadas.

El Fe(III) presenta gran afinidad por ligandos que coordinen por el oxígeno como los fosfatos, polifosfatos, y polioles como el glicerol y los azúcares. Con oxalato (ox) forma el complejo  $[\text{Fe}(\text{ox})_3]^{3-}$  y con las  $\beta$ -dicetonas (dice) compuestos neutros de tipo  $[\text{Fe}(\text{dice})_3]$ .

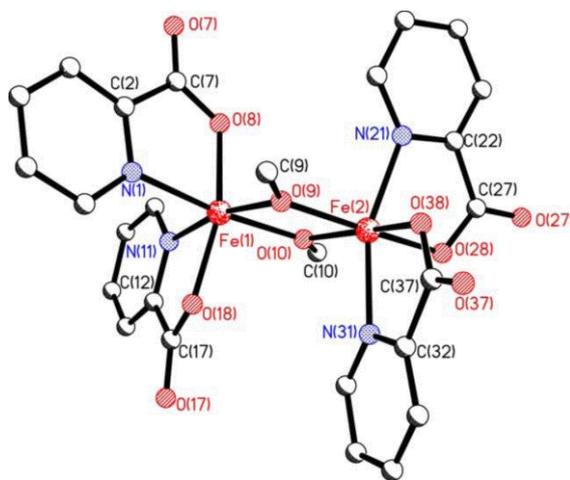
El ión férrico forma complejos con iones halogenuro y  $\text{SCN}^-$ . Presenta alta afinidad por el fluoruro. En HCl concentrado forma el complejo tetraédrico  $[\text{FeCl}_4]^-$ . El  $[\text{FeBr}_4]^-$  es menos común pero está bien caracterizado. Al parecer no existe la especie  $[\text{FeF}_4]^-$  ya que en especies aisladas como el  $\text{CsFeCl}_4$  se han detectado grupos  $\text{FeF}_6$  octaédricos que comparten iones  $\text{F}^-$ . Los compuestos con  $\text{SCN}^-$  son de color rojo intenso, lo que sirve como prueba cualitativa y cuantitativa para detectar presencia de Fe(III). Éste, forma complejos hexacoordinados con ligandos que contienen azufre como átomo donador, tales como  $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ . Con el ión cianuro se conocen las sales del ión

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  y el ácido libre. Este ión es de toxicidad extrema en contraste con el  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  ya que se disocia por razones cinéticas y reacciona rápidamente.

#### Compuestos de coordinación polinucleares

El Fe(III) presenta tendencia a formar complejos de distinta nuclearidad con oxígeno como ligando puente (oxo, hidroxilo, metoxo, etc.). Esta rama de la química del hierro ha cobrado importancia en los últimos 20 años, debido fundamentalmente a dos aspectos: su posible relevancia en la comprensión de la bioquímica del hierro, y la capacidad de muchas especies polinucleares de comportarse como imanes unimoleculares o SMMs, campo que está hoy en día en pleno desarrollo.

Los sistemas binucleares son de dos tipos, los de doble puente, que pueden describirse como dos octaedros que comparten una arista, como el compuesto  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$  mencionado anteriormente, y los que tienen un puente lineal o casi lineal. En la figura 4.5.1 se muestra un esquema de la estructura de  $[\text{Fe}_2(\mu_2\text{-OMe})_2(\text{pic})_4]$  (Hpic = ácido 2-picolínico), compuesto que exhibe dos puentes  $\text{MeO}^-$  uniendo a los dos Fe(III) [4]. En este tipo de compuestos existe un acoplamiento atiferromagnético entre los átomos de hierro, relativamente débil. Se puede modelar las propiedades magnéticas en función de la interacción de dos iones  $d^5$  de alto espín. Dicha interacción se describe mediante un parámetro de intercambio  $J$  que puede tomar valores entre 0 a  $-15 \text{ cm}^{-1}$ .

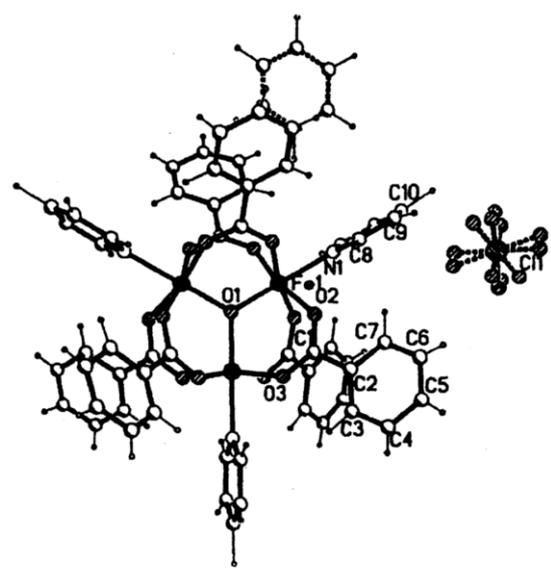


**Figura 4.5. 1:** Diagrama ORTEP para  $[\text{Fe}_2(\mu_2\text{-OMe})_2(\text{pic})_4]$ , Fe rojo, O rosado, N azul, C blanco, los H se omiten por claridad. Extraído de [4].

Las especies lineales  $\mu\text{-O}$  muestran un acoplamiento considerablemente más fuerte y sus momentos magnéticos también se aproximan a cero al acercarse a  $T = 0 \text{ K}$ . A temperaturas altas tienden asintóticamente a un límite de  $1,9 \mu\text{B}$  por átomo de Fe. Tienen unidades Fe-O-Fe casi lineales (ángulo  $\geq 165^\circ$ ) con fuertes enlaces Fe-O. Todos estos hechos parecen indicar que existe un fuerte enlace  $\pi$  a través del puente. Igualmente, la mejor manera de describir estas estructuras es por un acoplamiento fuertemente antiferromagnético ( $J \approx -100 \text{ cm}^{-1}$ ) de dos iones Fe(III)  $d^5$  de alto espín. Entre los complejos representativos de este grupo se encuentran  $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{Hedta})_2]^{2-}$ ,

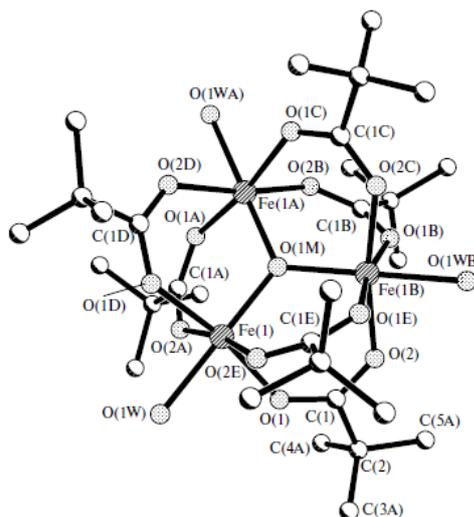
$[\text{Fe}_2\text{O}(\text{edta})_2]^{4-}$ , donde los átomos de Fe están hexacoordinados y  $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{L})_2]$  con L = tetrafenilporfirina, donde el Fe se encuentra pentacoordinado.

El Fe(III) forma carboxilatos básicos, basados en el ión  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_6(\text{L})_3]^+$ , en los que L generalmente es agua, pero puede ser otro ligando neutro, como por ejemplo piridina (py). Estos compuestos que fueron originalmente reportados por Weinland en 1909, presentan una estructura característica con un oxígeno puente de tipo  $\mu_3$  que une a los tres iones Fe(III). Existen en todos los casos moderadas interacciones antiferromagnéticas ( $J \cong -30 \text{ cm}^{-1}$ ), pero hay razones teóricas que indican que las tres posibles interacciones Fe-Fe no pueden ser equivalentes, lo que resulta difícil de relacionar con estructuras simétricas [3, 5-6]. Dentro de lo que podemos llamar compuestos triangulares trinucleares, el Fe(III) presenta una gran variedad, siempre con la misma estructura base. Se conocen compuestos con acetato [7], formiato [8], benzoato [9], propionato [10], pivalato [11], ftalato [12], entre otros. Se muestra en la figura 4.5.2 la estructura del compuesto  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CPh})_6(\text{py})_3]\text{ClO}_4 \cdot \text{py}$ , con R = benzoato [13], y en la figura 4.5.3 el trinuclear  $\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$  con R = pivalato [14].



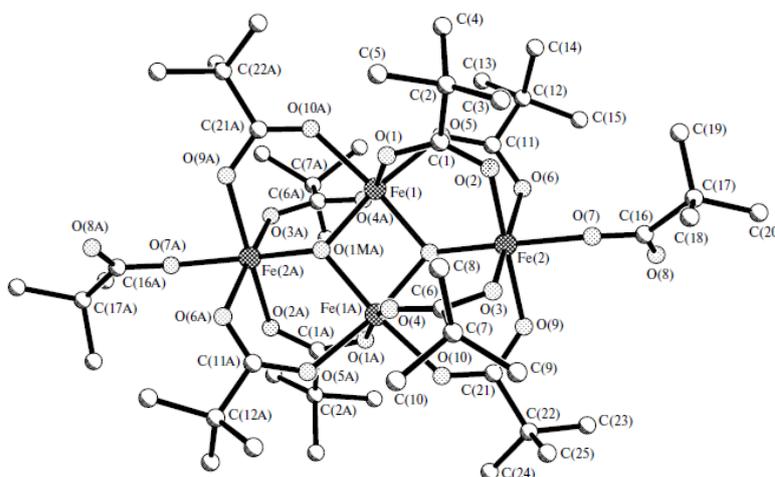
**Figura 4.5. 2:** Diagrama ORTEP para el compuesto triangular de Fe(III)  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CPh})_6(\text{py})_3]\text{ClO}_4 \cdot \text{py}$ , extraído de [13].

**Figura 4.5. 3:** Diagrama ORTEP para el compuesto triangular de Fe(III)  $\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$  [14]

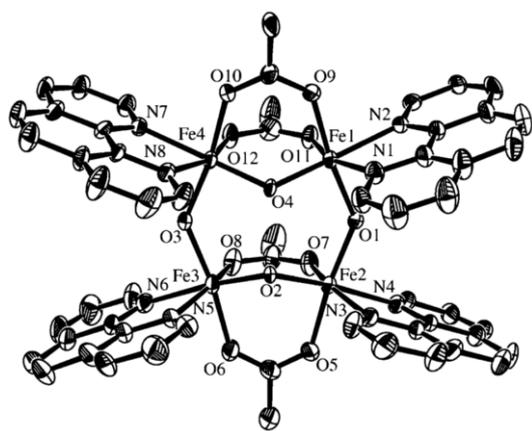


Se han reportado compuestos de Fe de mayor nuclearidad, generalmente en presencia de ligandos oxigenados. Existe actualmente un afán en obtener compuestos de nuclearidades cada vez mayores. En las últimas dos décadas se registran numerosos esfuerzos por aumentar la nuclearidad y obtener así clusters de espín con propiedades magnéticas interesantes. Se ha ido variando los ligandos utilizados, desde los clásicos carboxilatos y alcoholes, a ligandos polialcohol, poliaminoalcohol, bases de Schiff, iminas, oximas, azida, macrociclos, etc., con el objetivo de obtener arquitecturas y topologías diferentes, en un intento por modular o simplemente variar las propiedades magnéticas de este tipo de materiales.

Se conocen numerosos compuestos tetranucleares, bastante comunes para el hierro(III), dentro de los cuales se encuentran  $[\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CR})_7(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)]^-$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ ;  $\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2 =$  dihidrobis(1-pirazolil)borato) [15],  $[\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{BICOH})_2(\text{BICO})_2(\text{O}_2\text{CPh})_4]\text{Cl}_2$  ( $\text{BICO} =$  bis(*N*-metilimidazol-2-il)carbinol) [16],  $[\text{Fe}_4\text{O}_2\text{Cl}_2(\text{O}_2\text{CMe})_6(\text{bpy})_2]$  y  $[\text{NBu}_4][\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CMe})_7(\text{pic})_2]$  [17]. En estos casos los hierros del core  $\{\text{Fe}_4\text{O}_2\}^{8+}$  adoptan un arreglo de tipo *butterfly* o mariposa. También se reportan compuestos de este tipo con pivalato,  $[\text{K}_2\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{10}(\text{HO}_2\text{CCMe}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , el cual puede inclusive polimerizar dando lugar a agregados de mayor tamaño. Se muestra en la figura 4.5.4 un diagrama del core metálico y algunos ligandos para este compuesto [14].



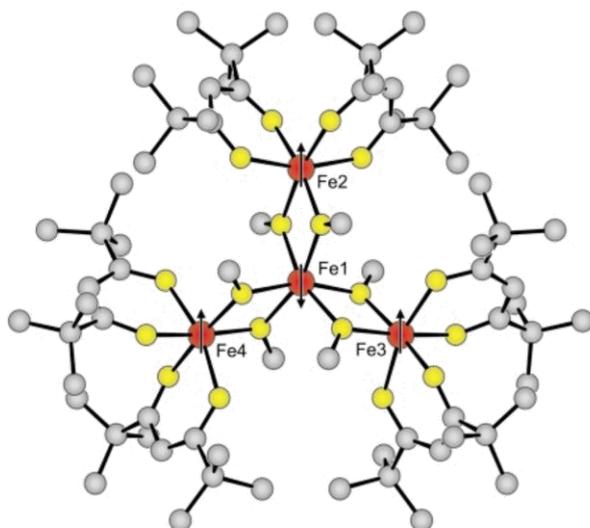
**Figura 4.5. 4:** Diagrama ORTEP que muestra un fragmento del compuesto  $[\text{K}_2\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{10}(\text{HO}_2\text{CCMe}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , extraído de [14].



**Figura 4.5. 5:** Diagrama ORTEP compuesto tetranuclear de Fe(III)  $[\text{Fe}(\text{OHO})(\text{OH})_2(\text{O}_2\text{CMe})_4(\text{phen})_4](\text{ClO}_4)$ , extraído de [20].

También se logran otras topologías, como en  $\text{Na}_6[\text{Fe}_4\text{L}_2(\text{O})_2(\text{CO}_3)_2]$  ( $\text{H}_5\text{L}$  = (ácido 2-hidroxi-1,3-propanodiol)diiminotetraacético) en el que los átomos de hierro adoptan un arreglo rectangular de los átomos de hierro [18]. Los compuestos de Fe(III) con bases de Schiff polidentadas como  $[\text{Fe}_4(\text{OR})_2(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{L})_4]$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{L} = \text{saliciliden-2-etanolamina}$ ) presentan también este tipo de estructura [19], así como el compuesto  $[\text{Fe}_4(\text{OHO})(\text{OH})_2(\text{O}_2\text{CMe})_4(\text{phen})_4](\text{ClO}_4)_3$  que presenta los átomos de hierro del core  $[\text{Fe}_4(\mu_4\text{-OHO})(\mu\text{-OH})_2]^{7+}$  en un arreglo de este tipo, como se muestra en la figura 4.5.5 [20] [21]. Se ha reportado a su vez  $[\text{Fe}_4(\text{-Me-HXTA})\text{OH}(\text{H}_2\text{O})]$  (5-Me-HXTA = *N,N'*-2-hidroxy-5-metil-1,3-xililenbis[*N*-carboximetilglicina]), en el que los átomos de hierro adoptan un arreglo de tipo *adamantano* [22].

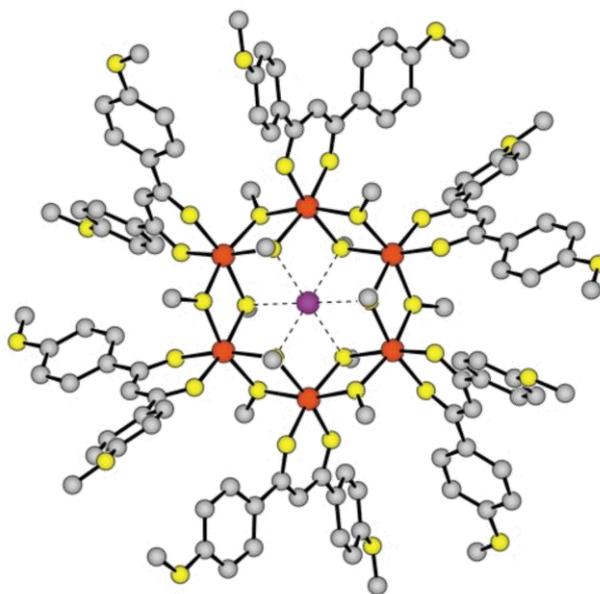
Se conocen además compuestos en los que el core de átomos de hierro adopta un arreglo de tipo *estrella*, con un Fe(III) central unido a los otros tres Fe(III) formando un triángulo, como es el caso de  $[\text{Fe}_4(\text{thme})_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH})_6\text{Cl}_6]$  ( $\text{H}_3\text{thme}$  = 1,1,1-tris(hidroxiometil)etano) [23], o también el  $[\text{Fe}_4(\text{OMe})_6(\text{dpm})_6]$  ( $\text{dpm}$  = 2,2,6,6-tetrametilheptano-3,5-dionato), del cual se muestra la estructura en la figura 4.5.6 [24]. Finalmente, se obtienen también arquitecturas de tipo *lineal*, como la de  $[\text{Fe}_4(\text{N}_3)_6(\text{hmp})_6]$  ( $\text{hmp}$  = 2-(hidroximetil)piridina). Con este ligando se obtienen además compuestos de mayor nuclearidad, como Fe6 y Fe8 [25].



**Figura 4.5.6:** Esquema de la estructura del compuesto tetranuclear de Fe(III)  $[\text{Fe}_4(\text{OMe})_6(\text{dpm})_6]$ , Fe anaranjado, O amarillo, C gris, los H se omiten por claridad. Se muestra además la orientación de los espines. Extraído de [24].

Una nuclearidad bastante poco común es la de tipo Fe<sub>5</sub>. Se han reportado relativamente pocos casos, siendo un ejemplo el compuesto  $[\text{Fe}_5\text{O}(\text{OH})(\text{O}_2\text{CR})_4(\text{L})_4]$  ( $\text{H}_2\text{L}$  = base de Schiff derivada de la saliciliden-2-etanolamina, R = Me, Ph, *p*-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>H), el cual presenta un arreglo de los átomos de hierro bastante inusual [19]. El compuesto  $[\text{Fe}_5\text{O}_2(\text{O}_2\text{CPh})_7(\text{edte}_9(\text{H}_2\text{O}))]$  ( $\text{edteH}_4$  = *N,N,N',N'*-tetraquis(2-hidroxoetil)etilendiamina), presenta un core metálico similar a un *butterfly* unido por las puntas a un átomo de hierro más, que se ubica sobre el cuerpo de la mariposa. Este ligando permite alcanzar múltiples nuclearidades, reportándose además compuestos de tipo Fe<sub>6</sub> y Fe<sub>12</sub> [26]

Al aumentar el número de átomos de hierro por molécula, se logra obtener arquitecturas mucho más complejas. Se han reportado compuestos del tipo Fe<sub>6</sub>, como el  $[\text{Fe}_6\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{CPh})_{12}(1,4\text{-dioxano})]$  [27], preparado a partir del benzoato básico de Fe(III) y el  $[\text{Fe}_6\text{O}(\text{OCH}_3)_{18}]^{2-}$  que presenta un arreglo octaédrico de los Fe alrededor de un oxígeno central [28]. También se conoce el compuesto hexanuclear  $\text{Na}[\text{Fe}_6\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{ami})_4(\text{phen})_8](\text{NO}_3)_9$  (*ami* = forma anfótera de la β-alanina) en el que los 6 hieiros se disponen en un arreglo en forma de estrella de 6 puntas [29]. Asimismo, los compuestos  $[\text{NaFe}_6(\text{OCH}_3)_{12}(\text{dbm})_6]^+$  y  $[\text{NaFe}_6(\text{OCH}_3)_{12}(\text{pmdbm})_6]^+$  (*Hdbm* = dibenzoilmetano, *Hpmdbm* = 1,3-di(4-metoxifenilpropano)-1,3-dionato) presentan el mismo tipo de estructura, conteniendo en el interior de la estrella un ión Na<sup>+</sup>. Se muestra la estructura de este último en la figura 4.5.7 [30]. Otro compuesto con esta arquitectura se obtiene utilizando el ligando tripodal bicina, de tipo poliamino alcohol:  $[\text{Fe}_6(\text{bic})_6]$  ( $\text{H}_3\text{bic}$  = bicina) [31].



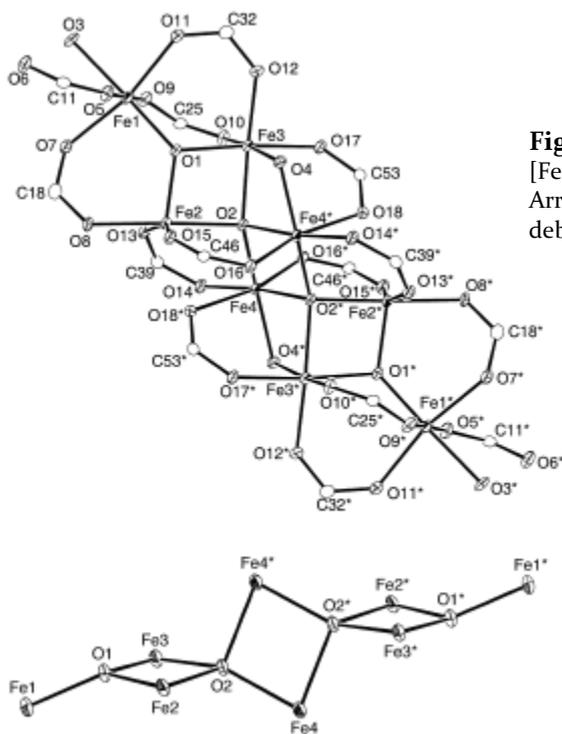
**Figura 4.5.7:** Esquema de la estructura del compuesto  $[\text{NaFe}_6(\text{OCH}_3)_{12}(\text{pmdbm})_6]^+$ , Fe anaranjado, O amarillo, Na violeta, C gris, los H se omiten por claridad. Extraído de [24].

Se reportan también otras topologías llamativas, como es el caso del compuesto  $[\text{Fe}_6\text{O}_6(\text{O}_2\text{CPh})_3\text{L}_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$  ( $\text{L} = 1,2\text{-bis}(2,2'\text{-bipiridil-6-il})\text{etano}$ ), donde los hierros se disponen en un arreglo de tipo *escalera* [32]. Muchos compuestos de esta nuclearidad pueden describirse como dos arreglos triangulares de átomos de Fe unidos por ligandos que actúan como puentes. Es el caso de  $[\text{Fe}_6\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{O}_2\text{CBu}^t)_{10}(\text{hep})_2]$ ,  $[\text{Fe}_6\text{O}_2(\text{OH})(\text{O}_2\text{CBu}^t)_9(\text{hep})_4]$ ,  $[\text{Fe}_6\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{O}_2\text{CPh})_{10}(\text{hep})_2]$ ,  $[\text{Fe}_6\text{O}_2(\text{OH})(\text{O}_2\text{CPh})_9(\text{hep})_4]$  ( $\text{hepH} = 2\text{-}(2\text{-hidroxietil})\text{piridina}$ ), donde se puede considerar que los átomos de Fe se encuentran casi en el mismo plano, formando dos triángulos unidos entre sí por los hidroxilos [33]. Recientemente se han reportado nuevos clusters de este tipo con el ligando  $\text{H}_2\text{phendox} = 1,10\text{-fenantrolina-2,9-dicarbaldehido dioxima}$ ,  $[\text{Fe}_6(\mu_4\text{-O})_2(\text{MeO})_6\text{X}_4(\text{phendox})_2]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) [34].

Se han caracterizado pocos compuestos de tipo Fe7. Llamen la atención los compuestos que presentan arquitectura tipo *domo*, como los  $[\text{Fe}_7\text{O}_3(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_9(\text{Hbheap})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  y  $[\text{Fe}_7\text{O}_3(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_9(\text{Htea})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  ( $\text{H}_3\text{bheap} = 1\text{-}[N,N\text{-bis}(2\text{-hidroxietil})\text{-amino}]\text{-2-propanol}$ ) [35].

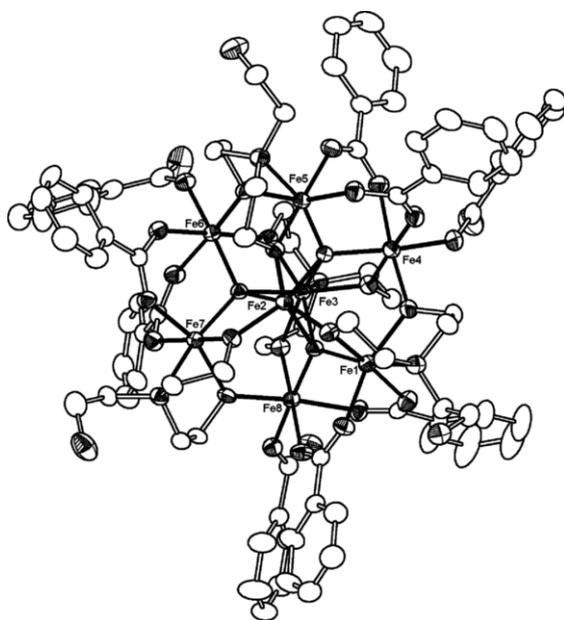
Dentro de los clusters de tipo Fe8 se encuentran compuestos con arquitectura *doble butterfly* como el  $[\text{Fe}_8(\mu_3\text{-O})_2(\mu_4\text{-O})_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_{12}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_2]$ , que se muestra en la figura 4.5.8 [36]. También clusters con macrociclos, como el  $[\text{Fe}_8\text{O}_2(\text{OH})_{12}(\text{tacn})_6]^{8+}$  ( $\text{tacn} = \text{triazaciclono-nano}$ ) [37]. Asimismo se han sintetizado compuestos con estructuras singulares utilizando ligandos tripodales, como el  $[\text{Fe}_8\text{O}_3(\text{O}_2\text{CPh})_9(\text{tea})(\text{Htea})_3]$ , del que se muestra un diagrama en la figura 4.5.9 [31]. El uso de ligandos oxima da lugar a

arquitecturas bien diferentes, como es el caso de los compuestos  $[\text{Fe}_8\text{O}_3(\text{R-sao})_3(\text{tea})(\text{teaH})_3(\text{O}_2\text{CMe})_3]$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}, \text{Hsao} = \text{hidroxifenona}$ ) [38].



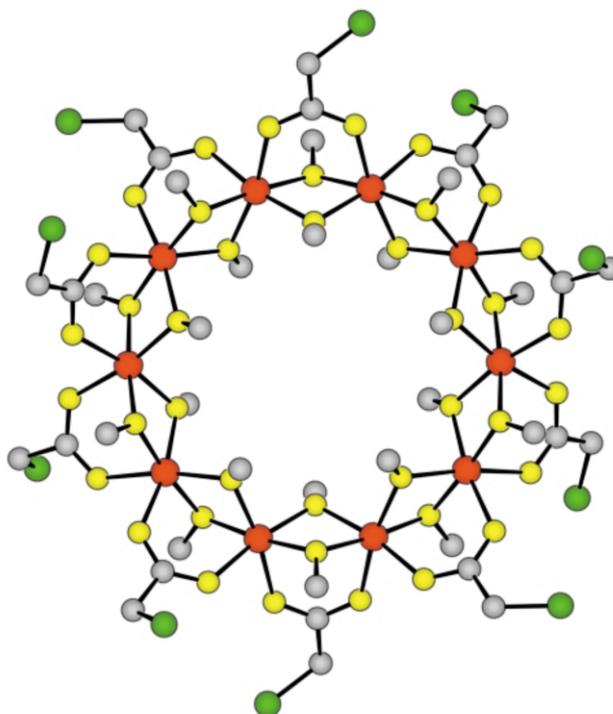
**Figura 4.5. 8:** Diagrama ORTEP de  $[\text{Fe}_8(\mu_3\text{-O})_2(\mu_4\text{-O})_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_{12}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_2]$ . Arriba se muestra una molécula completa y debajo el core de Fe8. Extraído de [36].

Se conocen compuestos de nuclearidad 9, como  $[\text{Fe}_9(\text{N}_3)_2(\text{O}_2\text{CMe})_8\{(2\text{-py})_2\text{CO}_2\}_4]$  ( $(2\text{-py})_2\text{C}(\text{OH})_2 = \text{forma gem diol de la 2-dipiridilcetona}$ ) [39], y el compuesto de Fe(III) con un derivado de cyclen:  $[\text{Fe}_9(\mu\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_3(\mu_2\text{-OH})_3(1,7\text{-DO}_2\text{AH}_2)_6\text{Cl}_3]\text{Cl}_7$  ( $1,7\text{-DO}_2\text{AH}_2 = 1,4,7\text{-tris}(\text{carboximetil})\text{-}1,4,7,10\text{-tetraazaciclododecano}$ ) [40].



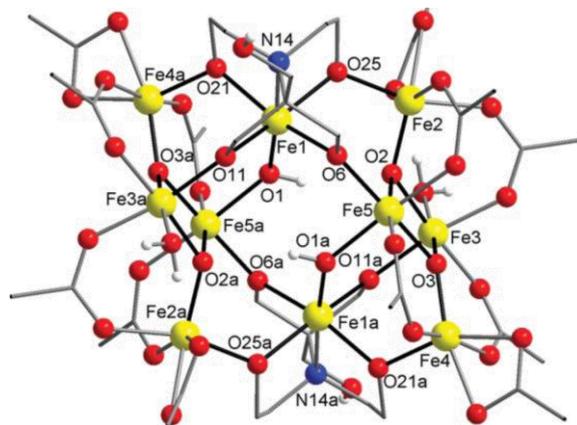
**Figura 4.5. 9:** Diagrama ORTEP de  $[\text{Fe}_8\text{O}_3(\text{O}_2\text{CPh})_9(\text{tea})(\text{teaH})_3]$ , extraído de [31].

En cuanto a los compuestos de tipo Fe<sub>10</sub> se ha reportado una *rueda molecular* [Fe(OMe)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>Cl)]<sub>10</sub>, del cual se muestra la estructura en la figura 4.5.10 [41].



**Figura 4.5. 10:** Esquema de la estructura de [Fe(OMe)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>Cl)]<sub>10</sub>, Fe anaranjado, O amarillo, Cl verde, C gris, los H se omiten por claridad. Extraído de [40].

También se conocen cajas decanucleares, como el [Fe<sub>10</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(OH)<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>CPh)<sub>10</sub>(chp)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(Me<sub>2</sub>CO)<sub>2</sub>] (chp = 6-cloro-2-piridonato) [42], y otros compuestos de arquitectura más complicada, como el [Fe<sub>10</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>(HL)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCMe<sub>3</sub>)<sub>12</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] y el [NaFe<sub>10</sub>O<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub>(HL)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCMe<sub>3</sub>)<sub>13</sub>] (H<sub>5</sub>L = {2-[bis(2-hidroxietil)amino]-2-(hidroximetil)propano-1,3-diol}, en el que el Na forma parte del core junto con el Fe. Se muestra la estructura del primero en la figura 4.5.11 [43].

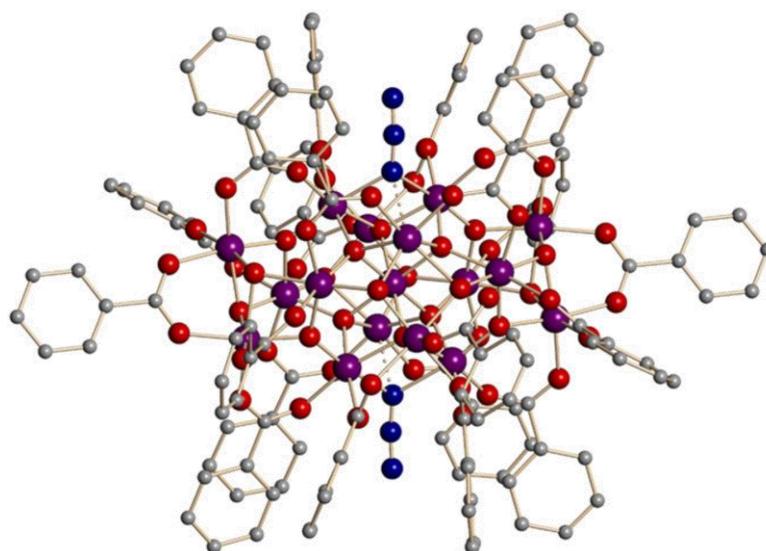


**Figura 4.5. 11:** Diagrama de la estructura de Fe<sub>10</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>(HL)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCMe<sub>3</sub>)<sub>12</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, Fe amarillo, O rojo, N azul, C gris, los H se omiten por claridad. Extraído de [43].

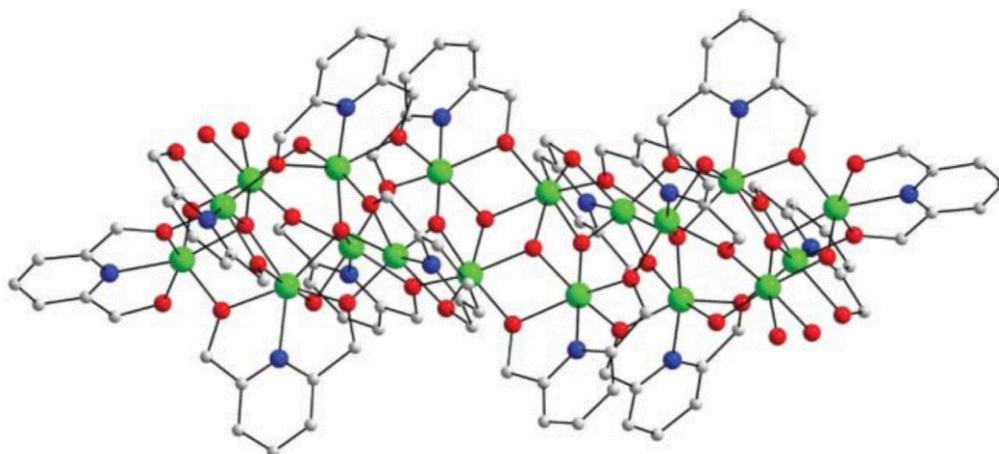
Se reportan también compuestos del tipo  $Fe_{11}$ , como es el caso del  $[Fe_{11}O_6(OH)_6(O_2CPh)_{15}]$  [44] y de  $[NEt_4][Fe_{11}O_4(O_2CPh)_{10}(thme)_{10}(dmhp)_2Cl_4]$  ( $dmhp = 4,6$ -dimetil-2-hidroxipirimidina) [45].

Otras *ruedas* conocidas de  $Fe(III)$  son las del tipo  $Fe_{12}$   $[Fe(OMe)_2(prolina)]_{12}[ClO_4]_{12}$  [46] y  $[Fe_{12}(pd)_{12}(O_2CEt)_{12}]$  ( $pd =$  piridonato) [47]. Otros compuestos de tipo  $Fe_{12}$  presentan estructuras más complicadas, como es el caso de  $[Fe_{12}O_8(OMe)_2(O_2CPh)_{12}(pam)_6]$  ( $pam = syn$ -2-piridinaldoxima), donde la porción central del core que contiene los 12 átomos de  $Fe$  puede considerarse como un arreglo de cuatro cubanos parciales que comparten caras [48]. Otra estructura de esta nuclearidad que presenta cubanos en el core de  $Fe$  es  $[Fe_{12}O_4(OH)_{12}(O_2CPh)_8(dppo)_4](ClO_4)_4$  ( $dppo = 1,3$ -di(2-piridil)-1,3-propanodiona) [49].

Se ha reportado el compuesto de  $Fe_{14}$   $[Fe_{14}(bta)_6O_6(OMe)_{18}Cl_6]$  ( $Hbta =$  benzotriazol) [50]. Se conoce el compuesto  $[Fe_{16}FeO_{10}(OH)_{10}(O_2CPh)_{20}]$ , de valencia mixta, con 16  $Fe(III)$  y un  $Fe(II)$  [51]. Se han reportado los compuestos  $[Fe_{17}(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_6(\mu_2-OH)_{10}(heidi)_8(H_2O)_{12}]^{3+}$  y  $[Fe_{19}(\mu_3-O)_6(\mu_3-OH)_6(\mu_2-OH)_8(heidi)_{10}(H_2O)_{12}]^{4+}$  ( $H_3heidi = N(CH_2COOH)_2(CH_2CH_2OH)$ ) [52]. Recientemente se ha reportado el cluster  $[Fe_{17}(OH)_7O_{11}(O_2CPh)_{20}(N_3)_2]$ , sintetizado a partir del benzoato básico y azida, donde la presencia de este ligando permite la condensación de los triángulos de  $Fe_3$  para dar lugar a una estructura intrincada, que se muestra en la figura 4.5.12 [53]. Se ha reportado a su vez el compuesto  $[Fe_{18}O_6(OH)_8(pdm)_{10}(pdmH)_4(H_2O)_4](ClO_4)_{10}$  ( $Hpdm = 2,6$ -piridin-dimetanol). Se muestra en la figura 4.5.13 un diagrama para este compuesto de  $Fe_{18}$  [54].

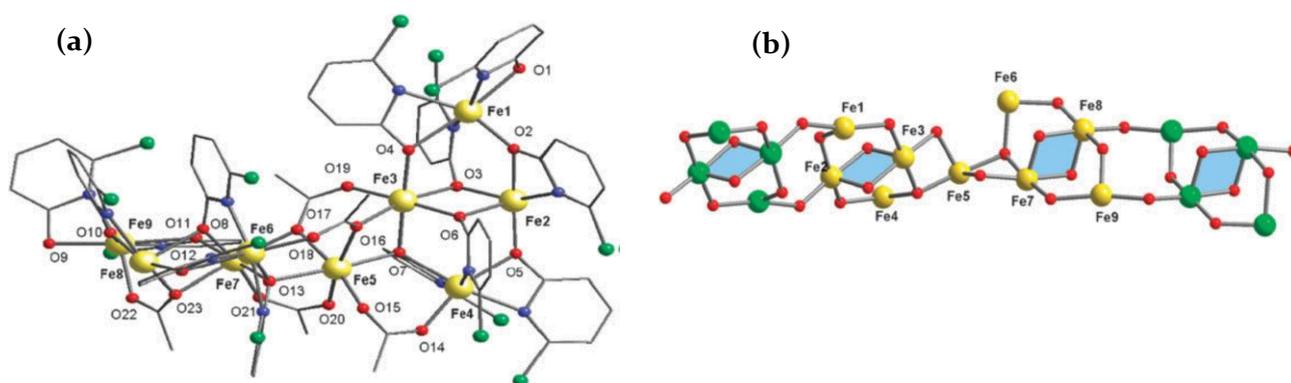


**Figura 4.5.12:** Diagrama de la estructura de  $[Fe_{17}(OH)_7O_{11}(O_2CPh)_{20}(N_3)_2]$ ,  $Fe$  violeta,  $O$  rojo,  $N$  azul,  $C$  gris, los  $H$  se omiten por claridad. Extraído de [53].



**Figura 4.5. 13:** Diagrama de la estructura del catión  $[\text{Fe}_8\text{O}_6(\text{OH})_8(\text{pdm})_{10}(\text{pdmH})_4(\text{H}_2\text{O})_4]^{10+}$ , Fe verde, O rojo, N azul, C gris, los H se omiten por claridad. Extraído de [54].

Se ha logrado sintetizar *cadena* de hierro, de fórmula compleja, que presentan unidades repetitivas de clusters, como  $[\text{Fe}_9(\text{chp})_{12,4}(\text{O}_2\text{CMe})_{5,6}]_n$  (Hchp = 6-cloro-2-piridinol). Esta estructura contiene en la unidad repetitiva dos *butterflies* unidos por un átomo de Fe adicional. Se muestra un esquema de la estructura de la unidad repetitiva y de la cadena en la figura 4.5.14 [55].



**Figura 4.5. 14:** Esquema de la cadena de Fe. (a) Unidad de  $[\text{Fe}_9(\text{chp})_{12,4}(\text{O}_2\text{CMe})_{5,6}]$  repetitiva, Fe amarillo, O rojo, N azul, Cl verde, C gris, los H se omiten por claridad; (b) unión entre unidades en la cadena. Se muestran en verde y amarillo los Fe de diferentes unidades. Extraído de [55].

Por último, se han aislado ruedas quirales de  $\text{Fe}_28$  con acetato y tartrato,  $[\text{Fe}_{28}(\mu_3\text{O})_8(\text{tart})_{16}(\text{CH}_3\text{COO})_{24}]^{20-}$ . La presencia de tartrato permite separar los enantiómeros, obteniéndose ruedas con actividad óptica [56].

#### 4.6- Magnetismo en compuestos de hierro

El Fe(II) presenta un estado fundamental  $^5D$  de una configuración  $d^6$ , que en campos tetraédricos y octaédricos se desdobla para dar los estados  $^5T_2$  y  $^5E$ . No existen otros estados quinteto, por lo que sólo tendrá lugar una transición  $d-d$  permitida por espín. Todos los complejos tetraédricos son de alto espín y generalmente la transición electrónica característica  $^5T_2 \leftarrow ^5E$  se presenta alrededor de  $4000 \text{ cm}^{-1}$ . Los momentos magnéticos son normalmente de  $5,0$  a  $5,2 \mu\text{B}$  debido a los espines de los 4 electrones no apareados y a una pequeña contribución orbital de segundo orden. Para los complejos octaédricos de alto espín, como por ejemplo el hexaacuohierro(II), la transición  $^5E_g \leftarrow ^5T_{2g}$  ocurre en la región del visible o el infrarrojo cercano ( $\sim 10.000 \text{ cm}^{-1}$  para el acuoión), y se manifiesta como una banda ancha o deformada debido a la aparición de un efecto Jahn-Teller en el estado excitado. Los momentos magnéticos son alrededor de  $5,2 \mu\text{B}$  en compuestos magnéticamente diluidos. Para el Fe(II) se requieren campos de ligandos bastante fuertes para producir apareamiento de los espines, como por ejemplo el  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  y el  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ .

En cuanto al hierro(III), este es isoelectrónico con el manganeso(II). En sus espectros usualmente presenta bandas de transferencia de carga en la región visible cercana al ultravioleta, que oscurecen las débiles bandas  $d-d$ , prohibidas por espín.

El hierro(III) presenta una configuración electrónica de alto espín en casi todos sus complejos, excepto los que poseen ligandos de campo muy fuerte como el  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$  y otros complejos con N imínicos como átomos donores. En los complejos octaédricos de alto espín los momentos magnéticos siempre están muy cerca del valor de  $5,9 \mu\text{B}$  que arroja la fórmula de espín solo o *spin-only*, ya que el estado fundamental  $^6A$  no tiene momento angular orbital de primer orden ni ningún mecanismo efectivo para introducir acoplamiento con los estados excitados. Los complejos de bajo espín, con configuraciones  $t_{2g}^5$  presentan contribuciones orbitales de primer orden considerables a sus momentos, por lo que a temperatura ambiente se obtienen valores cercanos a  $2,3 \mu\text{B}$ . Existe evidencia de muy alta covalencia y deslocalización de electrones en complejos de bajo espín como  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}$  y  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$ .

Los compuestos pentacoordinados pueden ser de alto o bajo espín, o incluso de espín intermedio, según la naturaleza de los ligandos. Los compuestos de fórmula  $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2\text{X}]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) tienen tres electrones no apareados. Estas moléculas presentan configuraciones piramidales cuadradas muy distorsionadas, con X en la posición axial. La configuración electrónica es  $d_{x^2-y^2}^2, d_{xz}^1, d_{yz}^1, d_{z^2}^1, d_{xy}^0$ , de acuerdo con las mediciones de sus propiedades magnéticas. Algunos de estos compuestos son buen ejemplo de entrecruzamiento de espín [3].

Las interacciones de intercambio en pares de Fe(III) conectados por átomos de oxígeno puentes han sido investigadas tanto desde el punto de vista teórico como experimental. Desde el punto de vista empírico, la descripción más simple requiere dos parámetros, la distancia promedio metal-oxígeno,  $d$ , y el ángulo metal-oxígeno-metal,  $\alpha$ . Los datos de magnetismo recolectados en una larga serie de compuestos sugieren que existe una dependencia de la constante de acoplamiento  $J$  con  $d$ , según se muestra en la ecuación 4.6.6 [24]

$$J = 1,753 \times 10^{12} e^{-12,663d} \quad 4.6.6$$

donde  $J$  está expresada en  $\text{cm}^{-1}$  y  $d$  en  $\text{Å}$ . La constante de acoplamiento es prácticamente insensible al ángulo, para  $\alpha > 120^\circ$ . Para ángulos menores se observa claramente que  $J$  se hace más pequeño al disminuir el valor de  $\alpha$ . Se ha realizado un estudio sistemático en una serie de compuestos dinucleares con puentes alcoxo, con distancias Fe-O similares, donde se observó que para valores de  $\alpha$  en el rango de  $102^\circ$  a  $106^\circ$ ,  $J$  varía entre 15 y  $21 \text{ cm}^{-1}$ . La correlación es la siguiente:

$$J = 1,48 \alpha - 135 \quad 4.6.7$$

para  $J$  en  $\text{cm}^{-1}$  y  $\alpha$  en grados. Esto sugiere que si se realiza una extrapolación de la ecuación 4.6.7, para  $\alpha \cong 90^\circ$  el acoplamiento debería ser ferromagnético. Una confirmación a estos resultados experimentales se basa en cálculos extendidos de Hückel, que sin embargo indican que para ángulos menores a  $\alpha \cong 90^\circ$  el acoplamiento vuelve a ser antiferromagnético, debido a que cobra importancia el solapamiento entre los orbitales magnéticos de los hierros (III). De hecho, si las distancias Fe-O se mantienen constantes, mientras el ángulo  $\alpha$  es progresivamente reducido, el acortamiento de la distancia Fe-Fe favorece el intercambio directo [24].

Si se considera el caso más simple de un compuesto dinuclear en el que dos centros metálicos A y B interactúan, el Hamiltoniano de espín que describe el comportamiento magnético del compuesto, teniendo en cuenta la perturbación de Zeeman, puede escribirse como

$$H = -J\mathbf{S}_A \cdot \mathbf{S}_B + \mathbf{S}_A \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S}_B + d\mathbf{S}_A \wedge \mathbf{S}_B + \mathbf{S}_A \cdot \mathbf{D}_A \cdot \mathbf{S}_A + \mathbf{S}_B \cdot \mathbf{D}_B \cdot \mathbf{S}_B + \beta(\mathbf{S}_A \cdot \mathbf{g}_A + \mathbf{S}_B \cdot \mathbf{g}_B) \cdot H \quad 4.6.1$$

El primer término representa la interacción isotrópica y es normalmente el término dominante. El segundo y tercer término corresponden al canje anisotrópico y antisimétrico respectivamente. Los términos de la forma  $\mathbf{S}_N \cdot \mathbf{D}_N \cdot \mathbf{S}_N$  describen el desdoblamiento a campo cero de cada centro.

En compuestos de Fe(III), el desdoblamiento a campo cero es normalmente del orden de  $1 \text{ cm}^{-1}$ . No se ha podido establecer una correlación significativa entre las características estructurales y los valores de  $D$ . Lo que si se conoce es que distorsiones tetragonales de la geometría octaédrica llevan a valores negativos de  $D$  para elongación y positivos para compresión [24].

La aproximación usual en el análisis de las propiedades magnéticas de especies polinucleares de Fe(III) considera únicamente la presencia de canje isotrópico y la perturbación Zeeman mientras que no toma en cuenta la anisotropía de cada Fe(III).

*Referencias*

- [1] N. N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the elements*, Oxford, Gran Bretania: Butterworth-Heinemann, 1997.
- [2] elmundo.com.ve, «América Economía,» 21 12 2010. [En línea]. Available: <http://www.americaeconomia.com/negocios-industrias/produccion-mundial-de-acero-crudo-subio-en-162-en-2010>. [Último acceso: 20 11 2011].
- [3] F. A. Cotton y G. Wilkinson, *Química Inorgánica avanzada*, Mexico D. F., Mexico: Limusa, 1990.
- [4] S. L. Jain, P. Bhattacharyya, H. L. Milton, A. M. Z. Slawin y J. D. Woollins, *Inorg. Chem. Comm.*, vol. 7, p. 423, 2004.
- [5] C. P. Raptopoulou, V. Tagoulis y V. Psycharis, *Inorg. Chem.*, vol. 39, p. 4452, 2000.
- [6] A. K. Boudalis, Y. sanakis, C. P. raptopoulou, A. Terzis, J. P. Tuchagues y S. P. Perlepes, *Polyhedron*, vol. 24, p. 1540, 2005.
- [7] R. Weinland y E. Gussmann, *Ber. Der Deutsch. Chem. Ges.*, vol. 42, p. 3881, 1909.
- [8] O. F. Tower, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 32, p. 953, 1910.
- [9] R. F. Weinland y A. Herz, *Ber. Der. Deustch. Chem. Ges.*, vol. 45, p. 2662, 1912.
- [10] R. F. Weinland, Kessler y A. K. Bayerl, *Z. Anorg. Chem.*, vol. 152, p. 1, 1926.
- [11] A. B. Blake y L. R. Frazer, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, p. 193, 1975.
- [12] C. T. Dziobkowski, J. T. Wroblewski y D. B. Brown, *Inorg. Chem.*, vol. 20, p. 671, 1981.
- [13] F. E. Sowrey, C. Tilford, S. Wocadlo, C. E. Anson, A. K. Powell, S. M. Bennington, W. Montfrooij, U. A. Jayasooriya y R. D. Cannon, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, p. 862, 2001.
- [14] A. A. Kiskin, I. G. Fomina, A. A. Sidorov, G. G. Aleksandrov, O. Y. Proshenkina, Z. V. Dobrokhotova, V. N. Ikorskii, Y. G. Shvedenkov, V. M. Novotortsev, I. L. Eremenko y I. I. Moiseev, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.*, vol. 11, p. 2508, 2004.
- [15] W. H. Armstrong, M. E. Roth y S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 109, p. 6318, 1987.
- [16] M. Sergiu y S. J. Lippard, *Inorg. Chem.*, vol. 27, p. 149, 1988.
- [17] M. W. Wemple, A. A. K. Coggin, J. B. Vincent, J. K. Mc. Cusker, W. E. Streib, J. C. huffman, D. N. Hendrickson y G. Christou, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, p. 719, 1998.

- [18] D. L. Jameson, C. L. Xie, D. N. Hendrickson, J. A. potencia y H. J. Schugar, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 109, p. 740, 1987.
- [19] C. Boskovic, A. Sieber, G. Chaboussant, H. U. Güdel, J. Ensling, W. Wernsdorfer, A. Neels, G. Labat, H. Stoeckli-Evans y S. Janssen, *Inorg. Chem.*, vol. 43, p. 5053, 2004.
- [20] A. K. Boudalis, N. Lalioti, G. A. Spyroulias, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, V. Tangoulis y S. P. Perlepes, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, p. 955, 2001.
- [21] A. K. Boudalis, Lalioti, N., G. A. Spyroulias, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, A. Bousseksou, V. Tangoulis, J. P. Tuchagues y S. P. Perlepes, *Inorg. Chem.*, vol. 41, p. 6474, 2002.
- [22] B. P. Murch, F. C. Bradley, P. D. Boyle, V. Papaefthymiou y L. J. Que, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 109, p. 7993, 1987.
- [23] M. Moragues-Canovas, E. Rivière, L. Ricard, C. Paulsen, W. Wernsdorfer, G. Rajaraman, E. K. Brechin y T. Mallah, *Adv. Mater.*, vol. 16, nº 13, p. 1101, 2004.
- [24] D. Gatteschi y R. C. A. Sessoli, *Chem. Commun.*, p. 725, 2000.
- [25] T. Taguchi, T. C. Stamatatos, K. A. Abboud, C. M. Jones, K. M. Poole, T. A. O'Brien y G. Christou, *Inorg. Chem.*, vol. 47, p. 4095, 2008.
- [26] R. Bagai, m. R. Daniels, K. A. Abboud y G. Christou, *Inorg. Chem.*, vol. 47, p. 3318, 2008.
- [27] W. Micklitz y S. J. Lippard, *Inorg. Chem.*, vol. 27, p. 3067, 1988.
- [28] K. Hegetschweiler, H. W. Schmalle, H. M. Streit, V. Gramlich y H. U. E. I. Hund, *Inorg. Chem.*, vol. 31, p. 1299, 1992.
- [29] T. Tokii, K. Ide, M. Nakashima y M. Koikawa, *Chem. Lett.*, p. 441, 1994.
- [30] A. Caneschi, A. Cornia, A. C. Fabretti, S. Foner, D. Gatteschi, R. Grandi y L. Schenetti, *Chem. Eur. J.*, vol. 2, nº 11, p. 1379, 1996.
- [31] M. Murugesu, K. Abboud y G. Christou, *Dalton Trans.*, p. 4552, 2003.
- [32] E. J. Seddon, J. Yoo, K. Folting, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson y G. Christou, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, p. 3640, 2000.
- [33] C. Cañada-Vilalta, T. A. O'Brien, E. K. Brechin, M. Pink, E. R. Davidson y G. Christou, *Inorg. Chem.*, vol. 43, p. 5505, 2004.
- [34] Y. L. Yan-Li Miao, J. L. Liu, Z. J. Lin, Y. C. Ou, J. D. Lenga y M. L. Tong, *Dalton Trans.*, vol. 39, p. 4893, 2010.

- [35] F. Leigh, P. Jones, B. Moubaraki, K. J. Berry, J. F. Boas, J. R. Pilbrow y K. S. Murray, *J. Mater. Chem.*, vol. 16, p. 2690, 2006.
- [36] P. Ammala, J. D. Cashion, C. M. Kepert, B. Moubaraki, K. S. Murray, L. Spiccia y B. O. West, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 39, nº 9, p. 1688, 2000.
- [37] K. Wieghardt, K. Pohl, I. Jibril y G. Huttner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 23, p. 77, 1984.
- [38] I. A. Gass, C. J. Milios, A. Collins, F. J. White, L. Budd, S. Parsons, M. Murrie, S. P. Perlepes y E. Brechin, *Dalton Trans.*, p. 2043, 2008.
- [39] A. K. Boudalis, B. Donnadiou, V. Nastopoulos, M. J. Clemente-Juan, A. Mari, Y. Sanakis, J. P. Tuchagues y S. P. Perlepes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 43, p. 2266, 2004.
- [40] A. A. H. Abu-Nawwas, P. V. Mason, V. A. Milway, C. A. Muryn, R. J. Pritchard, F. Tuna, D. Collison y R. E. P. Winpenny, *Dalton Trans.*, p. 198, 2008.
- [41] K. L. Taft y S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 112, p. 9629, 1990.
- [42] C. Benelli, S. Parsons, G. Solan y R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 35, p. 1825, 1996.
- [43] A. Ferguson, J. Mc. Gregor, A. Parkin y M. Murrie, *Dalton Trans.*, p. 731, 2008.
- [44] S. M. Gorum, G. C. Papaefthymiou y R. B. L. S. J. Frankel, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 109, p. 3337, 1987.
- [45] L. F. Jones, E. K. Brechin, D. Collison, M. Helliwell, T. Mallah, S. Piligkos, G. Rajaraman y W. Wernsdorfer, *Inorg. Chem.*, vol. 42, p. 6601, 2003.
- [46] A. A. H. Abu-Nawwas, J. Cano, P. Christian, T. Mallah, G. Rajaraman, S. J. Teat, R. E. P. Winpenny y Y. Yukawa, *Chem. Commun.*, p. 314, 2004.
- [47] T. C. Stamatatos, A. G. christou, C. M. Jones y B. J. O'Callaghan, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, p. 9840, 2007.
- [48] M. Murugesu, K. Abboud y G. Christou, *Polyhedron*, vol. 23, p. 2779, 2004.
- [49] J. P. Tong, F. Shao, J. Tao, R. B. Huang y L. S. Zheng, *Inorg. Chem.*, vol. 50, p. 2067, 2011.
- [50] D. M. Low, L. F. Jones, A. Bell, E. K. Brechin, T. Mallah, E. Rivière, S. J. teat y E. J. L. Mc. innes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 42, p. 3781, 2003.
- [51] W. Micklitz, V. Mc. Kee, R. L. Rardin, L. E. Pence, G. C. Papaefthymiou, S. G. Bott y

- S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 116, p. 8061, 1994.
- [52] A. K. Powell, S. L. Heath, D. Gatteschi, L. Pardi, R. Sessoli, G. Spina, F. Del Giallo y F. Pieralli, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 117, p. 2491, 1995.
- [53] Z. G. Gu, B. X. Bao-Xiang Wang, J. J. Na, X. H. Xin-Hui Zhou y Z. Li, *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 14, p. 839, 2011.
- [54] T. Taguchi, M. S. Thompson, K. A. Abboud y G. Christou, *Dalton Trans.*, vol. 39, p. 9131, 2010.
- [55] S. Przybylak, F. Tuna, S. J. Teat y R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.*, p. 1983, 2008.
- [56] Z. M. Zhang, Y. G. Li, S. Yao, E. B. Y. H. Wang y R. Clèrac, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 48, p. 1581, 2009.

# CAPÍTULO V

## Compuestos de hierro(III) con picolinato

---

## 5.1- Antecedentes

## El picolinato

El ácido picolínico en su forma desprotonada, el picolinato, se comporta como un ligando que puede actuar en forma bidentada, coordinando ya sea a un sólo ión metálico, formando quelatos, o a más de un metal a la vez, posibilitando, en principio, la formación de compuestos polinucleares. En la figura 5.1.1 se muestran los modos de coordinación que puede presentar el anión picolinato frente a uno o más iones metálicos.

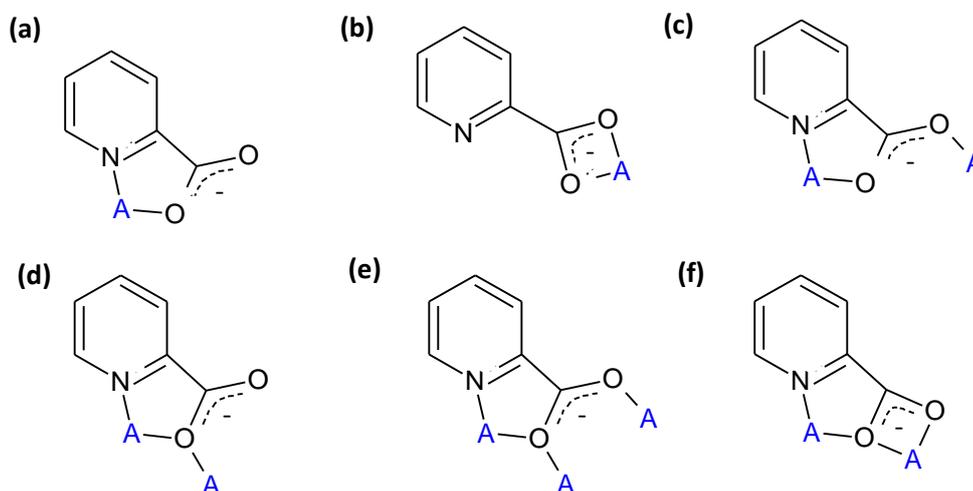


Figura 5.1.1: Modos de coordinación para el anión picolinato.  
A = ion metálico.

Hay numerosos antecedentes del Fe(III) formando complejos con ligandos similares, como el ácido 2,6-dipicolínico [1-6]. Con el ácido picolínico también se han reportado compuestos, muchos de ellos mononucleares, como el  $[\text{Fe}(\text{pic})_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]$  [7],  $[\text{Fe}(\text{pic})_2(\text{py})_2]$  (py = piridina) y diferentes solvatos de  $[\text{Fe}(\text{pic})_3]$  [8-9]. Se encuentran reportados también compuestos dinucleares como  $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{pic})_4(\text{py})_2]$  [9],  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-OMe})_2(\text{pic})_4]$  [10] y  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{pic})_4]$  [11]. En 1998 se reporta el compuesto tetranuclear  $(\text{NBu}_4)[\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CMe})_7(\text{pic})_2]$ , con estructura de tipo *butterfly* [12]. Además, se conocen compuestos polinucleares similares de otros metales con picolinato como ligando, como el  $(\text{NBu}_4)[\text{Mn}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CR})_7(\text{pic})_2]$  (R = Me, Et, Ph) [13].

## El uso de precursores oligonucleares

El uso de precursores oligonucleares es una práctica bastante común en la síntesis de compuestos polinucleares. Este tipo de complejos introduce al medio de reacción estructuras polinucleares preformadas, de forma que las mismas pueden reaccionar dando lugar a compuestos de mayor nuclearidad. En algunos casos, estos complejos pueden actuar como bloques de construcción de moléculas más grandes donde se distingue la estructura inicial más pequeña [14-19]. En cambio, también es posible observar en algunos casos que al romperse parcialmente y combinarse dan lugar a estructuras complejas, con arquitecturas bien diferentes a la de los compuestos de partida [12, 20-26]. Además, estos compuestos introducen otros ligandos al medio de reacción, que pueden luego coordinar de formas diversas, haciendo que el sistema sea cada vez más complejo.

Como precursores oligonucleares de Fe(III) se ha reportado el uso de compuestos de la forma  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_6(\text{L})_3]^+$ , donde  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{Ph}, \text{C}(\text{CH}_3)_3, \text{CH}_2\text{Cl}, \text{CCl}_3$ , y  $\text{L} = \text{H}_2\text{O}, \text{py}$ , etc. [16-19, 22-23]. Menos usados han sido el  $[\text{Fe}_2\text{OCl}_6]^{2-}$  [14, 27] y otros compuestos polinucleares que al reaccionar dan lugar a especies de mayor tamaño. Las posibilidades resultan entonces inmensas, como lo demuestran los trabajos citados más arriba.

Existen antecedentes de compuestos polinucleares obtenidos al hacer reaccionar al picolinato con precursores similares a los antes descritos. Se han reportado  $(\text{NBu}_4)[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CMe})_7(\text{pic})_2]$  [12],  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{Me})_3)_7(\text{Hpic})_{1,5}(\text{Kpic})_{0,5}]$  [28] y  $[\text{Fe}^{\text{III}}_6\text{Na}_2\text{O}_2(\text{O}_2\text{CPh})_{10}(\text{pic})_4(\text{EtOH})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)$  [29]. Los primeros dos presentan estructura de tipo *butterfly*, con unidades  $[\text{Fe}_4(\mu_3\text{-O})_2]^{8+/7+}$ , respectivamente, mientras que la estructura del tercero consiste en dos triángulos  $[\text{Fe}_3\text{O}]^{7+}$  relacionados por simetría.

En este capítulo se presentan los estudios sobre el sistema Fe(III)/picolinato y Fe(III)/picolinato/ $\text{RCO}_2^-$  y se analizan los efectos en la nuclearidad y topología al cambiar el ligando carboxilato o el contraión.

## COMPUESTOS SIMPLES DE Fe(III) CON PICOLINATO

### 5.2- $[Fe(pic)_3] \cdot H_2O$ , (1)

#### Técnica de síntesis

Se disuelve  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (404 mg, 1 mmol) en 10 mL de agua, dando lugar a una disolución anaranjada de pH 1,0. Luego se agregan sobre la misma Hpic sólido (369 mg, 3 mmol), observando un cambio de color de anaranjado a amarillo pálido, con un tinte verdoso. No se observa formación de sólido ni turbidez. Se deja en reposo en un recipiente abierto al aire. Al cabo de 10 días, se observa la precipitación de cristales hexagonales de color amarillo, de calidad para DRX en monocristales, con un rendimiento = 8 %.

Al variar la relación Fe -Hpic, de 1:0,5 a 1:3. El producto obtenido es el mismo. Lo único que se vió afectado fue el rendimiento de la síntesis. Se intentó realizar síntesis solvotermales a temperaturas entre 100 y 140 °C en agua, y solventes próticos como MeOH, pero la reactividad del Fe(III) así como su facilidad para presentar hidrólisis hizo que los productos obtenidos fueran óxidos de Fe(III), lo que se dedujo al observar sus espectros FTIR.

Dado que el agregado de base suele favorecer la obtención de estructuras de mayor nuclearidad, se estudió la influencia de añadir al sistema hidróxido de sodio en diferentes proporciones, de forma de neutralizar parte o la totalidad del ligando. En todos los casos se obtuvieron sólidos de color amarillo. Para la mayoría de los sólidos los espectros FTIR confirmaron la obtención de (1). Algunos de los productos en cambio, presentaron espectros infrarrojos idénticos al de (2) (*vide infra*).

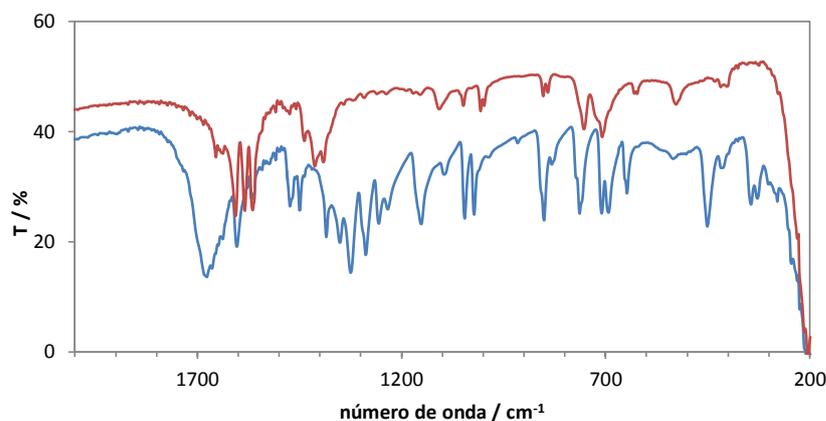
#### Caracterización estructural

El análisis elemental de elementos livianos, se ajusta a la fórmula  $[Fe(pic)_3] \cdot H_2O$ , como se muestra en la tabla 5.2.1.

	Experimental (%)	Calculado (%)
<b>N</b>	9,6	9,5
<b>C</b>	48,8	49,1
<b>H</b>	3,3	3,2

**Tabla 5.2. 1:** Resultados del Análisis Elemental para el compuesto (1).

El espectros FTIR muestra las bandas características del picolinato, con corrimientos que pueden atribuirse a la coordinación del mismo al Fe(III). En la figura 5.2.1 se muestra el espectro FTIR del complejo (1) y el del picolinato de sodio.



**Figura 5.2. 1:** Espectro FTIR para el compuesto (1) (azul) y para el Napic·3/4H<sub>2</sub>O (rojo).

Se observa claramente la banda correspondiente al grupo carboxilato asignada a  $\nu_{as}(\text{COO})$  entre 1600 y 1700  $\text{cm}^{-1}$ , que muestra la presencia del ligando. Esta aparece a 1677  $\text{cm}^{-1}$  en el complejo, mucho más ancha e intensa que en el picolinato de sodio, que aparece en 1654  $\text{cm}^{-1}$ , lo que es evidencia de la coordinación al metal. El patrón de las bandas mayoritariamente se mantiene, con corrimientos y cambios de intensidad. En la zona de 500 a 1120  $\text{cm}^{-1}$  el patrón de bandas es muy similar al que presenta el picolinato de sodio, reforzando la idea de que el picolinato en (1) se encuentra desprotonado.

Se resuelve su estructura por difracción de rayos X en monocristales y la misma se muestra en la figura 5.2.2 y una lista de las distancias y ángulos de enlace más importantes se muestra en la tabla 5.2.2. El compuesto consiste en un ión Fe(III) coordinado a tres moléculas de ligando desprotonado en posición meridional. Presenta una estructura octaédrica ligeramente distorsionada donde el picolinato coordina mediante el N y uno de los oxígenos del carboxilato, formando anillos quelato de 5 miembros. Cristaliza en el grupo espacial  $C_2/c$ , con una molécula de agua de cristalización, que juega un papel importante estableciendo un arreglo infinito de enlaces de hidrógeno entre dos moléculas de  $[\text{Fe}(\text{pic})_3]$  relacionadas por simetría en la dirección  $[0\ 0\ 1]$ . Interacciones  $\pi - \pi$  y C-H -  $\pi$  también se encuentran presentes, ambas correspondientes a interacciones de los anillos fenilo.

Ángulos (°)	
O(3)-Fe-O(1)	90,9(1)
O(3)-Fe-O(2)	170,3(1)
O(3)-Fe-N(3)	100,8 (1)
O(3)-Fe-N(2)	90,6(1)
O(3)-Fe-N(1)	78,4 (1)
O(1)-Fe-O(2)	98,9(1)
O(1)-Fe-N(3)	91,0 (1)
O(1)-Fe-N(2)	79,2 (1)
O(1)-Fe-N(1)	169,0(1)
O(2)-Fe-N(3)	79,0(1)
O(2)-Fe-N(2)	91,4 (1)
O(2)-Fe-N(1)	91,8 (1)
N(3)-Fe-N(2)	165,2(1)
N(3)-Fe-N(1)	93,6(1)
N(2)-Fe-N(1)	98,0 (1)

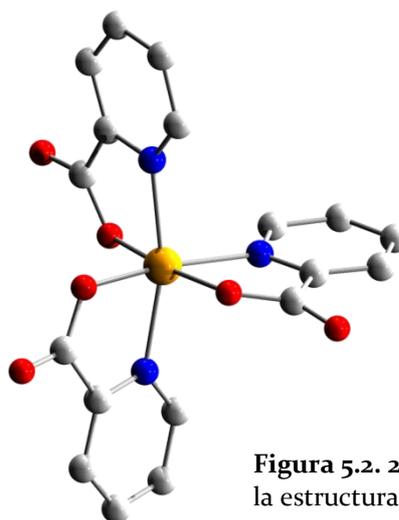


Figura 5.2. 2: Esquema de la estructura de (1).

Distancias de enlace (Å)	
Fe-O(1)	1,9808(3)
Fe-O(2)	1,9859(3)
Fe-O(3)	1,9624(3)
Fe-N(1)	2,1606(4)
Fe-N(2)	2,1521(3)
Fe-N(3)	2,1260(3)

Tabla 5.2. 2: Ángulos y distancias de enlace seleccionadas para el compuesto (1).

La estructura de este compuesto había sido reportada en el año 1996, con los mismos parámetros cristalográficos [8]. Además, en el año 2000 se reportó la estructura del compuesto  $[\text{Fe}(\text{pic})_3]\cdot\text{py}$  [9], compuesto que presenta ángulos y distancias de enlace prácticamente idénticos a los del compuesto (1).

### 5.3- $[\text{Fe}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{pic})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , (2)

#### Técnica de síntesis

Se realiza la síntesis descrita en bibliografía [11]:  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (404 mg, 1 mmol), Hpic (246 mg, 2 mmol) y urea (60 mg, 1 mmol) se disuelven en 20 mL de agua, obteniendo una disolución de color anaranjado pálido. Se calienta la mezcla sin agitación por 24 horas a 90 – 95 °C. Al finalizar el calentamiento la disolución se encuentra de color anaranjado fuerte. Se deja enfriar lentamente, obteniendo cristales con forma de aguja de color verde amarillento, rendimiento = 18 %. Se obtiene luego una segunda cosecha de 41 mg de sólido pulverulento verde amarillo. Los espectros FTIR de ambos sólidos son idénticos, rendimiento total = 31 %.

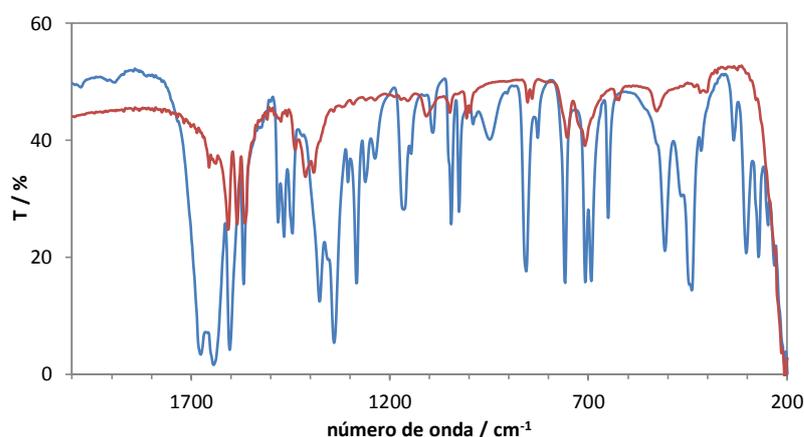
Caracterización estructural

Los datos experimentales ajustan a la fórmula  $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{pic})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , como se muestra en la tabla 5.3.1.

	Experimental (%)	Calculado (%)
<b>N</b>	8,6	8,6
<b>C</b>	44,2	44,2
<b>H</b>	3,2	3,1

**Tabla 5.3. 1:** Resultados del Análisis Elemental para el compuesto (2).

Se muestra el espectro infrarrojo para el compuesto (2) junto con el del picolinato de sodio en la figura 5.3.1.



**Figura 5.3. 1:** Espectro FTIR para el compuesto (2) (azul) y para el  $\text{Napic}\cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$  (rojo).

Se observa un doblete muy intenso en  $1676\text{-}1644\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al *stretching* asimétrico  $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$  del grupo carboxilato en (2), mientras que en el picolinato de sodio se observa una sola banda, mucho menos intensa, en  $1654\text{ cm}^{-1}$  como ya se mencionó previamente. La mayoría de las bandas presentes en el ligando desprotonado aparecen en el espectro de (2), pero con una intensidad apreciablemente mayor y corridas respecto a su posición en el espectro del ligando libre, lo que deja en evidencia la coordinación del picolinato al metal.

Los cristales obtenidos resultan adecuados para difracción de rayos X en monocristales, por lo que se resuelve su estructura, de la que se muestra un esquema en la figura 5.3.2. En las tablas 5.3.2 se enumeran las principales distancias y ángulos de enlace y en la tabla 5.3.3 los datos cristalográficos. La estructura de (2) no había sido resuelta hasta el momento, aunque sí se encontraban reportadas su síntesis y caracterización magnética [11].

El compuesto (2) consiste en dos iones Fe(III) unidos por dos OH<sup>-</sup> en los que el oxígeno actúa como puente  $\mu_2$ -O. Cada hierro presenta una estructura octaédrica distorsionada donde dos picolinatos coordinan mediante el N y uno de los oxígenos del carboxilato, formando anillos quelato de 5 miembros. Los dos OH<sup>-</sup> completan así el entorno octaédrico para cada ion metálico.

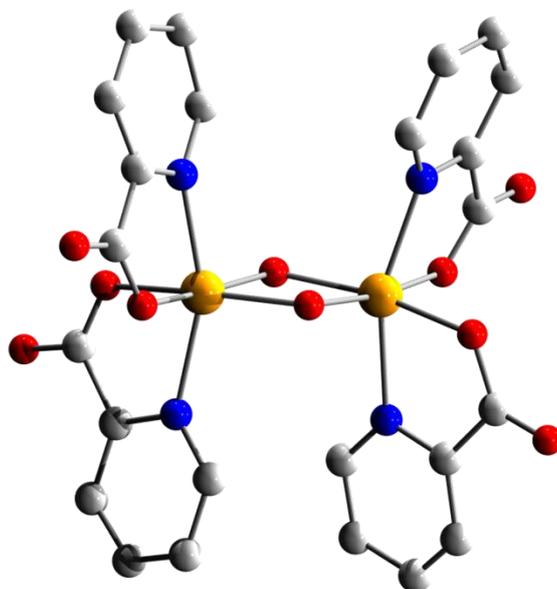


Figura 5.3. 2: Esquema de la estructura de (2).

Distancias de enlace (Å)			
Fe(1)-O(5)	1,9443(8)	Fe(2)-O(1)	1,9511(8)
Fe(1)-O(1)	2,0007(7)	Fe(2)-O(5)	1,9617(7)
Fe(1)-O(4)	2,0022(8)	Fe(2)-O(3)	1,9841(7)
Fe(1)-O(2)	2,0069(7)	Fe(2)-O(6)	2,0096(8)
Fe(1)-N(6)	2,1148(9)	Fe(2)-N(5)	2,0949(8)
Fe(1)-N(8)	2,1575(9)	Fe(2)-N(7)	2,1363(9)

Tabla 5.3. 2: Distancias y ángulos de enlace seleccionados para el compuesto (2).

Ángulos (°)			
O(5)-Fe(1)-O(1)	76,19(2)	O(1)-Fe(2)-O(5)	76,94(2)
O(5)-Fe(1)-O(4)	164,27(3)	O(1)-Fe(2)-O(3)	96,12(2)
O(5)-Fe(1)-O(2)	97,5(2)	O(1)-Fe(2)-O(6)	167,04(3)
O(5)-Fe(1)-N(6)	100,08(2)	O(1)-Fe(2)-N(5)	98,06(2)
O(5)-Fe(1)-N(8)	98,63(2)	O(1)-Fe(2)-N(7)	99,30(2)
O(1)-Fe(1)-O(4)	89,26(2)	O(5)-Fe(2)-O(3)	171,63(2)
O(1)-Fe(1)-N(6)	171,93(2)	O(5)-Fe(2)-O(6)	91,21(2)
O(1)-Fe(1)-N(8)	97,62(2)	O(5)-Fe(2)-N(5)	98,99(2)
O(1)-Fe(1)-N(8)	98,02(2)	O(5)-Fe(2)-N(7)	97,88(2)
O(4)-Fe(1)-O(2)	97,43(2)	O(3)-Fe(2)-O(6)	96,09(2)
O(4)-Fe(1)-N(6)	87,57(2)	O(3)-Fe(2)-N(5)	77,14(2)
O(4)-Fe(1)-N(8)	77,24(2)	O(3)-Fe(2)-N(7)	87,78(2)
O(2)-Fe(1)-N(6)	78,25(2)	O(6)-Fe(2)-N(5)	88,87(2)
O(2)-Fe(1)-N(8)	87,90(2)	O(6)-Fe(2)-N(7)	76,88(2)
N(6)-Fe(1)-N(8)	157,98(3)	N(5)-Fe(2)-N(7)	158,093(3)

Tabla 5.3. 2 (cont): Distancias y ángulos de enlace seleccionados para el compuesto (2).

Datos cristalográficos	(2)
Formula	C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub> ·H <sub>2</sub> O
Peso fórmula	652,12
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1(2)
a, b, c [Å]	7,366(3); 12,752(5); 14,031(5)
α, β, γ [°]	88,30(3); 77,21(2); 80,69(3)
V [Å <sup>3</sup> ]	1268,29(859)
D(calc) [g/cm <sup>3</sup> ]	1,74911
Recolección de datos	
Temperatura (K)	293
Radiación [Å]	0,71075
θ Min-Max [°]	3,1 – 25,0
Refinamiento	
Nref, Npar	3206, 269
R, wR <sup>2</sup> , S	0,059, 0,149, 1,04
w = 1/[σ <sup>2</sup> (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> ) + (0,0697P) <sup>2</sup> + 2,4865P] donde P = (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> + 2F <sub>c</sub> <sup>2</sup> )/3	

Tabla 5.3. 3: Datos cristalográficos para (2).

La molécula presenta centro de inversión y cristaliza en el grupo espacial  $P-1(2)$ , con una molécula de agua de cristalización. Esta estructura resulta muy similar a la reportada para  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-OMe})_2(\text{pic})_4]$ , en el que son entidades  $\text{MeO}^-$  las que actúan como puente [10].

Si se compara esta estructura con la del compuesto **(1)** se observa que las distancias de enlace Fe-O y Fe-N son muy similares, lo que resultaba esperable dada la similitud estructural entre ambos compuestos. Los ángulos, por otra parte, varían un poco más, a causa de la formación de los puentes oxo, pero la variación tampoco es muy grande.

## COMPUESTOS DE Fe(III) CON PICOLINATO Y OTROS CARBOXILATOS

### 5.4- $(PPh_4)[Fe_4O_2(O_2CR)_7(pic)_2] \cdot 2H_2O$ , $R = Ph$ (3), $C(Me)_3$ , (4)

Más allá de los múltiples intentos no se logró obtener complejos de mayor nuclearidad utilizando ácido picolínico como único ligando. En vista de estos resultados, se decidió modificar esta vía de síntesis como forma de obtener compuestos polinucleares. Se parte entonces de precursores oligonucleares  $[Fe_3O(O_2CPh)_6(H_2O)_3](O_2CPh)$ , y  $[Fe_3O(O_2CC(Me)_3)_6(H_2O)_3]Cl$ . compuestos oligonucleares de Fe(III) (polinucleares de baja nuclearidad) ya reportados como precursores, en busca de compuestos de nuclearidad más alta.

#### Sistema Fe(III)/picolinato/ $RCO_2^-$

En este trabajo de tesis se utilizaron como Estos precursores resultaron adecuados ya que la presencia de los otros carboxilatos favoreció la formación de estructuras polinucleares de mayor tamaño. Tanto el pivalato como el benzoato pueden actuar como puentes  $\mu$ -1,3 coordinando un Fe con cada uno de sus átomos de O, de hecho, como aparecen en estos dos precursores. Lo que se buscaba entonces era la formación de estructuras polinucleares de nuclearidad más alta.

Se sintetizaron 7 compuestos de la familia Fe(III)/picolinato/ $RCO_2^-$ , preparados a partir de los mencionados “carboxilatos básicos de hierro” como precursores y picolinato. Para ello, se tomó como base la síntesis de compuestos tetranucleares de Mn, de la forma  $[Mn_4O_2(O_2CR)_7(pic)_2]^-$  [30], intentando obtener resultados similares con Fe(III). Se ensayaron mediante este tipo de síntesis ambos precursores oligonucleares, esperando en ambos casos resultados similares entre sí, y también a lo reportado con Mn. De hecho, esto fue lo que ocurrió, como lo muestran los resultados.

### $(PPh_4)[Fe_4O_2(O_2CPh)_7(pic)_2] \cdot 2H_2O$ , (3)

#### Técnica de síntesis

A una suspensión de  $[Fe_3O(O_2CPh)_6(H_2O)_3](O_2CPh)$  (218 mg, 0,20 mmol) en MeCN (10 mL) se agrega con agitación cloruro de tetrafenilfosfonio (143 mg, 0,38 mmol) hasta obtener una solución de color rojo ladrillo, levemente turbia. Se agrega picolinato de sodio (60 mg, 0,40 mmol) disuelto en agua (200  $\mu$ L) observándose inmediatamente un oscurecimiento del color, hasta alcanzar un tono ámbar. Se filtra por papel, para eliminar cualquier traza de sólido presente, que se descarta y el filtrado se deja evaporar lentamente Al cabo de 10 días aparecen en el fondo cristales prismáticos de color ámbar oscuro. El sólido se filtra y se lava con dos porciones de 5 mL de MeCN frío, rendimiento  $\cong$  50 %.

Caracterización estructural

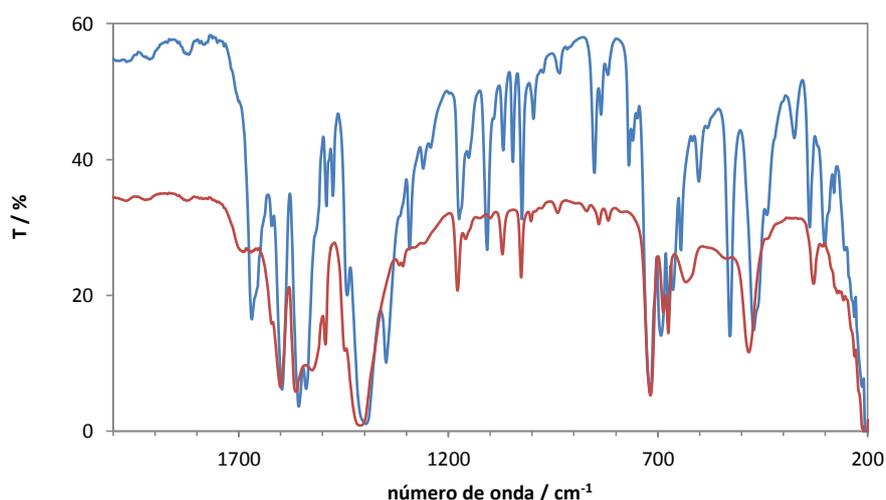
El análisis elemental de elementos livianos ajusta a la fórmula  $(\text{PPh}_4)[\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CPh})_7(\text{pic})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , como se muestra en la tabla 5.4.1.

	Experimental (%)	Calculado (%)
<b>N</b>	1,7	1,6
<b>C</b>	59,2	59,3
<b>H</b>	4,2	3,9

**Tabla 5.4. 1:** Análisis elemental de elementos livianos para el compuesto (3).

Se realiza la caracterización espectral del compuesto mediante FTIR, y se compara el espectro obtenido con el de  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CPh})_6(\text{H}_2\text{O})_3](\text{O}_2\text{CPh})$  como se muestra en la figura 5.4.1, y también con el del  $\text{PPh}_4\text{Cl}\cdot x\text{H}_2\text{O}$  y el  $\text{Napic}\cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ .

Al observar el espectro del compuesto (3) se aprecia claramente la presencia de bandas debidas a los benzoatos. Las mismas, algo corridas, se pueden distinguir en el precursor. Las bandas intensas entre de  $1540$  y  $1670\text{ cm}^{-1}$  y  $1340$  y  $1420\text{ cm}^{-1}$ , pueden asignarse a los modos vibracionales de los carboxilatos  $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$  y  $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$  respectivamente.



**Figura 5.4. 1:** Espectros FTIR para el compuesto (3) (azul) y para el compuesto  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CPh})_6(\text{H}_2\text{O})_3](\text{O}_2\text{CPh})$  (rojo).

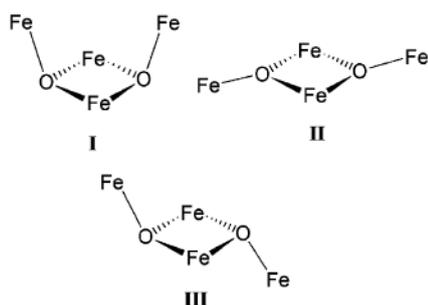
Aparecen además en el compuesto (3) otras bandas que se pueden asignar a la presencia del picolinato coordinado, como la ancha y bastante intensa alrededor de  $1660\text{ cm}^{-1}$ . Las demás bandas del picolinato se ubican en zonas muy similares a las de los benzoatos, debido a su similitud estructural, solapándose unas con otras. Por último, al ser el compuesto (3) una sal de tetrafenilfosfonio, se observan en su espectro FTIR

algunas de las bandas de este catión, como la débil alrededor de  $1620\text{ cm}^{-1}$ , las finas a  $1440$ ,  $1108$  y  $690\text{ cm}^{-1}$ .

Se completa la caracterización con la resolución de la estructura mediante difracción de rayos X en monocristales, confirmando de esta manera la fórmula propuesta.

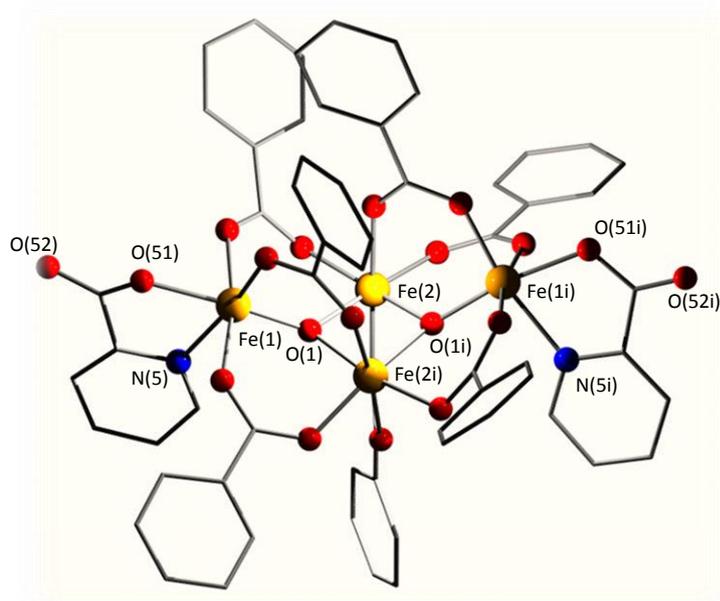
La obtención del compuesto (3) fue reportada en el año 1998 mediante un procedimiento de síntesis diferente. Sin embargo su estructura cristalina no se encontraba reportada hasta el momento. El compuesto cristaliza en un grupo espacial monoclinico centrosimétrico  $P2_1/n$ . Su estructura consiste en aniones discretos  $[\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CPh})_7(\text{pic})_2]^-$ , cationes  $\text{PPh}_4^+$  y moléculas de agua. Se muestra un diagrama de la estructura del anión en la figura 5.4.2 y los datos del refinamiento en la tabla 5.4.2.

Cada anión presenta simetría  $C_2$  y contiene un core tetranuclear de tipo *butterfly*  $[\text{Fe}_4(\mu_3\text{-O})_2]^{8+}$ . Los compuestos tetranucleares de Fe(III) con puentes oxo que presentan este tipo de core han sido bastante estudiados. Casi todos los ejemplos conocidos presentan una conformación curva (*bent* en inglés) o tipo I, o una conformación plana de los cuatro átomos de hierro, tipo II. Se muestran las posibles conformaciones en el esquema 5.4.1. En la primera, los iones tetraédricos  $\mu_3\text{-O}^{2-}$  se encuentran en el mismo lado de los planos  $\text{Fe}_3$  fusionados (I), en cambio en la segunda se encuentran apuntando hacia lados opuestos (II). Existe una tercer conformación, clasificada como tipo III, bastante más rara, la que resulta ser un híbrido entre los tipos I y II [31]. En el caso del compuesto (3)·2H<sub>2</sub>O la conformación adoptada es de tipo I.



**Esquema 5.4.1:** Tipos de conformaciones posibles para el core  $[\text{Fe}_4(\mu_3\text{-O})_2]^{8+}$ . Extraído de [31].

Dos de los Fe se encuentran en lo que podría llamarse el “cuerpo” de la mariposa, mientras que los otros dos se posicionan en las puntas de las “alas”. Estas últimas, consisten en tres átomos de hierro unidos mediante iones  $\mu_3\text{-O}^{2-}$  piramidales. Estos iones se encuentran fuera del plano de los triángulos  $\text{Fe}_3$  por  $0,280(3)\text{ \AA}$  y están del mismo lado del rombo  $\text{Fe}_4$  que no es plano. La suma de los ángulos Fe-O-Fe alrededor de los  $\mu_3\text{-O}^{2-}$  es de  $353,1(2)^\circ$ . El ángulo diedro entre los dos planos  $\text{Fe}_3$  es de  $145,28(3)^\circ$ .



**Figura 5.4. 2:** Estructura del anión  $[\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CPh})_7(\text{pic})_2]^-$  en (3). Los átomos relacionados por simetría se obtienen aplicando  $i = 1/2 - x, y, 3/2 - z$ .

Seis grupos carboxilato, provenientes de los benzoatos, actúan como puentes *syn-syn*  $\mu_2$  o  $2.11$  según la notación de Harris<sup>1</sup> [32] entre los pares  $\text{Fe}_2$  de las “alas”, y un séptimo carboxilato une los dos  $\text{Fe}$  bisagra del cuerpo. La geometría de los iones  $\text{Fe(III)}$  terminales hexacoordinados se aproxima a la octaédrica donde la esfera de coordinación se completa con grupos quelantes picolinato terminales. El átomo de oxígeno libre de cada grupo carboxilato del picolinato puede actuar como aceptor de enlaces de hidrógeno con moléculas de agua. También el otro átomo de oxígeno del picolinato, unido al  $\text{Fe}$  puede participar en un enlace de hidrógeno más débil. Ambos enlaces, conectan a los clusters  $\text{Fe}_4$  estableciendo una cadena infinita a lo largo de la dirección cristalográfica  $[0\ 0\ 1]$ , como se muestra en la figura 5.4.3. En las tablas 5.4.3 y 5.4.4 se muestran algunas distancias y ángulos de enlace seleccionados, y en la tabla 5.4.5 los parámetros para los enlaces de hidrógeno.

<sup>1</sup> La notación de Harris describe el modo de puentear de un ligando como  $[\text{X}.\text{Y}_1\text{Y}_2\text{Y}_3\text{...Y}_n]$  donde  $\text{X}$  es el número total de átomos metálicos unidos por el ligando, y cada valor de  $\text{Y}$  refiere al número de átomos metálicos unidos a los diferentes átomos donores.

<b>Datos cristalográficos</b>	
<b>Formula</b>	(3) $C_{85}H_{63}Fe_4PN_2O_{20} \cdot 2H_2O$
<b>Peso fórmula</b>	1722,82
<b>Sistema cristalino</b>	Monoclinico
<b>Grupo espacial</b>	$P2/n$
<b>a, b, c [Å]</b>	14,563(12); 18,876(5); 15,019(8)
<b><math>\beta</math> [°]</b>	105,21(4)
<b>V [Å<sup>3</sup>]</b>	3984(4)
<b>Z</b>	2
<b>D(calc) [g/cm<sup>3</sup>]</b>	1,436
<b><math>\mu</math>(MoK<math>\alpha</math>) [ /mm ]</b>	0,81
<b>Tamaño cristalino [mm]</b>	0,20 x 0,20 x 0,40
<b>Recolección de datos</b>	
<b>Temperatura (K)</b>	293
<b>Radiación [Å]</b>	0,71073
<b><math>\theta</math> Min-Max [°]</b>	2,0, 27,5
<b>Set de datos</b>	0:18; -4:24; -19:18
<b>Tot., Datos Uniq. R(int)</b>	12148, 9135, 0.080
<b>Datos observados</b>	5049
<b>[I &gt; 2,0 <math>\sigma</math>(I)]</b>	
<b>Refinamiento</b>	
<b>Nref, Npar</b>	9135, 524
<b>R, wR<sup>2</sup>, S</b>	0,0861, 0,2984, 1,07
$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0461P)^2 + 3,4901P]$ donde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	

Tabla 5.4. 2: Datos cristalográficos para el compuesto (3).

Distancias de enlace (Å)			
Fe(1)-O(1)	1,840(3)	Fe(2)-O(1)	1,918(4)
Fe(1)-O(22)	1,985(4)	Fe(2)-O(11)	2,068(4)
Fe(1)-O(31)	2,074(5)	Fe(2)-O(21)	2,070(4)
Fe(1)-O(42)	2,054(5)	Fe(2)-O(41)	2,010(4)
Fe(1)-O(51)	2,030(4)	Fe(2)-O(1) <sup>i</sup>	1,940(4)
Fe(1)-N(51)	2,177(5)	Fe(2)-O(32) <sup>i</sup>	2,028(5)
Distancias metal - metal (Å)			
Fe(1)···Fe(2)	3,315(2)		
Fe(2)···Fe(2) <sup>i</sup>	2,849(3)		
Fe(1)···Fe(2) <sup>i</sup>	3,480(2)		

Tabla 5.4.3: Distancias interatómicas seleccionadas para el compuesto (3). Código de simetría  $i = 1/2-x, y, 3/2-z$ .

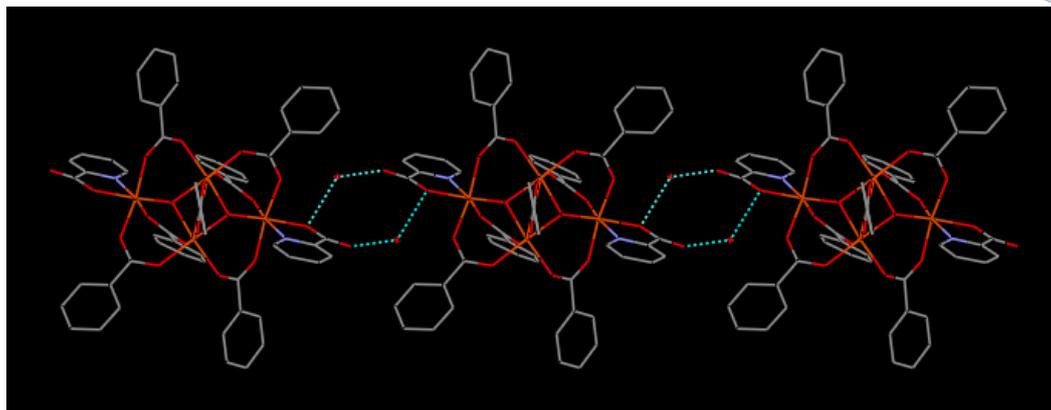
Ángulos (°)			
Fe(1)-O(1)-Fe(2)	123,8(2)	Fe(2)-O(1)-Fe(2) <sup>i</sup>	95,19(14)
Fe(1)-O(1)-Fe(2) <sup>i</sup>	134,0(2)		
O(1)-Fe(1)-O(22)	95,90(17)	O(1)-Fe(2)-O(11)	89,37(15)
O(1)-Fe(1)-O(31)	92,52(19)	O(1)-Fe(2)-O(21)	88,22(15)
O(1)-Fe(1)-O(42)	93,76(19)	O(1)-Fe(2)-O(41)	98,34(16)
O(1)-Fe(1)-O(51)	170,98(16)	O(1)-Fe(2)-O(1) <sup>i</sup>	84,42(16)
O(1)-Fe(1)-N(51)	94,27(16)	O(1)-Fe(2)-O(32) <sup>i</sup>	169,52(16)

Tabla 5.4.4: Ángulos seleccionados para el compuesto (3). Código de simetría  $i = 1/2-x, y, 3/2-z$ .

D - H ... A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
Ow1-Hw1...O52 <sup>ii</sup>	0,91(7)	2,06(7)	2,874(8)	148(6)
Ow1-Hw2...O51 <sup>i</sup>	0,90(7)	2,10(7)	2,994(9)	173(6)

Tabla 5.4. 5: Parámetros de enlaces de hidrógeno seleccionados para el complejo (3). D = dador, A = aceptor, transformaciones de simetría para generar átomos equivalentes:

$$ii = x, y, 1+z, i = 1/2-x, y, 3/2-z.$$



**Figura 5.4. 3:** Enlaces de H entre los iones  $[\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CPh})_7(\text{pic})_2]^-$  en la dirección  $[0\ 0\ 1]$  para el compuesto (3). Los enlaces de H se indican en celeste.



#### Técnica de síntesis

La técnica es similar a la anterior, pero utilizando  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}(\text{Me})_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (177 mg, 0,20 mmol). Al cabo de 10 días aparecen cristales de color marrón. El sólido se filtra y se lava con dos porciones de 5 mL de MeCN, rendimiento  $\cong 30\%$ .

#### Caracterización estructural

Se caracteriza el compuesto mediante análisis elemental de elementos livianos, ajustando a la fórmula  $(\text{PPh}_4)[\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{Me})_3)_7(\text{pic})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , como se muestra en la tabla 5.4.6.

	Experimental (%)	Calculado (%)
<b>N</b>	1,8	1,8
<b>C</b>	53,7	53,9
<b>H</b>	6,2	6,0

**Tabla 5.4. 6:** Análisis elemental de elementos livianos para el compuesto (4).

El espectro FTIR obtenido es similar al del compuesto (3). Se muestra en la tabla 5.4.7 una lista de las principales bandas del compuesto (4), comparadas con las observadas para el compuesto (3).

No se obtienen para este compuesto monocristales de calidad para difracción de rayos X, a causa de que los cristales resultan inestables al aire (se hacen polvo en contacto con la atmósfera), por lo que no se ha determinado su estructura.

(4)	(3)
1656m	1669m
1580s	1597s
1543m	1557s
1483s	1539s
1417s	1397vs
1374m	
1361m	1349m
1294 m	1292m
1227m	1174m
	1024m
852m	851m
724m	718s
690m	692m
604m	602m
436m	471s

**Tabla 5.4. 7:** Principales bandas presentes en los espectros FTIR para (3) y (4).

### Estudios en disolución

#### Espectrometría de masas

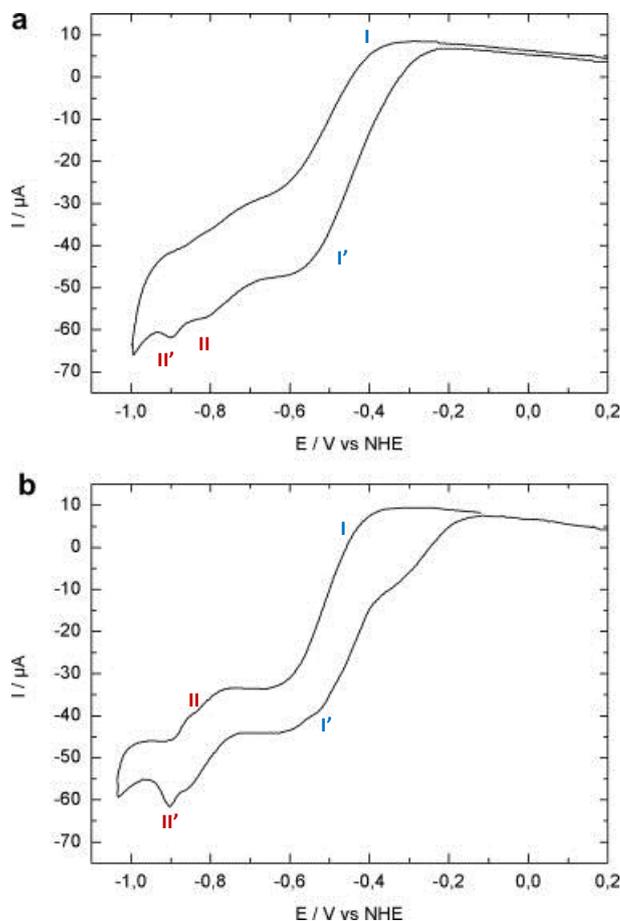
Se realizan los espectros de masas ESI-MS para los compuestos (3) y (4) en MeCN. Los mismos se muestran en el apéndice II En el caso de (3) se observa el fragmento más intenso centrado en un valor  $m/z$  de 1349. El mismo corresponde a  $[\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_2(\text{O}_2\text{CPh})_7(\text{pic})_2+2\text{H}]^-$ , y esta asignación es consistente con el hecho de que las especies de Fe(III) son fácilmente reducidas en el modo de iones negativos [33]. Esto sugiere la existencia de la especie  $[\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CPh})_7(\text{pic})_2]^-$  en la disolución.

Para el compuesto (4) se detecta el fragmento  $[\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{Me})_3)_7(\text{pic})_2+2\text{H}]^-$  como la señal más intensa centrada en  $m/z$  de 1209. Esta asignación, más la comparación este espectro de masas con el de (3) llevan a formular a (4) como el análogo al compuesto (3) con pivalato.

#### Propiedades electroquímicas

En la figura 5.4.4 se muestran los perfiles voltamperimétricos de Au-*pc*, en disoluciones de (3) y (4) en MeCN, obtenidos a una velocidad de barrido de 0,050 Vs<sup>-1</sup>.

De los perfiles obtenidos es posible detectar cuatro cuplas en ambos casos, relacionadas al par Fe(III)/Fe(II) de los átomos de hierro en el core de los dos complejos. Estas cuatro cuplas, que se resuelven mejor trabajando a bajos valores de  $v$ , se encuentran diferenciadas en dos grupos, de dos cuplas cada uno.



**Figura 5.4. 4:** Perfiles voltamperimétricos de Au-*pc* en solución 1 mM de (3) **a** y (4) **b**, en solución 0,04 M en NEt<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> en MeCN.

El primer grupo de dos cuplas (marcadas en azul), se detecta en ambos complejos mostrando características muy similares. La primera cupla (I) se ubica a un potencial redox formal de  $E^{\circ} = -0,31$  V, calculado como  $E^{\circ} = [E_{pa} + E_{pc}]/2$ , con una separación de los picos de potencial anódico y catódico  $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 0,11$  V. El proceso es controlado por la transferencia electrónica lenta, con una pendiente de 30 mV/década para el pico de potencial catódico, lo que está en concordancia con un coeficiente de transferencia de a 0,5 para un proceso de intercambio de un electrón. La segunda cupla de este grupo presenta un  $E^{\circ} = -0,45$  V con un  $\Delta E_p = 0,14$  V, y un potencial de pico,  $E_p$ , independiente de  $v$ .

Para (3), el segundo grupo de cuplas (marcado en rojo) se detecta a  $E^{\circ} = -0,82$  V y  $E^{\circ} = -0,92$  V con un  $\Delta E_p = 0,06$  V en ambos casos, mostrando un proceso de transferencia electrónica lenta con una pendiente de 24 mV/década para el pico de potencial catódico del segundo escalón.

Para el caso de (4) el segundo grupo involucra una cupla a  $E^{o} = -0,85$  V con un  $\Delta E_p = 0,06$  V, para un proceso de transferencia lenta del electrón con una pendiente de 22 mV/década para el potencial de pico catódico. La otra cupla presenta un  $E^{o} = -0,94$  V y un  $\Delta E_p = 0,06$  V, y muestra otra vez un proceso de transferencia lenta con una pendiente de 18 mV/década para ambos picos de potencial anódico y catódico.

Todo el proceso involucra la difusión de las especies electroactivas hacia la superficie del electrodo, de acuerdo al ajuste lineal de  $E_p$  versus  $V^{1/2}$ . La evaluación de las disoluciones al final de las medidas muestra la presencia de un precipitado rojo-marrón para ambos complejos, el que puede atribuirse a la formación de hidróxido férrico. En este caso, se observa una señal adicional (que no se muestra en la figura 5.4.4) con  $E^{o} = -0,65$  V,  $\Delta E_p = 0,01$  V, y  $E_p$  independiente de  $v$  en concordancia con un proceso de adsorción cuasi reversible [34].

Estos resultados, junto a los estudios de espectrometría de masas, sugieren que las estructuras moleculares de los aniones (3) y (4) son retenidas en disolución de MeCN, por lo menos si se consideran períodos de tiempo relativamente cortos (de unas horas). Ambas especies son relativamente fáciles de reducir, en procesos sucesivos que involucran a los cuatro átomos de hierro.

### 5.5- Síntesis en ausencia de cationes voluminosos



#### Técnica de síntesis

Se suspende  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CPh})_6(\text{H}_2\text{O})_3](\text{O}_2\text{CPh})$  (218 mg, 0,20 mmol) en MeCN (10 mL), y se agrega  $\text{Napic} \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$  disuelto en agua (60 mg, 0,38 mmol en 200  $\mu\text{L}$ ). La disolución se deja tapada y quieta, observándose la precipitación de un sólido cristalino en forma de prismas de color rojo oscuro. El sólido se filtra y se lava con dos porciones de 5 mL de MeCN frío, rendimiento  $\cong 40$  %.

#### Caracterización estructural

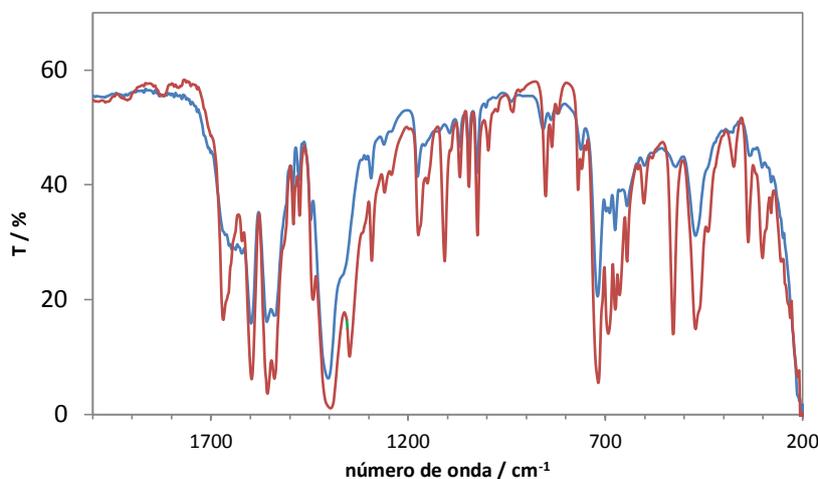
Los resultados obtenidos para muestras tratadas en desecador de  $\text{SiO}_2$  a vacío por 24 horas se ajustan a la fórmula  $[\text{Fe}_8\text{Na}_4\text{O}_4(\text{O}_2\text{CPh})_{16}(\text{pic})_4(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , y se presentan en la tabla 5.5.1;

	Experimental (%)	Calculado(%)
<b>N</b>	1,9	1,8
<b>C</b>	51,9	51,5
<b>H</b>	3,4	3,6

**Tabla 5.5. 1:** Análisis elemental de elementos livianos para el compuesto (5).

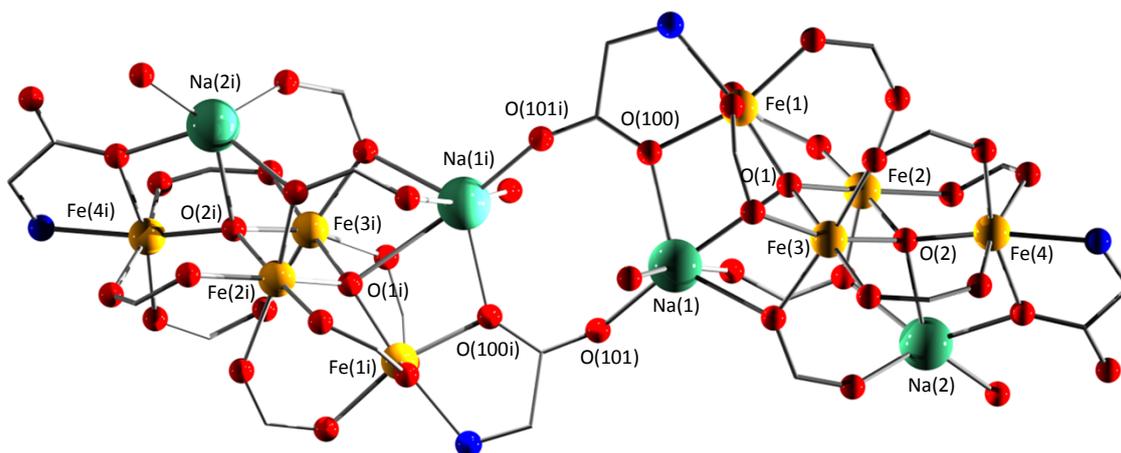
El complejo resulta insoluble en la mayoría de los solventes comunes, por lo que su caracterización mediante espectrometría de masas ESI-MS no resulta posible.

Se muestra en la figura 5.5.1 el espectro del compuesto, y se lo compara con el del compuesto (3). Si no se consideran las bandas a 996, 692 y 527  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes al catión tetrafenilfosonio, por espectroscopía FTIR los compuestos casi no pueden distinguirse, salvo por una banda cercada a 1650  $\text{cm}^{-1}$  en (3) posiblemente debida a modos vibracionales de los carboxilatos.



**Figura 5.5. 1:** Espectro FTIR para el compuesto (5) (azul) comparado con el del compuesto (3) (rojo).

Se logra separar monocristales de calidad para difracción de rayos X, lo que permite conocer la estructura de este nuevo compuesto. Se muestran los datos cristalográficos en la tabla 5.5.2. La estructura se parece en parte a la del compuesto (3), lo que explica la similitud de los espectros infrarrojos, pero corresponde a un complejo más grande, formado por dos unidades muy parecidas al anión en (3) unidas entre sí mediante dos picolinatos que actúan como puente. Los átomos de sodio en vez de encontrarse como contraiones, forman parte de la estructura de la molécula, como se muestra en las figuras 5.5.2 y 5.5.3.



**Figura 5.5. 2:** Estructura del core metálico de (5).

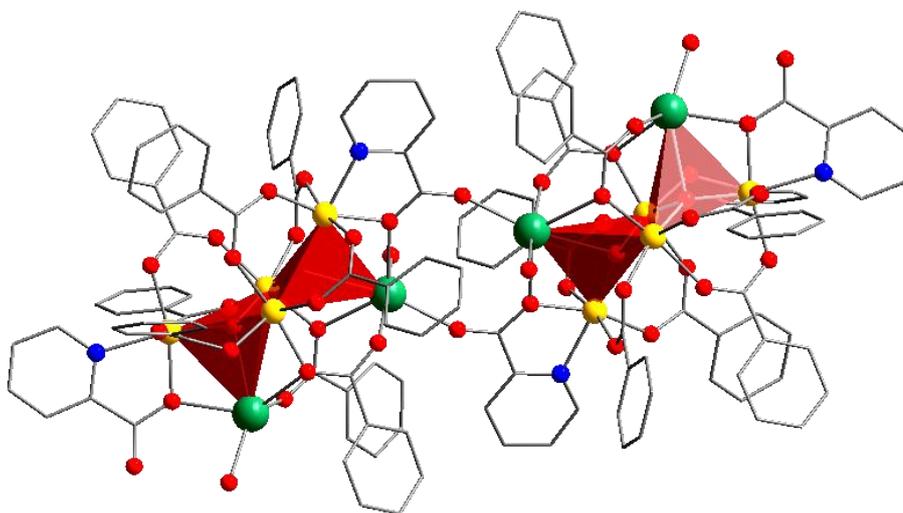
Datos cristalográficos		(5)
Formula	$C_{136}H_{104}Na_4Fe_8N_4O_{48} \cdot H_3C_2N \cdot 9H_2O$	
Peso fórmula	3302,18	
Sistema cristalino	Triclinic	
Grupo espacial	P-1	
a, b, c [Å]	14,236(3); 14,601(3); 19,320(4)	
$\alpha, \beta, \gamma$ [°]	85,22(3); 86,73(3); 65,83(3)	
V [Å <sup>3</sup> ]	3649,9(16)	
Z	1	
D(calc) [g/cm <sup>3</sup> ]	1,502	
$\mu$ (MoK $\alpha$ ) [ /mm ]	0,877	
F(ooo)	1694	
Tamaño cristalino [mm]	0,03 x 0,17 x 0,18	
Recolección de datos		
Temperatura (K)	296	
Radiación [Å]	0,71073	
$\theta$ Min-Max [°]	1,5; 25,0	
Set de datos	-16:16; -17:17; -22:18	
Tot., Datos Uniq. R(int)	57909, 12802, 0,045	
Datos observados	8957	
[I > 2,0 $\sigma$ (I)]		
Refinamiento		
Nref, Npar	12, 802, 988	
R, wR <sup>2</sup> , S	0,0447, 0,1105, 1,03	
$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0461P)^2 + 3.4901P]$ donde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$		

**Tabla 5.5. 2:** Datos cristalográficos para el compuesto (5).

El compuesto (5), cristaliza en el grupo espacial triclinico P $\bar{1}$ . La estructura consiste en entidades dodecanucleares {Fe<sub>8</sub>Na<sub>4</sub>} y moléculas de solvente. Dos ligandos picolinato actúan como puentes uniendo dos subunidades equivalentes {Fe<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>( $\mu_4$ -O)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CPh)<sub>8</sub>(pic)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>} relacionadas por un centro cristalográfico de inversión, como se muestra en la figura 5.5.3. Este tipo de puentes puede describirse como 3.2<sub>12</sub>1<sub>3</sub>1<sub>1</sub> usando la notación de Harris, la cual se muestra en el esquema 5.5.1.

Los cuatro átomos de Fe de cada subunidad pertenecen, como ya se mencionó, a un core muy similar al de (3), con Fe(2) y Fe(3) a lo largo del cuerpo de la mariposa, conectados por dos puentes de oxígeno a Fe(1) y Fe(4), de las puntas de las alas. En este caso, los oxígenos puente  $\mu_4\text{-O}^{2-}$  presentan un entorno de coordinación tetraédrico, en los que la cuarta posición es ocupada por los iones Na. La suma de los ángulos Fe-O-Fe alrededor de los grupos  $\mu_4\text{-O}^{2-}$  es  $347(1)^\circ$  para O(2) y el ángulo diedro entre los dos planos Fe<sub>3</sub> es  $139,12(3)^\circ$ .

Los átomos de Na modifican el arreglo de los ligandos periféricos alrededor de la jaula metálica de cada subunidad. Seis grupos benzoato conectan a los Fe del cuerpo con los de las alas de la mariposa, mientras que otros dos ligandos benzoato unen los hierros del cuerpo con ambos átomos de Na. Esta disposición bastante particular de ocho grupos carboxilato puente da lugar un core del tipo  $[\text{Fe}_4\text{Na}_2(\mu_4\text{-O})_2]^{10+}$ , previamente observado en las estructuras de  $[\text{Fe}_4\text{Na}_2\text{O}_2(\text{O}_2\text{CMe}_3)_{10}(\text{MeCN})(\text{Me}_2\text{CO})]$  y  $[\text{Fe}_4\text{Na}_2\text{O}_2(\text{O}_2\text{CMe}_3)_{10}(\text{HO}_2\text{CMe}_3)_2]\cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [35].



**Figura 5.5. 3:** Estructura de (5), se muestran en rojo los poliedros de coordinación de los átomos de oxígeno puente.

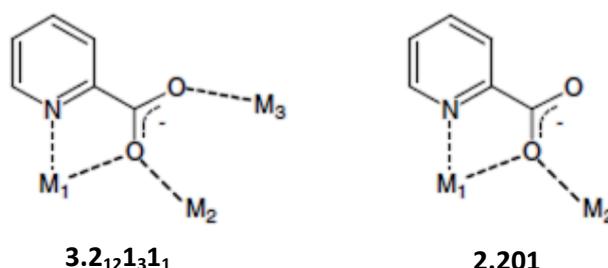
Distancias de enlace (Å)					
Fe(1)-O(1)	1,852(2)	Fe(3)-O(1)	1,967(2)	Na(1)-O(1)	2,814(3)
Fe(1)-O(11)	2,023(3)	Fe(3)-O(2)	1,939(2)	Na(1)-O(1w)	2,370(4)
Fe(1)-O(31)	2,034(2)	Fe(3)-O(10)	2,062(3)	Na(1)-O(21)	2,485(3)
Fe(1)-O(60)	2,016(2)	Fe(3)-O(21)	2,009(3)	Na(1)-O(41)	2,343(3)
Fe(1)-O(100)	2,022(2)	Fe(3)-O(71)	2,100(3)	Na(1)-O(100)	2,349(3)
Fe(1)-N(100)	2,170(3)	Fe(3)-O(81)	2,015(2)	Na(1)-O(101)	2,262(3)
Fe(2)-O(1)	1,924(2)	Fe(4)-O(2)	1,856(2)	Na(2)-O(2)	2,595(3)
Fe(2)-O(2)	1,977(2)	Fe(4)-O(51)	2,056(2)	Na(2)-O(3w)	2,284(5)
Fe(2)-O(30)	2,024(2)	Fe(4)-O(70)	2,006(3)	Na(2)-O(20)	2,212(3)
Fe(2)-O(40)	2,023(3)	Fe(4)-O(80)	2,037(2)	Na(2)-O(40)	2,334(3)
Fe(2)-O(50)	2,047(3)	Fe(4)-O(90)	2,021(3)	Na(2)-O(90)	2,295(3)
Fe(2)-O(61)	2,073(3)	Fe(4)-N(90)	2,191(3)		
Distancias M - M (Å)					
Fe(1)...Fe(2)	3,268(2)	Fe(1)...Fe(1) <sup>i</sup>	8,729(3)		
Fe(1)...Fe(3)	3,462(2)	Fe(1)...Fe(2) <sup>i</sup>	9,912(3)		
Fe(1)...Fe(4)	5,706(3)	Fe(1)...Fe(3) <sup>i</sup>	9,511(3)		
Fe(2)...Fe(3)	2,916(1)	Fe(1)...Fe(4) <sup>i</sup>	12,441(5)		
Fe(2)...Fe(4)	3,446(3)	Fe(2)...Fe(2) <sup>i</sup>	11,902(4)		
Fe(3)...Fe(4)	3,321(3)	Fe(2)...Fe(3) <sup>i</sup>	11,255(5)		

Tabla 5.5. 3: Distancias interatómicas seleccionadas para el compuesto (5).

Ángulos (°)	
Fe(1)-O(1)-Fe(2)	119,85(12)
Fe(2)-O(1)-Fe(3)	97,09(11)
Fe(1)-O(1)-Fe(3)	130,08(14)
Fe(3)-O(2)-Fe(4)	122,11(13)
Fe(2)-O(2)-Fe(3)	96,26(11)
Fe(2)-O(2)-Fe(4)	128,08(13)

Tabla 5.5. 4: Ángulos de enlace seleccionados para el compuesto (5).

Otra diferencia adicional con (3) es que los picolinatos terminales unen los Fe(4) puntas de alas con los Na(2). Si se usa la notación de Harris, este modo de coordinación puede describirse como 2.201, como se muestra en el esquema 5.5.1. La esfera de coordinación alrededor del Na(2) se completa con una molécula de agua, dando lugar a una geometría bipiramidal trigonal distorsionada, con O(90) de picolinato, O(29) y O(40) provenientes de dos benzoatos ecuatoriales y O(3w) y  $\mu_4\text{-O}^{2-}$  como átomos donores axiales. El Na(1) presenta una geometría hexacoordinada altamente distorsionada provista por la coordinación de los oxígenos O(21) y O(41) de los benzoatos, O(1w) de una molécula de agua, O(1) del puente  $\mu_4\text{-O}^{2-}$  y O(100) y O(101) de los dos picolinatos que unen ambas subunidades.



**Esquema 5.5. 1:** Modos de coordinación del picolinato en el compuesto (5). Los números debajo refieren a la notación de Harris.

La menor distancia entre átomos de Fe ubicados en fragmentos diferentes es de 8,729(3) Å para Fe(i) – Fe(ii) ( $i = -x, 1-y, -z$ ); se muestra una selección de las distancias y ángulos de enlace en las tablas 5.5.3 y 5.5.4.

La mayoría del solvente libre se aloja en el espacio intermolecular entre las unidades  $\{\text{Fe}_8\text{Na}_4\}$ . Los oxígenos de las aguas O(4w), O(5w), O(6w) y O(7w) presentan un importante desorden, que se evidencia por el aumento en el valor de los parámetros  $U_{ij}$ , lo que parece una consecuencia razonable del desorden conformacional.



#### Técnica de síntesis

Si se utiliza la mitad de Napic que en la síntesis de (5), realizando una técnica análoga, se obtiene una solución color café, de la que al cabo de tres días precipitan cristales de color marrón verdoso de (6), con muy bajo rendimiento.

#### Caracterización estructural

Se caracteriza el compuesto (6) mediante análisis elemental, se muestran los datos en la tabla 5.5.5, que ajusta a la fórmula  $[\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_8] [\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CPh})_7(\text{pic})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

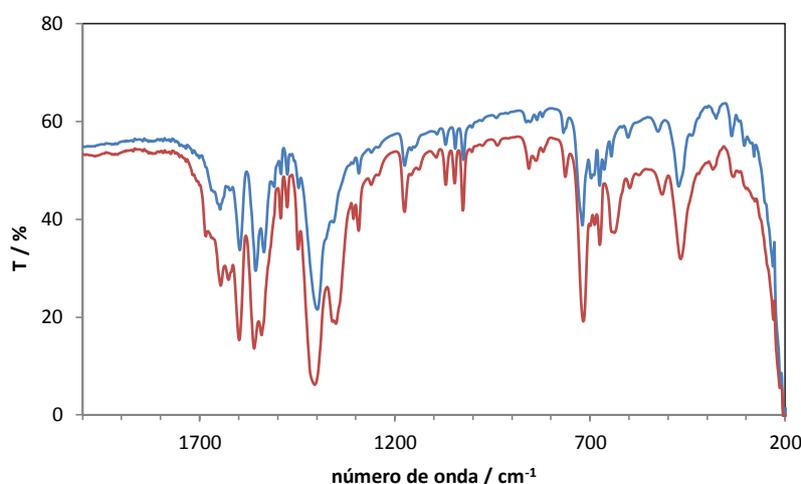
	Experimental (%)	Calculado (%)
<b>N</b>	2,1	1,8
<b>C</b>	48,2	47,7
<b>H</b>	3,5	3,9
<b>Fe</b>	15,0	14,5

**Tabla 5.5. 5:** Análisis elemental para el compuesto (6).

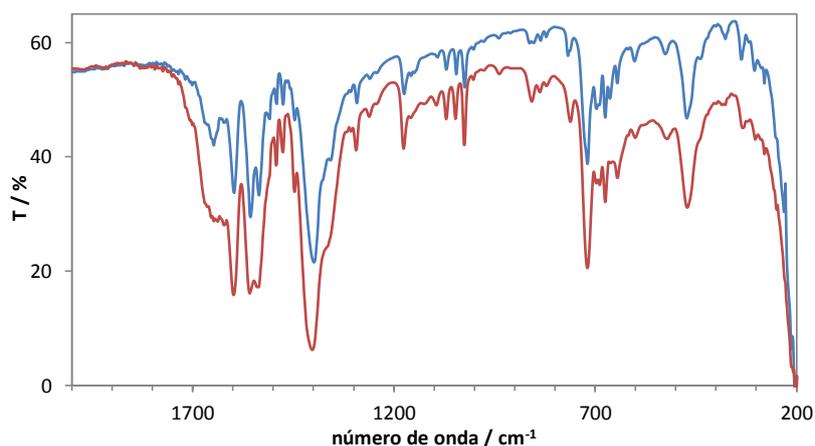
En este caso, el porcentaje del Fe presente en la muestra se determina realizando una digestión con HCl a reflujo y titulando luego con Na<sub>2</sub>edta [36-38]. Se evalúa a la llama la presencia de sodio contra patrón de NaCl.

El espectro FTIR para el compuesto (6) puede compararse con el del precursor, [Fe<sub>3</sub>O(O<sub>2</sub>CPh)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>](O<sub>2</sub>CPh); se muestran ambos espectros en la figura 5.5.4. Las dos bandas características de las vibraciones de stretching antisimétrico y simétrico de los aniones benzoato,  $\nu_{as}(\text{COO})$  y  $\nu_s(\text{COO})$ , se localizan a 1557 y 1399 cm<sup>-1</sup>, respectivamente [39]. La banda más intensa a 1597 cm<sup>-1</sup> se atribuye a la vibración de stretching  $\nu(\text{C}=\text{C})$  de los anillos aromáticos. La banda de intensidad media a 1648 cm<sup>-1</sup> puede asignarse al stretching vibracional del grupo carboxilato del anión picolinato. Finalmente, la banda fuerte a 719 cm<sup>-1</sup> puede atribuirse a las vibraciones  $\pi(\text{C}-\text{H})$  de los hidrógenos aromáticos.

El espectro del compuesto (6) es muy similar al de (5). La única diferencia son las pequeñas bandas a 675 cm<sup>-1</sup> y la mayor definición de la banda correspondiente al carboxilato a 1648 cm<sup>-1</sup>. Los enlaces presentes en el compuesto (6) deben ser muy similares a los del compuesto (5), lo mismo que la arquitectura del complejo. Se muestra en la figura 5.5.5 el espectro de (6) comparado con el de (5). En la figura 5.5.5 se muestran ambos espectros.



**Figura 5.5. 4:** Espectro FTIR para el compuesto (6) (rojo) comparado con el del precursor [Fe<sub>3</sub>O(O<sub>2</sub>CPh)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>](O<sub>2</sub>CPh) (azul).



**Figura 5.5. 5:** Espectro FTIR para el compuesto (6). (azul) comparado con el del compuesto (5) (rojo).

Se obtienen cristales de calidad para difracción de rayos X, por lo que se conoce su estructura. El anión es idéntico al de (3), pero la novedad en este caso la presenta el catión que balancea la carga, que resulta ser una especie dinuclear de sodio. Se muestra un diagrama para el compuesto y su correspondiente contraíón, en la figura 5.5.6. Asimismo, se muestran los datos cristalográficos, así como distancias y ángulos de enlace en las tablas 5.5.6 y 5.5.7.

La estructura molecular del compuesto (6) consiste en aniones tetranucleares, cationes dinucleares y moléculas de agua de cristalización. Cada anión contiene el core  $[\text{Fe}_4(\mu_3\text{-O})_2]^{8+}$  con cuatro centros de hierro conectados por puentes de oxígeno, al igual que se vio para (3), en una disposición de tipo *butterfly*. El ángulo diedro entre los dos planos  $\text{Fe}_3\text{O}$  es de  $137,3(5)^\circ$ . Los ángulos O-Fe-O y Fe-O-Fe son del orden de los reportados para este tipo de estructuras [12, 40].

La estructura de los cationes consiste en dos centros de sodio pentacoordinados unidos mediante dos moléculas de agua. Las restantes posiciones de coordinación son ocupadas por seis moléculas de agua adicionales. Estas especies dinucleares de sodio no resultan muy comunes [41-46]. Se puede describir al catión como dos subunidades piramidales cuadradas distorsionadas  $\{\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_5\}^+$ . El valor del parámetro  $\tau$  que mide el grado de geometría piramidal cuadrada versus bipiramidal trigonal, vale 0,41 para los centros de Na (un valor de cero identifica un compuesto con geometría piramidal cuadrada perfecta y un valor de 1 a uno con geometría bipiramidal trigonal perfecta) [29]. El entorno reportado más similar a este se observó en el compuesto  $[\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{C}_2\text{H}_6\text{AsO}_2)_2$ , en el que el valor de  $\tau$  correspondiente es de 0,34 [46].

En el empaquetamiento cristalino de (6) dos aniones y dos moléculas de agua de cristalización se conectan mediante enlaces de hidrógeno aceptor-donor de forma  $\text{O}(1i) \cdots \text{O}(5W)$  y  $\text{O}(2) \cdots \text{O}(5W)$  (con  $i = 2 - x, 2 - y, 1 - z$ ). Estos agrupamientos se conectan unos con otros mediante enlaces de hidrógeno adicionales entre los cationes  $[\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ ,

estableciendo de esta forma cadenas infinitas de enlaces de hidrógeno en las direcciones  $[1\ 0\ 0]$ . Finalmente, enlaces de hidrógeno más débiles  $O(11)\cdots O(3W)$  y  $O(12)\cdots O(2W)$  completan la conexión a lo largo de las direcciones  $[0\ 1\ 0]$  y  $[2\ 0\ 1]$  en el plano  $(1\ 0\ -2)$ . Los parámetros relevantes referentes a los enlaces de hidrógeno se listan en la tabla 5.5.8, y en la figura 5.5.7 se muestra una vista de los enlaces descritos en la dirección  $c$ .

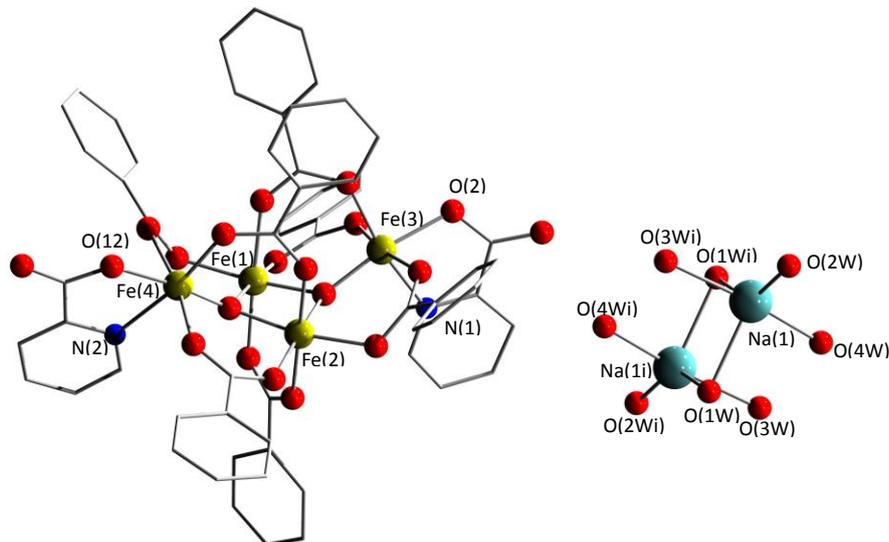


Figura 5.5. 6: Estructura de (6).

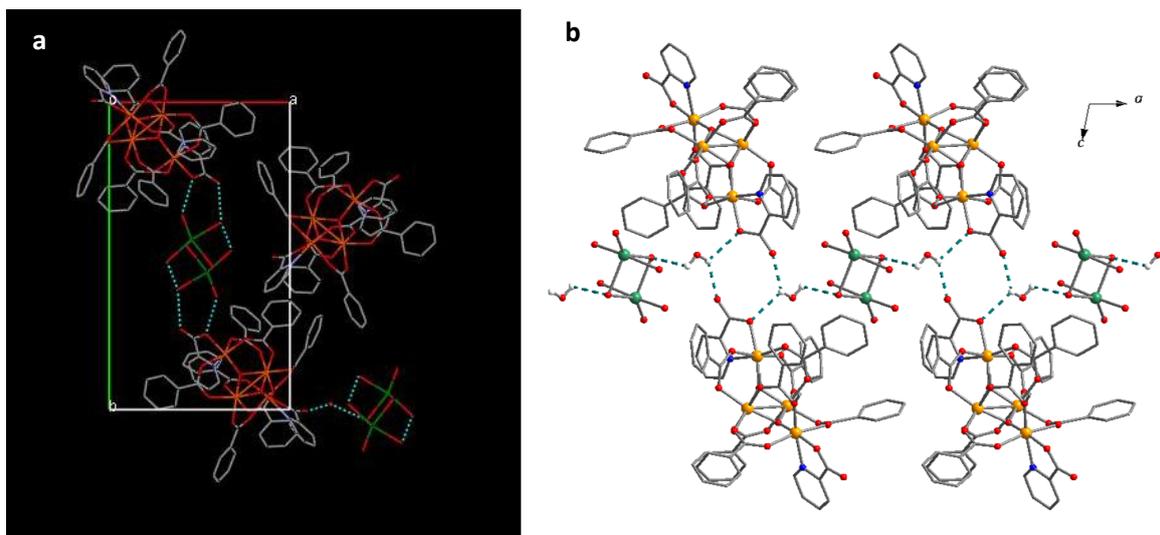


Figura 5. 5.7: a) Vista de la celda unidad a lo largo del eje  $c$  para el compuesto (6). b) Vista a lo largo del eje  $b$  de las cadenas de enlaces de hidrógeno en la dirección  $a$ . Los enlaces de hidrógeno se muestran como líneas punteadas de color turquesa

Datos cristalográficos		(6)
Formula		$C_{61}H_{65}Fe_4N_2Na_2O_{32} \cdot H_2O$
Peso fórmula		1458,43
Sistema cristalino		Monoclínica
Grupo espacial		P 1 21/c 1 (14)
a, b, c [Å]		12,944(3); 21,765(4); 23,501(5)
$\beta$ [°]		101,37(3)
V [Å <sup>3</sup> ]		6490,91(3923)
Z		4
D(calc) [g/cm <sup>3</sup> ]		1,49232
$\mu$ (MoK $\alpha$ ) [/mm ]		0,877
F(ooo)		1694
Tamaño cristalino (mm)		0,03 x 0,17 x 0,18
Recolección de datos		
Temperatura [K]		298
Radiación [Å]		0,71073
$\theta$ Min-Max [°]		1,5; 25,0
Set de datos		-16:16; -17:17; -22:18
Tot., Datos Unic. R(int)		57909, 12802, 0,045
Datos observados [I > 2,0 $\sigma$ (I)]		8957
Refinamiento		
Nref, Npar		12 802, 988
R, wR <sup>2</sup> , S		0,0447, 0,1105, 1,03
w = 1/[ $\sigma^2(F_o^2) + (0.0461P)^2 + 3.4901P$ ] donde P = (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> + 2F <sub>c</sub> <sup>2</sup> )/3		

Tabla 5.5. 6: Datos cristalográficos para el compuesto (6).

Distancias de enlace (Å)			
Fe(1)-O(200)	1,905(5)	Fe(2)-O(100)	1,916(5)
Fe(1)-O(100)	1,946(5)	Fe(2)-O(200)	1,968(5)
Fe(1)-O(4)	2,012(7)	Fe(2)-O(6)	2,001(5)
Fe(1)-O(14)	2,019(5)	Fe(2)-O(31)	2,021(6)
Fe(1)-O(7)	2,064(5)	Fe(2)-O(8)	2,033(6)
Fe(1)-O(10)	2,075(6)	Fe(2)-O(32)	2,083(5)
Fe(3)-O(200)	1,830(5)	Fe(4)-O(100)	1,834(5)
Fe(3)-O(9)	2,001(7)	Fe(4)-O(34)	1,985(5)
Fe(3)-O(5)	2,032(6)	Fe(4)-O(12)	2,045(6)
Fe(3)-O(2)	2,048(5)	Fe(4)-O(33)	2,049(7)
Fe(3)-O(3)	2,083(7)	Fe(4)-O(13)	2,071(6)
Fe(3)-N(1)	2,158(7)	Fe(4)-N(2)	2,165(7)
Na-O(1W)	2,48(2)	Na-O(3W)	2,46(2)
Na-O(2W)	2,23(2)	Na-O(3W)	2,34(2)
Distancias Metal - Metal (Å)			
Fe(1)···Fe(2)	2,848(2)		
Fe(1)···Fe(3)	3,293(2)		
Fe(1)···Fe(4)	3,458(2)		
Fe(2)···Fe(3)	3,478(2)		
Fe(2)···Fe(4)	3,409(2)		
Ángulos (°)			
Fe(1)-O(100)-Fe(4)	132,4(3)	Fe(2)-O(100)-Fe(4)	123,8(3)
Fe(1)-O(200)-Fe(3)	123,7(3)	Fe(2)-O(200)-Fe(3)	132,6(3)
Fe(1)-O(100)-Fe(2)	95,0(2)	Fe(1)-O(200)-Fe(2)	94,(2)
O(100)-Fe(1)-O(200)	84,8(2)	O(100)-Fe(2)-O(200)	83,8(2)
O(200)-Fe(3)-O(5)	93,8(2)	O(200)-Fe(3)-O(3)	95,6(2)
O(100)-Fe(4)-O(34)	97,4(2)	O(100)-Fe(4)-O(13)	93,1(2)
O(1W)-Na-O(2W)	125,2(7)	O(2W)-Na-O(3W)	87,2(5)
O(1W)-Na-O(3W)	91,6(4)	O(2W)-Na-O(4W)	105,2(6)
O(1W)-Na-O(4W)	83,6(5)	O(3W)-Na-O(4W)	167,3(6)

Tabla 5.5.7: Distancias y ángulos seleccionados para el compuesto (6).

D—H···A	D-H(Å)	H···A(Å)	D···A(Å)	D-H···A(°)
O(5W)—H(5WA)···(O2)	0,87 (8)	2,49 (12)	2,900 (15)	110 (12)
O(5W)—H(5WA)···(O1) <sup>i</sup>	0,87 (8)	2,24 (16)	2,807 (14)	122 (11)
O(5W)—H(5WB)···(O1W) <sup>ii</sup>	0,86 (14)	2,50 (17)	2,830 (18)	104 (12)
C(26)—H(26)···(O4)	0,93	2,43	2,753 (13)	100
C(36)—H(36)···(O6)	0,93	2,48	2,791 (13)	100
C(96)—H(96)···(O34)	0,93	2,47	2,779 (13)	100

Código de simetría: (i)  $-x, -y+1, -z$ ; (ii)  $x, -y-1/2, z-3/2$ .

Tabla 5.5. 8: Enlaces de hidrógeno seleccionados para el compuesto (6).



#### Técnica de síntesis

Se realiza una técnica análoga a la de (5) utilizando la cantidad equivalente de Kpic (preparado por reacción de Hpic + KOH en la mínima cantidad de agua). Se obtiene un sólido en forma de cristales de tipo platelet, hexagonales, de color marrón claro, rendimiento  $\cong 20\%$ .

#### Caracterización estructural

Se realiza la caracterización del sólido mediante FTIR, obteniendo el espectro mostrado en la figura 5.5.8.

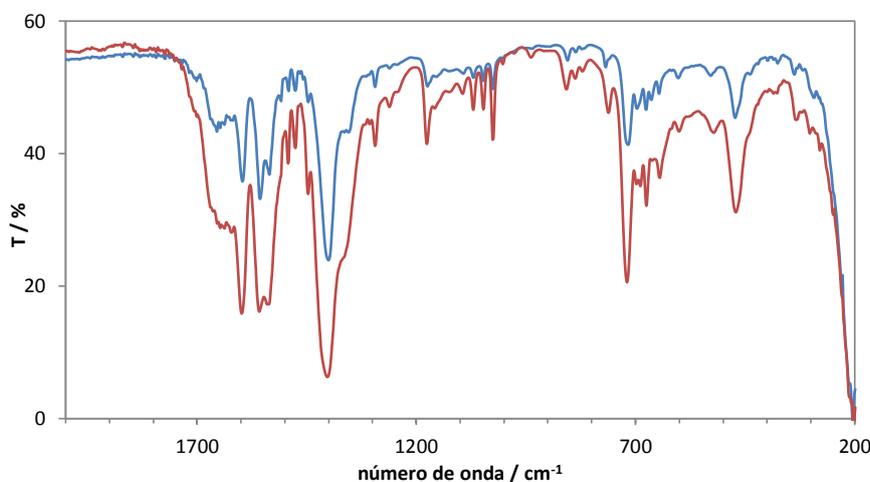


Figura 5.5. 8: Espectro FTIR para el compuesto (7) (azul) comparado con el del compuesto (5) (rojo).

De la comparación de los espectros de (5) y (7), resulta que los mismos son prácticamente iguales. Es así que se considera que el compuesto (7) es el análogo al compuesto (5) y se propone para el mismo la fórmula  $[\text{Fe}_8\text{K}_4\text{O}_4(\text{O}_2\text{CPh})_{16}(\text{pic})_4(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Sin embargo, dada la similitud en los espectros infrarrojos de especies diferentes como los compuestos (3) y (5), esta proposición sólo puede considerarse como provisional.

Los análisis elementales no arrojan datos concluyentes. Dada la insolubilidad del producto no se puede realizar con él análisis de espectrometría de masas ESI-MS, y por la mala calidad de los cristales no pueden tampoco realizarse estudios de difracción de rayos X en monocristales. Igualmente, dadas las características del sistema, es razonable suponer que (7) sea un compuesto de la familia de los anteriores. Debe tenerse en cuenta que al ser el potasio mayor en tamaño que el sodio ( $r_{\text{Na}^+} = 1,16 \text{ \AA}$  y  $r_{\text{K}^+} = 1,52 \text{ \AA}$  para número de coordinación 6), su entorno de coordinación puede ser bastante diferente, no pudiendo descartarse una estructura similar a la del compuesto (6).



#### Técnica de síntesis

A una suspensión de  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}(\text{Me})_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}$  (177 mg, 0,20 mmol) en MeCN (10 ml) se agrega Napic·3/4H<sub>2</sub>O (60 mg, 0,38 mmol) disuelto en agua (200 µL), observándose un cambio de color de beige a ámbar oscuro. Se agregan unas gotas más de agua para disolver el Napic, se filtra por papel para eliminar las posibles trazas de sólido y se deja tapado. Al cabo de 24 horas aparece en el fondo un sólido cristalino en forma de agujas de color rojo, correspondientes al compuesto (8), rendimiento  $\cong 20 \%$ .

Si en vez de Napic, se utiliza la cantidad equivalente de Kpic (Hpic + KOH), se observa el mismo comportamiento, obteniendo un sólido cristalino marrón con cristales en forma de prismas de base triangular, correspondientes al compuesto (9), rendimiento  $\cong 15 \%$ .

Ambos sólidos cristalinos se atacan al entrar en contacto con el aire. Para separar cristales factibles de caracterizar se intenta trabajar en ausencia de aire, así como realizar la extracción de los cristales directamente de la solución. Se prueba también la utilización de recubrimientos sobre los cristales, de diversos tipos de sustancias (vaselina sólida y líquida, resinas epoxi), y por último se intenta trabajar bajo un disolvente en el que el sólido resulte insoluble. Ninguno de estos intentos permite separar un sólido de buena calidad, ya que los mismos se atacan en cualquier medio que no sea su propia solución madre. Por tanto, su caracterización resulta dificultosa, principalmente para el compuesto (9), que es más inestable al aire. Es así que se reporta solamente la caracterización para el compuesto (8), ya que para el compuesto (9) los ensayos realizados no brindan resultados confiables.

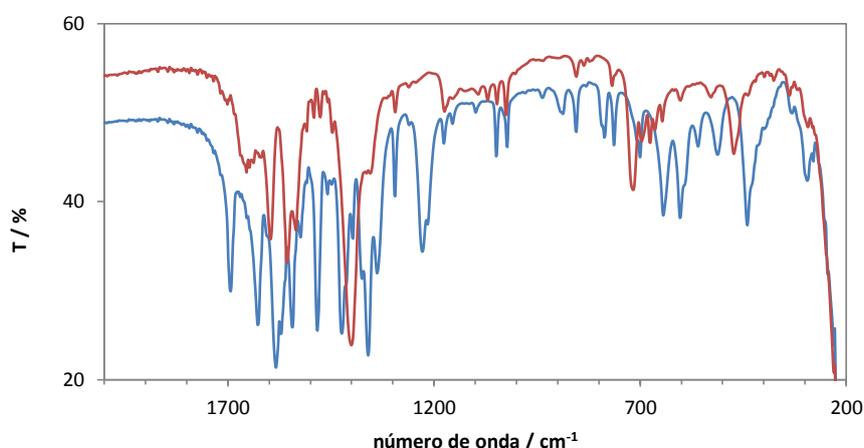
Caracterización estructural

Se realiza análisis elemental de elementos livianos para el compuesto **(8)**, al que previamente se coloca en desecador a vacío con SiO<sub>2</sub> por 24 horas, obteniendo los resultados que se muestran en la tabla 5.5.9. Ajusta a la fórmula [Fe<sub>8</sub>Na<sub>4</sub>O<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>CC(Me)<sub>3</sub>)<sub>16</sub>(pic)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>].

	Experimental (%)	Calculado (%)
<b>N</b>	2,2	2,0
<b>C</b>	45,4	44,9
<b>O</b>	5,8	6,1

**Tabla 5.5. 9:** Análisis elemental de elementos livianos para el compuesto **(8)**.

Se realiza el espectro FTIR del compuesto **(8)**, el cual se muestra en la figura 5.5.9, comparado con el espectro del compuesto **(5)**.

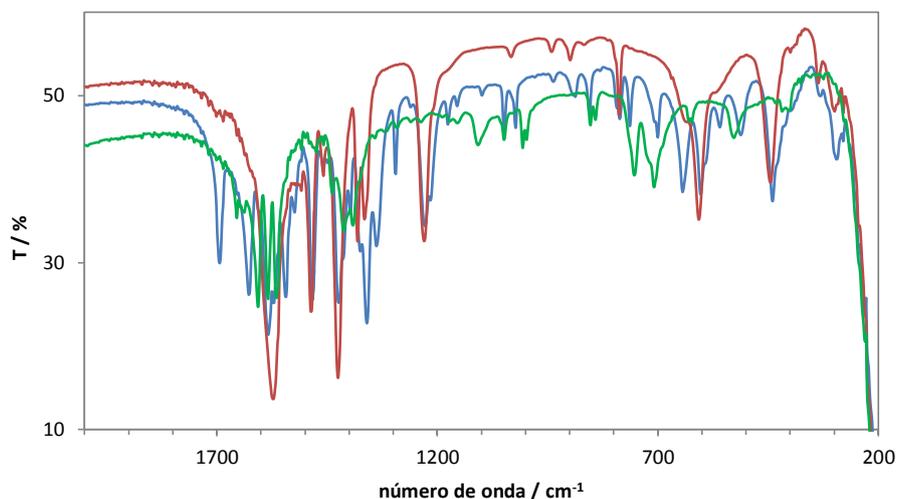


**Figura 5.5. 9:** Espectro FTIR para el compuesto **(8)** (azul) comparado con el del compuesto **(5)** (rojo).

Se observa claramente dos bandas que pueden atribuirse a los dos carboxilatos a 1694 y 1627 cm<sup>-1</sup>. Luego, las bandas entre 1600 y 1500 cm<sup>-1</sup> son muy similares a las observadas en el compuesto **(5)**, algo corridas. El patrón de bandas cambia un poco, ya que los compuestos presentan diferentes carboxilatos coordinados, por lo que es esperable la diferencia. Las bandas entre 1050 y 750 cm<sup>-1</sup> son prácticamente idénticas en ambos complejos, y luego, las bandas en la región de 750 a 200 cm<sup>-1</sup> pueden asignarse a los mismos movimientos de los grupos en las moléculas, las cuales se encuentran corridas de un compuesto al otro.

En la figura 5.5.10, se muestran los espectros de **(8)**, Napic y el precursor [Fe<sub>3</sub>O(O<sub>2</sub>CC(Me)<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]Cl, donde resulta evidente la correspondencia de las bandas observadas con las del ligando libre y el precursor. Es así que inequívocamente se puede afirmar que el compuesto posee picolinato y pivalato coordinados al Fe.

A causa de la inestabilidad al aire de los cristales, no se pueden realizar estudios de difracción de rayos X en monocristales, por lo que no se conoce su estructura. En base a los resultados del análisis elemental y el espectro FTIR, y conociendo la reactividad de este tipo de sistemas, se propone la fórmula  $[\text{Fe}_8\text{Na}_4\text{O}_4(\text{O}_2\text{CC}(\text{Me})_3)_{16}(\text{pic})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$  para el complejo (8). Se puede proponer de forma análoga la fórmula  $[\text{Fe}_8\text{K}_4\text{O}_4(\text{O}_2\text{CC}(\text{Me})_3)_{16}(\text{pic})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$  para el complejo (9), pero desafortunadamente no se cuenta con datos suficientes que respalden una conclusión definitiva.



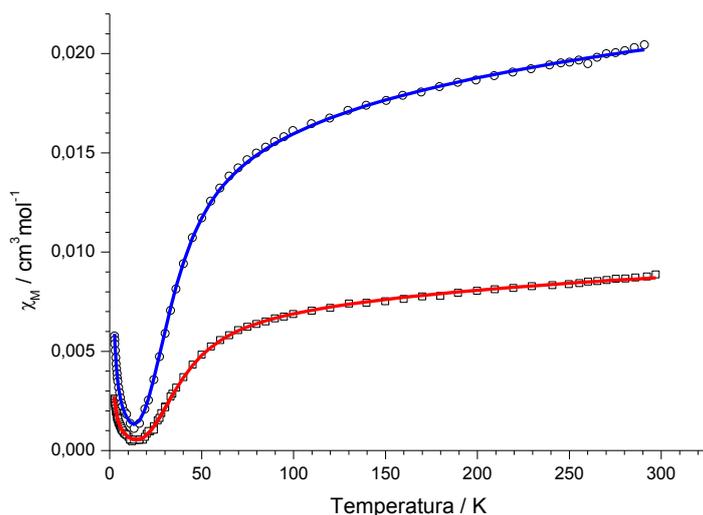
**Figura 5.10:** Espectro FTIR de (8) (azul),  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}(\text{Me})_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}$  (rojo) y  $\text{Napic}\cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$  (verde).

### 5.6- Caracterización magnética

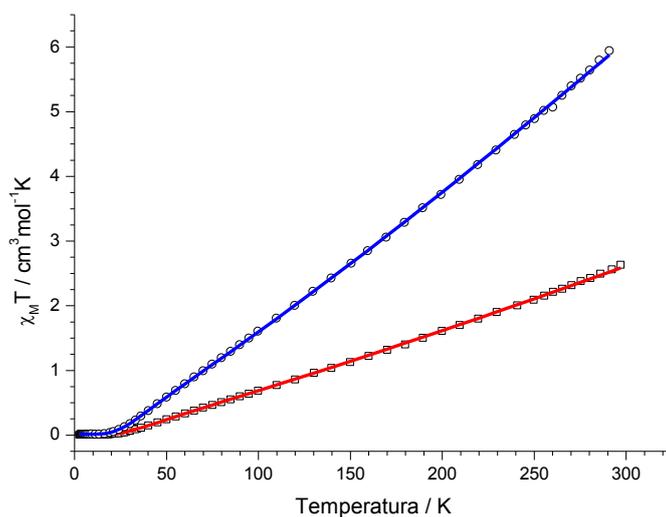
Se realiza la caracterización magnética de los compuestos (3) y (5), de los cuales se conoce la estructura. Se supone que las propiedades magnéticas de (6) serán muy similares a las de (3), a causa de las semejanzas estructurales. En la figura 5.6.1 se muestra la dependencia de la susceptibilidad paramagnética molar ( $\chi_M$ ) con la temperatura, y en la figura 5.6.2 la variación de  $\chi_M T$  con la temperatura, para los compuestos (3) y (5). Se observa para ambos compuestos un descenso de  $\chi_M T$  al enfriar, hasta alcanzar un mínimo ancho cercano a 15 K, luego del cual se registra nuevamente un aumento. A su vez, los valores correspondientes de  $\chi_M T$  a temperatura ambiente son 2,6 y 5,9  $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$  para los compuestos (3) y (5) respectivamente, significativamente menores que los valores teóricos 17,5  $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$  y 35  $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$  para cuatro y ocho iones Fe que no interactúan, calculados como:

$$\chi_M T = n \frac{N\beta}{3k} g^2 S(S+1) \quad 5.6.1$$

con  $n$  = número de átomos de Fe por molécula,  $g = 2$  y  $S = 5/2$ . Este resultado indica la presencia de interacciones de carácter antiferromagnético dominantes.



**Figura 5.6. 1:** Variación de la susceptibilidad magnética molar con la temperatura para los compuestos (3) (cuadrados, ajuste línea roja) y (5) (círculos, ajuste línea azul).



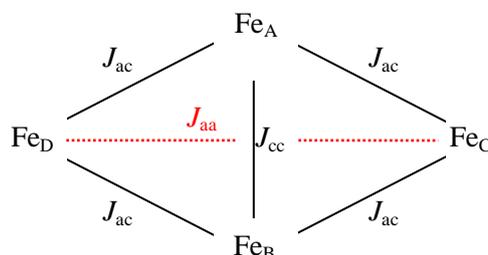
**Figura 5.6. 2:** Dependencia térmica de  $\chi_M T$  con la temperatura para los compuestos (3) (cuadrados, ajuste línea roja) y (5) (círculos, ajuste línea azul).

Al enfriar,  $\chi_M T$  decrece en forma monótona, hasta alcanzar un plató cerca de  $0,007 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  para el complejo (3) y  $0,015 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  para el complejo (5) debajo de 15 K. Este comportamiento se corresponde con un estado fundamental con  $S = 0$ , con una pequeña fracción de impurezas paramagnéticas para ambos complejos. Las interacciones de intercambio magnético en el core  $[\text{Fe}_4\text{O}_2]^{8+}$  pueden describirse mediante el Hamiltoniano de espín isotrópico que se muestra en la ecuación 5.6.2 [47-48].

$$H = -J_{ac}(\mathbf{S}_A\mathbf{S}_C + \mathbf{S}_A\mathbf{S}_D + \mathbf{S}_B\mathbf{S}_C + \mathbf{S}_B\mathbf{S}_D) - J_{cc}(\mathbf{S}_A\mathbf{S}_B) \quad 5.6.2$$

De forma de evitar sobreparametrización, en esta ecuación solamente se consideran dos constantes de intercambio,  $J_{ac}$  en todos los pares  $\text{Fe}_2$  punta de ala – cuerpo, y  $J_{cc}$  en el par  $\text{Fe}_2$  cuerpo – cuerpo. En el Figura 5.6.3 se muestra el modelo de interacciones  $\mathbf{S}_i\mathbf{S}_j$  utilizado. Esta consideración se basa en que el plano de espejo del core permite realizar la aproximación de que  $J_{ac} = J_{ac}'$  ( $J_{DA} = J_{DB} = J_{ac}$ ,  $J_{CA} = J_{CB} = J_{ac}'$ ), para una simetría de tipo  $C_{2v}$ . Esto se conoce como modelo de “dos jotas” y supone además que la interacción  $J_{aa}$  entre los dos hierros de las puntas de las alas ( $J_{CD}$ ) es lo suficientemente pequeña como para ser considerada nula, a causa de la distancia relativamente grande a la que se encuentran. Se han reportado cálculos teóricos de tipo DFT que muestran que la aproximación de utilizar una única constante de intercambio para todas las interacciones entre los Fe de las puntas de las alas con los hierros del cuerpo es adecuada. Además, contrariamente a lo considerado, estos cálculos muestran que la interacción entre los dos hierros de las alas, es de fuerza similar a la que presentan los dos hierros del cuerpo, por lo que el tercer parámetro  $J_{aa}$  no sería despreciable [49].

No obstante, el modelo de “dos jotas” se justifica en que no es posible determinar valores confiables para un número mayor de constantes de canje únicamente a partir de un ajuste de la variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura. Por esta razón, este modelo de ajuste es el utilizado generalmente para sistemas de tipo *butterfly* habiendo demostrado su capacidad de modelar correctamente los comportamientos observados [12, 31, 50].



**Figura 5.6.3:** Modelo de las interacciones de intercambio para un core  $[\text{Fe}_4\text{O}_2]^{8+}$ .

Si se define  $\mathbf{S}_1 = \mathbf{S}_A + \mathbf{S}_B$ ,  $\mathbf{S}_2 = \mathbf{S}_C + \mathbf{S}_D$  y  $\mathbf{S}_T = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$ , los valores de energía se pueden calcular como [51]:

$$E = \frac{J_{ac}}{2} [\mathbf{S}_T(\mathbf{S}_T + 1) - \mathbf{S}_1(\mathbf{S}_1 + 1) - \mathbf{S}_2(\mathbf{S}_2 + 1)] - \frac{J_{cc}}{2} [\mathbf{S}_1(\mathbf{S}_1 + 1)] \quad 5.6.2$$

Cuando se analizan los datos de magnetismo para el compuesto (3) mediante las expresiones teóricas para la susceptibilidad paramagnética derivadas de la ecuación 5.6.1 se alcanza un muy buen ajuste, con los parámetros  $J_{ac} = -81,5(2) \text{ cm}^{-1}$   $J_{cc} = -20(4) \text{ cm}^{-1}$  y una fracción molar de especies no acopladas,  $\rho = 3,95(5) \times 10^{-4}$ . El factor  $g$  se fija a un valor de 2,0, que es lo esperado para iones Fe(III) isotrópicos de alto espín [47]. La bondad de ajuste se ve reflejada en el valor del factor de ajuste  $R = 1,49 \times 10^{-4}$ , definido como muestra la ecuación 5.6.3:

$$\frac{\sum_i [(\chi_m T)_{obs}(i) - (\chi_m T)_{calc}(i)]^2}{\sum_i [(\chi_m T)_{obs}(i)]^2} \quad 5.6.3$$

Las interacciones de intercambio son de carácter antiferromagnético entre los Fe de las alas y los hierros del cuerpo. Es fácil de ver que esta interacción es competitiva con la interacción entre los hierros del cuerpo. El arreglo antiparalelo de los espines del cuerpo con los de las alas puede esquematizarse como se muestra en la figura 5.6.4:

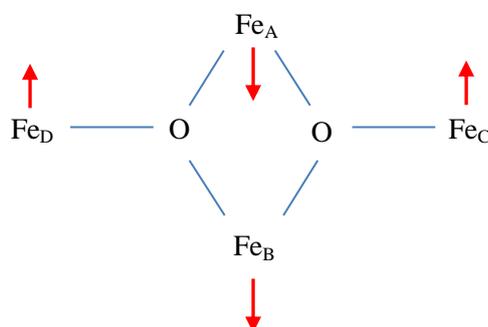
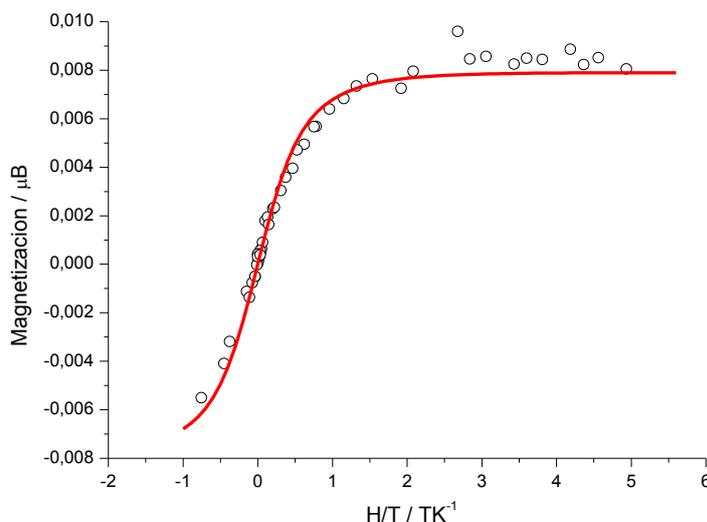


Figura 5.6.4: Esquema del arreglo de espines en el compuesto (3).

Dado que las interacciones  $Fe_C \cdots Fe_A$  y  $Fe_C \cdots Fe_B$  son iguales, el alineamiento de  $Fe_B$  también tiende a ser antiparalelo al del  $Fe_A$ . Esto implica que los espines de los  $Fe_A$   $Fe_B$  tenderán a alinearse en el mismo sentido (interacción ferromagnética). Por lo tanto, si la interacción antiferromagnética  $Fe_C \cdots Fe_A$  ( $Fe_C \cdots Fe_B$ ) es mayor que la interacción también antiferromagnética  $Fe_A \cdots Fe_B$ , el ordenamiento de espines resultante es el mostrado en la figura 5.6.4. El resultado neto es un estado fundamental con  $S_T = 0$ . De hecho existen seis estados de espín con  $S_T = 0$  para este caso. Para cada uno de ellos,  $S_1 = S_2$  [51].

En cuanto a la magnetización, se muestra en la figura 5.6.5 el gráfico de magnetización en función de  $H/T$  para el compuesto (3). Las medidas se realizaron entre 1,27 y 1,57 K.



**Figura 5.6.5:** Gráfico de magnetización en función del  $H/T$  para el compuesto (3).

Dado que el estado fundamental de (3) corresponde a  $S = 0$ , se supone que a esta temperatura la magnetización observada es resultado fundamentalmente de la fracción molar de impurezas paramagnéticas. Por lo tanto, el ajuste se realizó con una ecuación de Brillouin para la fracción  $\rho$ , calculada previamente. Se observa que el ajuste obtenido de esta forma también es muy bueno.

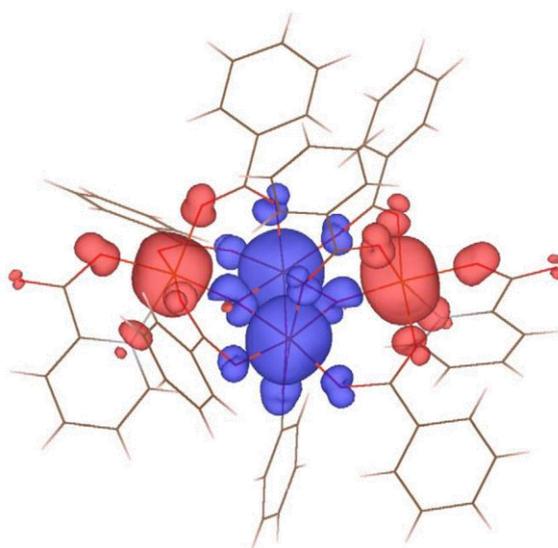
Se realiza además un estudio teórico para el ión  $[\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CPh})_7(\text{pic})_2]^-$  basado en la teoría de funcionales de la densidad [52-53]<sup>2</sup>. De acuerdo a los datos presentados en la tabla 5.6.1, los parámetros refinados son  $J_{ac} = -92(3) \text{ cm}^{-1}$  y  $J_{cc} = -22(9) \text{ cm}^{-1}$ . Estos valores están de acuerdo con los obtenidos de las medidas de susceptibilidad magnética, y muestran nuevamente una mayor incertidumbre en el parámetro  $J_{cc}$ . Todos estos resultados son consistentes con las constantes de intercambio reportadas para otros complejos de  $\{\text{Fe}^{\text{III}}_4\}$  con topologías de espín similares [40] así como con estudios teóricos previos [49].

<sup>2</sup> Estos cálculos teóricos fueron realizados por el Dr. Ricardo Faccio, del CRISSMAT Lab, Facultad de Química, UdelaR.

Fe <sub>A</sub>	Fe <sub>B</sub>	Fe <sub>C</sub>	Fe <sub>D</sub>	Energía total normalizada (eV)
↑	↑	↑	↑	1,090
↑	↑	↑	↓	0,499
↑	↑	↓	↓	0,000
↑	↓	↑	↓	0,447
↓	↑	↑	↑	0,462

**Tabla 5.6. 1:** Energía total calculada para los cinco arreglos de espín evaluados, con referencia a la solución del estado fundamental.

En todos los casos la densidad de espín calculada sobre los iones metálicos corresponde a  $3,9 \mu\text{B}$ , menor a la esperada para iones Fe(III) con  $S = 5/2$ . La causa de este bajo momento magnético es la deslocalización de espín en los átomos de oxígeno circundantes. Esta característica, así como la isotropía de la densidad de espín de los iones Fe(III) se muestra en la figura 5.6.4 [47].



**Figura 5.6 5:** Mapa de densidad de espín para el estado fundamental  $S = 0$  del ión  $[\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CPh})_7(\text{pic})_2]$  en (3). En azul y rojo se indican las densidades de espín negativas y positivas, respectivamente.

Finalmente, el mismo Hamiltoniano de espín se utiliza para describir el comportamiento magnético de (5), asumiendo que la separación entre Fe(I) y Fe(II) en la estructura impide cualquier interacción significativa entre ellos. En esta aproximación, el core  $\{\text{Fe}_8\text{Na}_4\}$  se puede ver simplemente como la suma de dos subunidades  $\{\text{Fe}_4\}$  magnéticamente aisladas. Se obtiene de esta forma un excelente ajuste, con los parámetros  $J_{ac} = -73,3(2) \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_{cc} = -29(2) \text{ cm}^{-1}$  y  $\rho = 4,39 \times 10^{-4}$  ( $R = 4,91 \times 10^{-5}$ ).

### 5.7- Consideraciones finales

Se sintetizaron 9 compuestos diferentes, 2 compuestos de coordinación relativamente simples, de la familia Fe/picolinato, y 7 de la familia Fe(III)/picolinato/ $\text{RCO}_2^-$ .

#### Sistema Fe(III)/picolinato

En este sistema de reacción se logró obtener compuestos simples, como (1) y (2). En base a las síntesis del compuesto (1) se realizaron variantes en la estrategia de síntesis de forma de intentar obtener a partir de este sistema simple, compuestos de mayor nuclearidad. Para ello, se ensayaron diferentes estrategias, como se mencionó oportunamente.

Para el sistema Fe(III)/picolinato/ $\text{RCO}_2^-$  se logró obtener una cantidad considerable de compuestos lo que permitió un estudio bastante amplio de la reactividad de este tipo de sistemas. Se encontró que para diferentes precursores complejos del tipo  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$  se obtuvieron compuestos tetranucleares análogos de fórmula  $(\text{PPh}_4)[\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CR})_7(\text{pic})_2]$  en presencia de  $\text{PPh}_4\text{Cl}$ , tanto con  $\text{R} = \text{Ph}$  (3) como  $\text{C}(\text{Me})_3$  (4). Compuestos de mayor nuclearidad del tipo  $[\text{Fe}_8\text{X}_4\text{O}_4(\text{O}_2\text{CR})_{16}(\text{pic})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$  con  $\text{X} = \text{Na}$  en los compuestos (5) con  $\text{R} = \text{Ph}$  y (8) con  $\text{R} = \text{C}(\text{Me})_3$  y  $\text{X} = \text{K}$  en los compuestos (7) con  $\text{R} = \text{Ph}$  y (9) con  $\text{R} = \text{C}(\text{Me})_3$  se obtuvieron si el único catión presente en el medio de reacción era el ión metálico alcalino. Además, si se disminuye a la mitad la relación Fe – picolinato de sodio, por más de que el único catión presente sea el sodio, no se obtuvo el compuesto dodecanuclear, sino una sal sódica del compuesto tetranuclear, (6), donde el contraión resultó ser  $\text{Na}^+$  hidratado, formando dímeros.

Los compuestos tetranucleares obtenidos presentaron el core  $[\text{Fe}_4(\mu_2\text{-O})_2]^{8+}$ , como se puede apreciar en las estructuras de los compuestos (3) y (6). Para el compuesto dodecanuclear (5) se pudo apreciar un core  $[\text{Fe}_8\text{Na}_4(\mu_4\text{-O})_4]^{20+}$  donde los dos picolinatos coordinan en un modo puente, poco común para este ligando. En ambos casos, el estado fundamental presentó  $S = 0$ .

Los estudios de estabilidad redox en disolución mostraron que a priori es posible reducir a los distintos hierros presentes en la molécula por pasos. Esto resulta interesante a futuro, para la síntesis de especies parcialmente reducidas  $\text{Fe}^{\text{II}}_x\text{Fe}^{\text{III}}_{4-x}$  estructuralmente relacionadas, en las que se esperaría encontrar estados fundamentales con  $S > 0$ .

*Referencias*

- [1] J. A. Thich, C. C. Ou, D. Poers, B. Vasiliou, D. Mastropaolo, J. A. Potenza y H. J. Schugar, *J. Am. Chem. Soc.*, p. 1425, 1976.
- [2] C. C. Ou, R. G. Wollmann, D. N. Hendrickson, J. A. potencia y H. J. Schugar, *J. Am. Chem. Soc.*, p. 4717, 1978.
- [3] A. Cousson, F. Nectoux y E. Rizkalla, *Acta Cryst.*, vol. C48, p. 1354, 1992.
- [4] P. Lainé, A. Gourdon y J. P. Launay, *Inorg. Chem.*, vol. 34, p. 5129, 1995.
- [5] P. Lainé, A. Gourdon y J. P. Launay, *Inorg. Chem.*, vol. 34, p. 5138, 1995.
- [6] S. L. Jaín, A. M. Z. Slawin, J. D. Woolins y P. Bhattacharyya, *Eur. J. inorg. Chem.*, p. 721, 2005.
- [7] R. V. Thundatil, E. M. Holt, S. M. Holt y K. J. Watson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, p. 1438, 1976.
- [8] S. G. Shova, N. V. Brashovyanu, K. I. Turte y M. D. Mazus, *Koord. Khim. (Russ.) (Coord. Chem.)*, vol. 22, p. 466, 1996.
- [9] S. Kiani, A. Tapper, R. Staples y P. Stavropoulos, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122, p. 7503, 2000.
- [10] S. L. Jain, P. Bhattacharyya, H. L. Milton, A. M. Z. Slawin y J. D. Woolins, *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 7, p. 423, 2004.
- [11] I. J. Schugar, G. R. Rossman y H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, p. 4564, 1969.
- [12] M. W. Wemple, D. K. Coggin, J. B. Vincent, J. K. Mc. Cusker, W. E. Streib, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson y G. Christou, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, p. 719, 1998.
- [13] E. Libby, J. K. Mc. Cusker, E. A. Schmidt, K. Folting, D. N. Hendrickson y G. Christou, *Inorg. Chem.*, vol. 30, p. 3486, 1991.
- [14] W. H. Armstrong, M. E. Roth y S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 109, p. 6318, 1987.
- [15] D. Esjornson, P. E. Fanwick y R. A. Walton, *Inorg. Chem.*, vol. 27, p. 3067, 1988.
- [16] E. J. Seddon, J. C. Huffman y G. Christou, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, p. 4446, 2000.
- [17] C. Cañada-Vilalta, T. A. O'Brien, E. K. Brechin, M. Pink, E. R. Davidson y G.

- Christou, *Inorg. Chem.*, vol. 43, nº 18, p. 5505, 2004.
- [18] M. Murugesu, K. Abbod y G. Christou, *Polyhedron*, vol. 23, p. 2779, 2004.
- [19] A. Boudalis, Y. Sanakis, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, J. P. Tuchagues y S. P. Perlepes, *Polyhedron*, vol. 24, p. 1540, 2005.
- [20] W. Micklitz y S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 111, p. 6856, 1989.
- [21] K. L. Taft y S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 112, p. 9629, 1990.
- [22] P. Ammala, J. D. Cshion, C. M. Kepert, B. Moubaraki, K. S. Murray, L. Spiccia y B. O. West, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 39, nº 9, p. 1688, 2000.
- [23] M. Murugesu, K. A. Abboud y G. Christou, *Dalton Trans.*, p. 4552, 2003.
- [24] C. Boskovic, A. Sieber, G. Chaboussant, H. U. Gudel, J. Ensling, W. Wernsdorfer, A. Neels, G. Labat, H. Stoeckli-Evans y S. Janssen, *Inorg. Chem.*, vol. 43, nº 16, p. 5053, 2004.
- [25] T. C. Stamatatos, A. G. Christou, A. M. Jones, B. J. O'Callaghan, K. A. Abboud, T. A. O'Brien y G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, p. 9840, 2007.
- [26] Z. G. Gu, B. X. Wang, J. J. Na, X. H. Zhou y Z. Li, *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 14, p. 839, 2011.
- [27] L. F. Jones, E. K. Brechin, D. Collison, M. Helliwell, T. Mallah, S. Piligkos, G. Rajaraman y W. Wernsdorfer, *Inorg. Chem.*, vol. 42, p. 6601, 2003.
- [28] M. A. Kiskin, A. A. Sidorov, G. G. Aleksandrov, Y. G. Shvedenkov, V. N. Ikorskii, V. M. Novotortsev, I. L. Eremenko y I. I. Moiseev, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.*, vol. 54, p. 2211, 2005.
- [29] A. K. Boudalis, Y. Sanakis, F. Dahan, M. Hendrich y J. Tuchagues, *Inorg. Chem.*, vol. 45, p. 443, 2006.
- [30] E. Libby, J. K. Mc. Cusker, E. A. Schmidt, K. Folting, D. N. Hendrickson y G. Christou, *Inorg. Chem.*, vol. 30, p. 3486, 1991.
- [31] A. K. Boudalis, N. Lalioti, G. A. Spyroulias, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, A. Bousseksou, V. Tangoulis, J. P. Tuchagues y S. P. Perlepes, *Inorg. Chem.*, vol. 41, p. 6474, 2002.
- [32] R. A. Coxall, S. G. Harris, D. K. Henderson, S. Parsons, P. A. Tasker y R. E. P. Winpenny, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, p. 2349, 2000.
- [33] W. Henderson y J. S. McIndoe, *Mass Spectrometry of Inorganic, Coordination and*

Organometallic Compounds: Tools–Techniques–Tips, Chichester, England: John Wiley and Sons Ltd., 2005.

- [34] G. Milazzo y S. Caroli, *Tables of Standard Electrode Potentials*, New York, E. E. U. U. : John Wiley and Sons, 1975.
- [35] R. Çelenligil-Çetin, R. J. Staples y P. Stavropoulos, *Inorg. Chem.*, vol. 30, p. 5838, 2000.
- [36] G. Schwarzenwach y H. Flaschka, «Complexometric Titrations,» 2da. ed., Methuen, 1969.
- [37] I. M. Kolthoff, E. B. Sandell, E. J. Meetran y S. Bruckenstein, de *Análisis Químico Cuantitativo*, 6ta. ed., Buenos Aires, Nigier, 1956.
- [38] R. B. Fischer y D. G. Peters, de *Análisis Químico Cuantitativo*, 2da. ed., Ciudad de Mexico, Interamericana, 1970.
- [39] K. Nakamoto, de *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5ta. ed., New York, Wiley, 1997.
- [40] T. C. Stamatatos, A. K. Boudalis, Y. Sanakis y C. P. Raptopoulou, *Inorg. Chem.*, vol. 45, p. 7372, 2006.
- [41] S. Laborda, R. Clérac, C. Anson y A. Powell, *Inorg. Chem.*, vol. 43, p. 5931, 2004.
- [42] R. Reyes-Martínez, H. Höpfl, C. Godoy-Alcántar, F. Medrano y H. Tlahuext, *Cryst. Eng. Comm.*, vol. 11, p. 2417, 2009.
- [43] S. G. Baca, H. Adams, C. S. Grange, A. P. Smith, I. Sazanovich y M. D. Ward, *Inorg. Chem.*, vol. 46, p. 9779, 2007.
- [44] P. Klüfers y P. Mayer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. Z 633, p. 903, 2007.
- [45] R. Bolligarla y S. K. Das, *Cryst. Eng. Comm.*, vol. 12, p. 3409, 2010.
- [46] A. Lennartson y M. Håkansson, *Acta Cryst. C*, vol. 64, p. m13, 2008.
- [47] J. K. McCusker, J. B. Vincent, E. A. Schmitt, M. L. Mino, K. Shin, D. K. Coggin, P. M. Hagen, J. C. Huffman, G. Christou y D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 113, p. 3012, 1991.
- [48] J. B. Vincent, C. Christmas, H. R. Chang, Q. Li, P. D. W. Boyd, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson y G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 111, p. 2086, 1989.
- [49] T. Cauchy, E. Ruiz y S. Alvarez, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, p. 15722, 2006.

[50] A. K. Boudalis, V. Tangoulis, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, J. P. Tuchagues y S. P. Perlepes, *Inorg. Chim. Acta*, vol. 357, p. 1345, 2004.

[51] S. Mukundan, Y. Xu, G. zon y L. G. Marzilli, *J. Am. Chem. Soc.* , vol. 113, p. 3021, 1991.

[52] P. Hohenberg y W. Kohn, *Phys. Rev.*, vol. 136 , p. B864, 1964.

[53] W. Kohn y L. J. Sham, *Phys. Rev.* , vol. 140 , p. A1133, 1965.

# CAPÍTULO VI

## Síntesis con ligandos polialcohol

---

### 6.1- El uso de ligandos polialcohol

En el intento de obtener especies polinucleares con hierro, se describe en bibliografía el uso de una serie muy variada de ligandos. El objetivo siempre es el mismo: sintetizar especies polinucleares de alta nuclearidad con arquitecturas y topologías variadas, de forma que varíen las propiedades magnéticas que presentan estos clusters de espín. En este sentido, el uso de polialcoholes y poliaminoalcoholes ha cobrado importancia en los últimos diez años, ya que este tipo de ligandos, al ser más flexibles, posibilita la obtención de nuevos tipos de clusters metálicos.

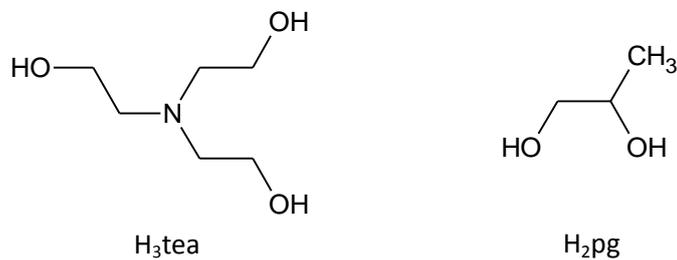
Los poliaminoalcoholes han sido comparativamente más usados. Estos pueden coordinar, en principio, por el nitrógeno de la amina y los grupos OH, que se encuentran generalmente en los extremos de las cadenas alifáticas, aunque pueden ocurrir variantes dependiendo de la geometría del sistema y el resto de los ligandos presentes. Se conocen diversos compuestos en los que se aprecia la capacidad de los poliaminoalcoholes de actuar de este modo, algunos de los cuales ya se han mencionado en el capítulo IV, como  $[\text{Fe}_8\text{O}_3(\text{O}_2\text{CPh})_9(\text{tea})(\text{Htea})_3]$ ,  $[\text{Fe}_6(\text{bic})_6]$  con  $\text{H}_3\text{bic}$  = ácido(bis-(2-hidroxi)etil)amino)acético [1] y  $[\text{Fe}_6\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{O}_2\text{CR})_{10}(\text{H}_2\text{dipa})_2]$ , con  $\text{H}_2\text{dipa}$  = diisopropanolamina,  $\text{R} = \text{Ph}$ ,  $\text{C}(\text{Me})_3$  [2]. Se conocen también los compuestos de tipo estrella  $\{\text{Fe}[\text{Fe}(\text{L})_2]_3\}$  con  $\text{L} = N$ -metildietanolamina [3]. Con este ligando se encuentran reportadas en bibliografía especies de mayor nuclearidad como el complejo  $[\text{Fe}_{22}\text{O}_{14}(\text{OH})_3(\text{O}_2\text{CMe})_{21}(\text{mda})_6](\text{ClO}_4)_2$  [4].

En los últimos años, se han empezado a utilizar especies de tipo poliaminoalcohol más complejas, como el 2-[bis(2-hidroxi)etil)amino]-2-(hidroximetil)propano-1,3-diol = L, que ha permitido obtener las especies  $[\text{NaFe}_{10}\text{O}_3(\text{OH})_4(\text{HL})_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{Me})_3)_{13}]$  y  $[\text{Fe}_{10}\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{HL})_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{Me})_3)_{12}(\text{H}_2\text{O})_2]$  [5]. Se ha utilizado el poliaminoalcohol tricina, ligando tetrapodal con una función carboxilato y tres alcohol, que ha dado lugar con hierro a la especie en forma de bote  $[\text{Et}_2\text{NH}_2][\text{Fe}_9\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{HL})_2(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_5)_{12}]$  ( $\text{L} = \text{tricina}$ ,  $N$ -(2-hidroxi-1,1-bis(hidroximetil)etil)glicina,  $\text{H}_4\text{L}$ ) [6].

Paralelamente, se ha reportado el uso de especies polialcohol, en los que son los grupos OH los que coordinan y eventualmente hacen de puente entre los átomos metálicos. Un ejemplo es el 1,1,1-tris(hidroximetil)etano ( $\text{H}_3\text{thme}$ ), con el que se han obtenido compuestos como  $[\text{Fe}_4(\text{thme})_2\text{Cl}_4(\text{O}_2\text{CR})_2(\text{R}'\text{OH})_2]$ , con  $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{Ph}$ ,  $\text{C}(\text{Me})_3$  y  $\text{R}' = \text{Et}$ ,  $\text{Me}$ ,  $[\text{Fe}_9\text{O}_4(\text{O}_2\text{CC}(\text{Me})_3)_{13}(\text{thme})_2]$ ,  $(\text{NEt}_4)[\text{Fe}_{11}\text{O}_4(\text{O}_2\text{CPh})_{10}(\text{thme})_4(\text{dmhp})_2\text{Cl}_4]$  ( $\text{dmhp} = 4,6$ -dimetil-2-hidroxipirimidina),  $[\text{Fe}_8(\text{O}_2\text{CR})_{12}(\text{thme})_4]$  con  $\text{R} = \text{Ph}$ ,  $\text{C}(\text{Me})_3$  y  $[\text{Fe}_6(\text{EtO})_4(\text{O}_2\text{CPh})_{16}(\text{Hthme})_{12}](\text{NO}_3)_4$  [7]. El conocido 1,3-propanodiol o propilenglicol, ha dado lugar a estructuras de tipo rueda como  $[\text{Fe}_{12}(\text{pg})_{12}(\text{O}_2\text{CET})_{12}]$  y de tipo cuadrado como el  $[\text{Fe}_{12}\text{O}_4(\text{pd})_8(\text{O}_2\text{CET})_4(\text{tpy})_8](\text{ClO}_4)_8$  donde  $\text{H}_2\text{pg} = 1,3$ -propanodiol,  $\text{tpy} = 2,2',6',2''$ -terpiridina [8].

Además, se conoce el uso de este tipo de ligandos con otros metales, como Ni, Co y Mn, obteniéndose clusters de espín de arquitecturas muy interesantes [4,9], y compuestos mixtos de tipo estrella con lantánidos [10].

Con estos antecedentes, se utilizan ligandos de tipo polialcohol y poliaminoalcohol en busca de nuevas especies polinucleares. En particular se estudiaron el diol 1,2-propanodiol y el poliaminoalcohol trietanolamina, solo o junto con ligandos auxiliares tales como carboxilatos o picolinato.



**Figura 6.1. 1:** Ligandos trietanolamina (H<sub>3</sub>tea) y 1,2-propanodiol (H<sub>2</sub>pg).

6.2-  $[Fe^{II}Fe^{III}_6(tea)_6](NO_3)_2 \cdot 2EtOH$ , (**10**)Técnica de síntesis

Se disuelven  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (202 mg, 0,5 mmol) en EtOH (5 mL) obteniendo una disolución anaranjada. Se agrega  $Napic \cdot 3/4H_2O$  (39 mg, 0,25 mmol) disuelto en EtOH (5 mL), observándose un cambio de color en la solución, de anaranjado a marrón. Por último, se agrega  $H_3tea$  (133  $\mu$ L, 1 mmol) junto con trietilamina (139  $\mu$ L, 1 mmol). En este momento se observa un cambio de color hasta alcanzar un tono ámbar rojizo. Se deja evaporar lento. Al cabo de 15 días precipita un sólido cristalino amarillo, en forma de cristales hexagonales de tipo platelet, con un rendimiento de 5 %. Se obtienen monocristales de calidad para difracción de rayos X.

Al verificarse que el picolinato no coordina al hierro en la estructura, se repite la síntesis en ausencia de este ligando, obteniendo cristales amarillos de espectro FTIR idéntico al del compuesto (**10**). De esta forma se confirma que el picolinato de sodio no juega ningún papel en la síntesis de este complejo heptanuclear.

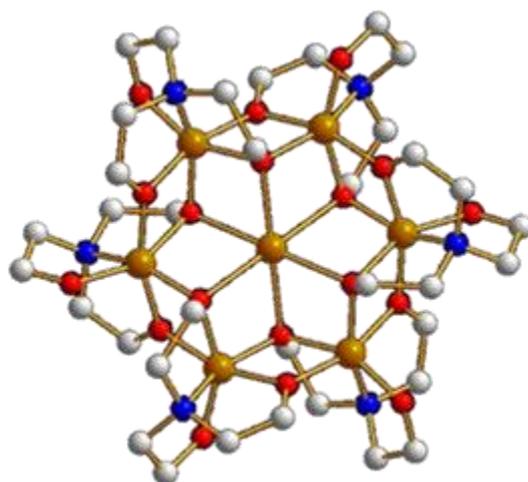
Caracterización estructural

El análisis elemental se ajusta la fórmula  $[Fe^{II}Fe^{III}_6(tea)_6](NO_3)_2 \cdot 6H_2O \cdot 2EtOH$ , como se muestra en la tabla 6.2.1.

	Experimental (%)	Calculado (%)
<b>N</b>	6,5	7,0
<b>C</b>	30,3	30,2
<b>H</b>	6,6	6,1

**Tabla 6.2. 1:** Análisis elemental de elementos livianos para el compuesto (**10**).

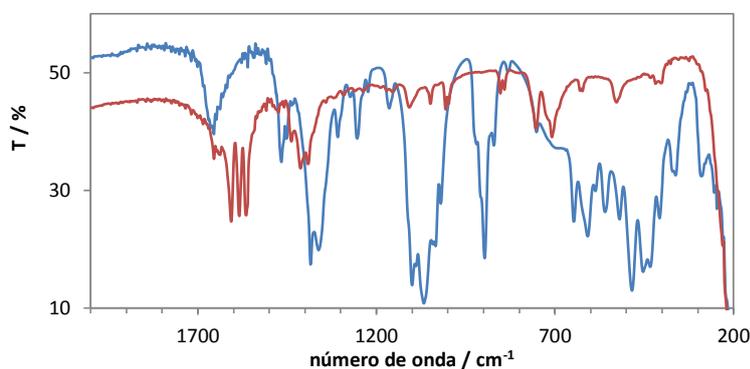
El compuesto (**10**) es una especie heptanuclear de hierro, donde las trietanolaminas actúan como puentes 4.3211 entre los iones metálicos. Este compuesto, obtenido mediante una vía de síntesis distinta, ya fue reportado en el año 2008 por Liu *et al.*, incluyendo un análisis estructural y estudio de sus propiedades magnéticas [11]. Se muestra una representación de la estructura en la figura 6.2.1.



**Figura 6.2. 1:** Esquema de la estructura de (**10**).

Lo llamativo de esta estructura es que el ión hierro central se encuentra en estado de oxidación +2, mientras que los seis hierros restantes se encuentran en estado de oxidación +3. Esto lo convierte en un compuesto de valencia mixta, interesante tanto desde el punto de vista estructural como magnético.

Se realiza el espectro FTIR para el compuesto (**10**), el cual se muestra en la figura 6.2.1, comparado con el del Napic. Como se puede apreciar, se confirma lo observado en la estructura resuelta por difracción de rayos X, no hay rastros de picolinato coordinado ni libre. Sin embargo, aparecen una serie de bandas que corresponden a la trietanolamina coordinada, como la banda ancha a  $1655\text{ cm}^{-1}$  probablemente asignable a  $\delta_d(\text{NR}_3)$ , o la banda ancha a  $1362\text{ cm}^{-1}$  que puede asignarse a  $\delta_d(\text{NR}_3)$ . Esta última, aparece solapada con la banda del contraíón nitrato a  $1384\text{ cm}^{-1}$  que puede asignarse al stretching  $\nu(\text{N-O})$  [12].



**Figura 6.2. 2:** Espectros FTIR para el compuesto (**10**) (azul) y para el Napic·3/4H<sub>2</sub>O (rojo).

6.3-  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CPh})_6(\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})(\text{dmf})]\cdot\text{dmf}$ , (11)Técnica de síntesis

Se disuelve  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CPh})_6(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)$  (103 mg, 0,1 mmol) en una mezcla de MeCN:dmf 10:1 (v/v), (22 mL), obteniendo una disolución anaranjada rojiza. Se agrega 1,2-propanodiol (73  $\mu\text{L}$ , 1 mmol) disueltos en la misma mezcla de disolventes (11 mL) en pequeñas alícuotas, observándose que la solución se aclara localmente, hasta obtener una solución de color anaranjado intenso. Aparece una pequeña turbidez que se filtra por papel. Se deja evaporar lentamente. Al cabo de aproximadamente 15 días ha evaporado bastante y aparecen en el fondo del vaso cristales octaédricos alargados, de color rojo, con un rendimiento de 30%. Se obtienen monocristales adecuados para difracción de rayos X.

Teniendo en cuenta que el propilenglicol no se coordina al hierro resulta interesante estudiar si la presencia de los polialcoholes juega algún papel en la síntesis de (11). Al realizar un blanco en ausencia del propilenglicol no se obtiene el mismo resultado. Evidentemente el polialcohol influye en la formación del producto, ya sea por las características que aporta como disolvente, o por alguna razón más compleja. Lo cierto es que la presencia de este polialcohol resulta imprescindible a la hora de obtener el compuesto (11).

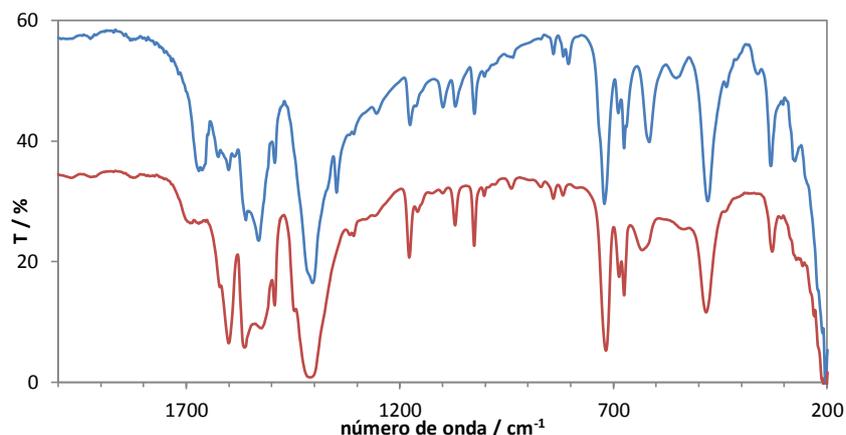
Caracterización estructural

El análisis elemental de elementos livianos, previo secado a vacío en desecador de  $\text{SiO}_2$ , se muestra en la tabla 6.3.1. El compuesto ajusta a la fórmula  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CPh})_6(\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})(\text{dmf})]\cdot\text{dmf}$ .

	Experimental (%)	Calculado (%)
<b>N</b>	3,3	3,8
<b>C</b>	52,9	52,4
<b>H</b>	4,8	4,4

**Tabla 6.3. 1:** Análisis elemental de elementos livianos para el compuesto (11).

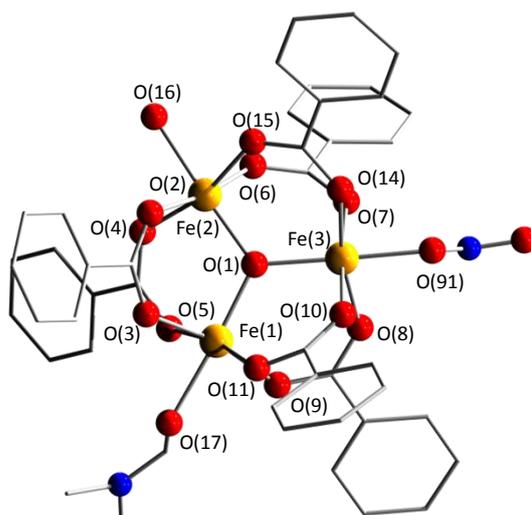
El espectro FTIR del sólido obtenido se muestra en la figura 6.3.1.



**Figura 6.3. 1:** Espectro FTIR para el compuesto (**11**) (azul) comparado con el del precursor (rojo).

Los espectros son muy similares aunque difieren en la zona que va de 1300 a 1700  $\text{cm}^{-1}$ . La banda ancha a 1655  $\text{cm}^{-1}$ , no se encuentra en el precursor. Esta puede asignarse a  $\delta_d(\text{NR}_2)$ . La banda alrededor de 1600  $\text{cm}^{-1}$  asignable al stretching asimétrico  $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$  de los carboxilatos es mucho menos intensa que en el precursor, y se encuentra algo corrida. Además, el patrón de intensidades de las dos bandas entre 1500 y 1575  $\text{cm}^{-1}$  se encuentra invertido. Aparece una banda débil a 1348  $\text{cm}^{-1}$  que puede asignarse a la vibración  $\delta_d(\text{NR}_2)$  de la dmf, la que en principio podría encontrarse como ligando o como molécula de cristalización [12].

Se resuelve la estructura de (**11**), la que muestra que el nuevo compuesto se compone de unidades neutras  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CPh})_6(\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})(\text{dmf})]$  junto con moléculas del disolvente *N,N*-dimetilformamida (dmf). Se muestra en la figura 6.3.2 un esquema de la estructura de (**11**) y los datos cristalográficos se muestran en la tabla 6.3.2. Las principales distancias y ángulos de enlace se muestran en las tablas 6.3.3 y 6.3.4.



**Figura 6.3. 2:** Esquema de la estructura del complejo  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CPh})_6(\text{H}_2\text{O})(\text{dmf})]$  vista en la dirección *b* en (**11**).

Datos cristalográficos (11)	
<b>Fórmula</b>	C <sub>42</sub> H <sub>44</sub> Fe <sub>3</sub> N O <sub>19</sub>
<b>Peso fórmula</b>	1034,33
<b>Sistema cristalino</b>	tetragonal
<b>Grupo espacial</b>	Fdd <sub>2</sub>
<b>a, b, c (Å)</b>	40,6079(16); 41,081(3); 12,3713(4)
<b>α = β = γ (°)</b>	90,00
<b>Relaciones de celda</b>	a/b=0,9885 b/c=3,3207 c/a=0,3047
<b>Volumen de celda (Å<sup>3</sup>)</b>	20637,96(184)
<b>Z</b>	16
<b>RAII</b>	0,0712

Tabla 6.3. 2: Datos cristalográficos para el compuesto (11).

Los tres hierros forman un triángulo aproximadamente equilátero, conectados por un oxígeno  $\mu_3$ . A su vez, dos benzoatos actúan uniendo los distintos pares de hierros, lo que da un total de seis benzoatos por molécula de complejo. Esta estructura es similar a las reportadas para compuestos trinucleares de hierro(III) con benzoatos, como es el caso del compuesto  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CPh})_6(\text{py})_3]\text{ClO}_4 \cdot \text{py}$  [13], mencionado en el capítulo IV. Las posiciones en *trans* al oxígeno  $\mu_3$  se completan con tres ligandos diferentes para cada uno de los hierros. La esfera de coordinación entonces es distinta para cada átomo de Fe, completándose con una molécula de dmf que coordina por el oxígeno para el Fe(1), una molécula de agua para el Fe(2) y un nitrito ( $\text{NO}_2$ ) para el Fe(3). Este nitrito debe provenir de un nitrato que sufrió una reducción en el medio de reacción.

Como puede observarse, no hay 1,2-propanodiol en la estructura. Evidentemente la afinidad del Fe(III) es mucho mayor por los grupos carboxilato que con los ligandos de tipo alcohol, prefiriendo en este caso incluso coordinarse con un agua, un nitrito o una amida.

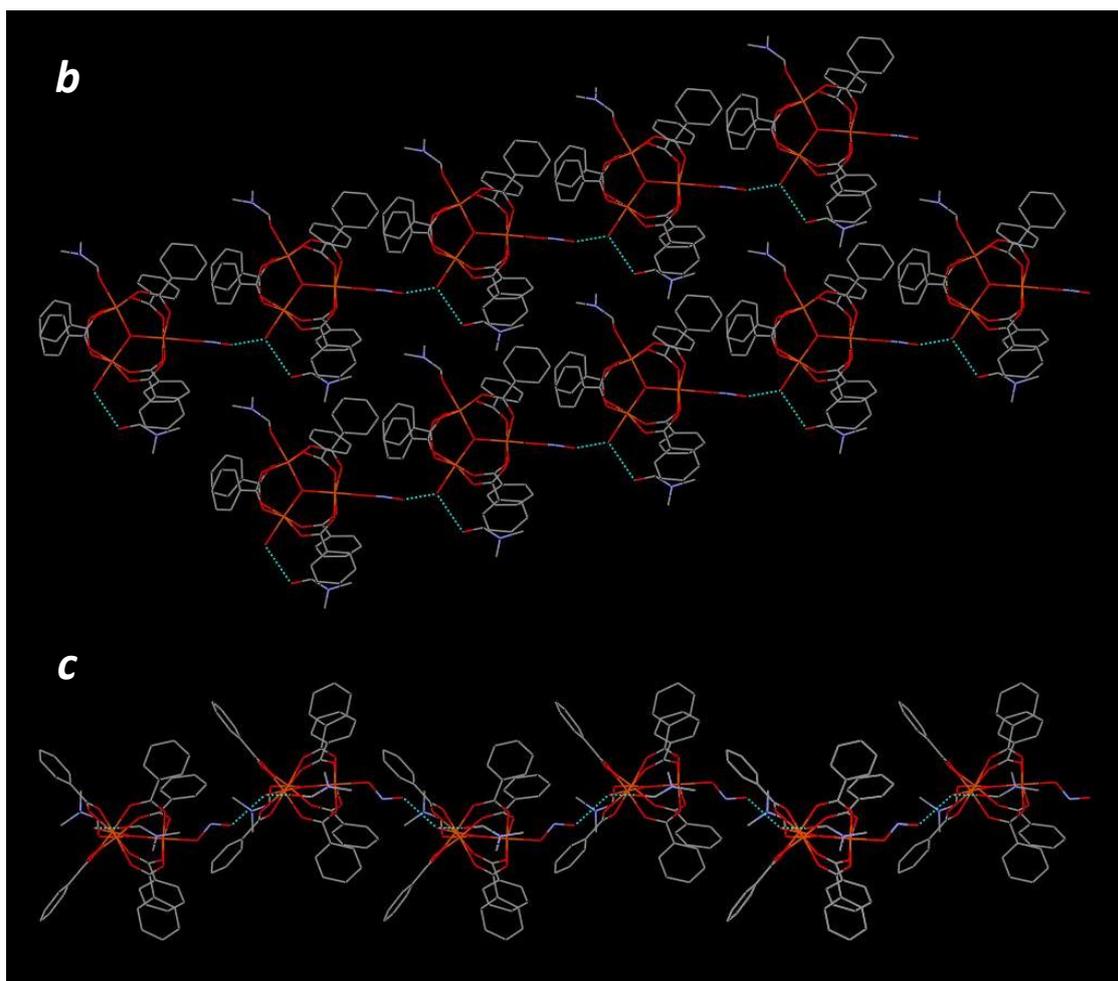
En la red, las moléculas de (11) forman cadenas con las dmf de cristalización, unidas mediante enlaces de hidrógeno, como se muestra en la figura 6.3.3. Los enlaces de hidrógeno se dan entre el oxígeno de la molécula de agua coordinada al Fe(1) y el oxígeno de la dmf. La red de enlaces de hidrógeno permite que las moléculas de (11) se encuentren muy cerca unas de otras, y también muy cerca de las moléculas de dmf de cristalización. Es así que el átomo de oxígeno de la molécula de agua coordinada al Fe(2) de uno de los triángulos, O(16) se encuentra a una distancia de 2,769 Å con el átomo de oxígeno más externo del nitrito del triángulo adyacente, O(92). Asimismo, la distancia entre el átomo de oxígeno O(16) con el átomo de oxígeno de la dmf de solvatación más cercana, O(18), es de 2,704 Å. Las cadenas así formadas corren en la dirección *a*.

Distancias de enlace (Å)			
Fe(1)-O(1)	1,900(2)	Fe(2)-O(15)	2,033(2)
Fe(1)-O(11)	1,984(2)	Fe(2)-O(4)	2,035(2)
Fe(1)-O(5)	2,009(2)	Fe(2)-O(16)	2,083(2)
Fe(1)-O(3)	2,013(2)	Fe(3)-O(1)	1,943(2)
Fe(1)-O(9)	2,025(2)	Fe(3)-O(14)	1,999(2)
Fe(1)-O(17)	2,099(2)	Fe(3)-O(91)	2,005(2)
Fe(2)-O(1)	1,908(2)	Fe(3)-O(8)	2,019(2)
Fe(2)-O(6)	2,014(2)	Fe(3)-O(7)	2,035(2)
Fe(2)-O(2)	2,020(2)	Fe(3)-O(10)	2,046(2)
Distancias M...M (Å)			
Fe(1) ... Fe(2)	3,2719(5)		
Fe(1) ... Fe(3)	3,3276(5)		
Fe(2) ... Fe(3)	3,3614(4)		

Tabla 6.3. 3: Distancias interatómicas seleccionadas para el compuesto (II).

Ángulos de enlace (°)			
O(1)-Fe(1)-O(11)	95,93(7)	O(6)-Fe(2)-O(4)	90,07(7)
O(1)-Fe(1)-O(5)	94,16(7)	O(6)-Fe(2)-O(16)	85,34(7)
O(1)-Fe(1)-O(13)	95,49(7)	O(2)-Fe(2)-O(15)	86,63(7)
O(1)-Fe(1)-O(9)	96,62(7)	O(2)-Fe(2)-O(15)	89,44(7)
O(1)-Fe(1)-O(17)	175,24(7)	O(2)-Fe(2)-O(15)	86,45(7)
O(11)-Fe(1)-O(5)	169,84(7)	O(15)-Fe(2)-O(4)	166,17(7)
O(11)-Fe(1)-O(3)	87,77(7)	O(15)-Fe(2)-O(16)	82,48(7)
O(11)-Fe(1)-O(9)	91,86(7)	O(14)-Fe(2)-O(16)	84,04(7)
O(11)-Fe(1)-O(17)	88,72(7)	O(1)-Fe(3)-O(14)	94,98(7)
O(5)-Fe(1)-O(3)	92,45(7)	O(1)-Fe(3)-O(91)	178,23(7)
O(5)-Fe(1)-O(9)	85,79(7)	O(1)-Fe(3)-O(8)	95,39(7)
O(5)-Fe(1)-O(17)	81,21(7)	O(1)-Fe(3)-O(7)	91,51(7)
O(3)-Fe(1)-O(9)	167,85(7)	O(1)-Fe(3)-O(10)	91,84(7)
O(3)-Fe(1)-O(17)	83,67(7)	O(14)-Fe(3)-O(91)	84,98(7)
O(9)-Fe(1)-O(17)	84,18(7)	O(14)-Fe(3)-O(98)	169,61(7)
O(1)-Fe(2)-O(6)	93,07(7)	O(14)-Fe(3)-O(7)	91,26(7)
O(1)-Fe(2)-O(2)	95,12(7)	O(14)-Fe(3)-O(10)	87,73(7)
O(1)-Fe(2)-O(15)	95,73(7)	O(91)-Fe(3)-O(8)	84,67(7)
O(1)-Fe(2)-O(4)	97,83(7)	O(91)-Fe(3)-O(7)	86,72(7)
O(1)-Fe(2)-O(16)	177,56(7)	O(91)-Fe(3)-O(10)	89,93(7)
O(6)-Fe(2)-O(2)	171,78(7)	O(8)-Fe(3)-O(7)	89,10(7)
O(6)-Fe(2)-O(15)	91,93(7)	O(8)-Fe(3)-O(10)	91,30(7)
O(1)-Fe(1)-O(11)	95,93(7)	O(7)-Fe(3)-O(10)	176,57(7)

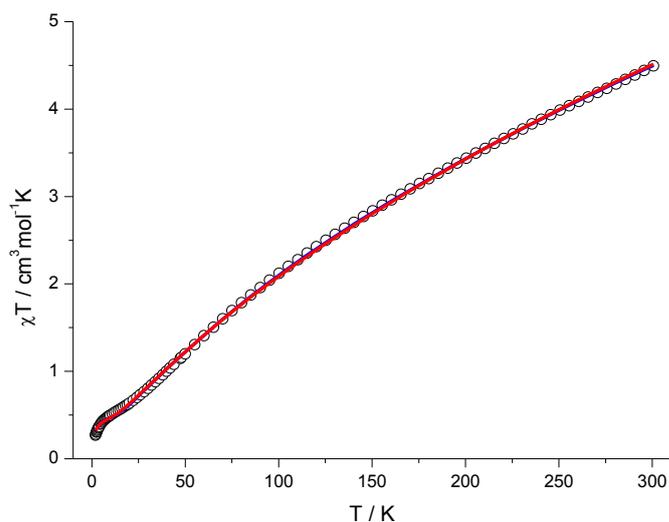
Tabla 6.3. 4: Ángulos de enlace seleccionados para el compuesto (II).



**Figura 6.3. 3:** Vistas del empaquetamiento de (II) a lo largo de los ejes *b* y *c*, tal cual se señala en cada caso. Se muestran en celeste los enlaces de hidrógeno.

#### Caracterización magnética

Las propiedades magnéticas del compuesto se muestran en el gráfico de la figura 6.3.4 bajo la forma de  $\chi_M T$  en función de la temperatura. Se observa que los valores de  $\chi_M T$  decrecen de forma continua al bajar la temperatura, hasta alcanzar un valor de 0,27  $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$  a 2 K. El valor de  $\chi_M T$  a temperatura ambiente (4,41  $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$  a 301 K) es apreciablemente menor al valor esperado para tres centros de Fe(III) magnéticamente aislados (13,13  $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$  para tres  $S = 5/2$  no acoplados) lo que deja en evidencia que existe un acoplamiento antiferromagnético entre los hierros de cada triángulo, ya a temperatura ambiente. Este comportamiento es similar al observado para compuestos triangulares análogos [14-15].



**Figura 6.3.4:** Variación de  $\chi_M T$  con la temperatura para el compuesto (II). Se muestra en rojo la curva de ajuste correspondiente a la solución 2.

Los datos se analizaron mediante el Hamiltoniano usual que se muestra en la ecuación 6.3.1 para un triángulo isósceles en el que  $J_1$  representa la interacción de canje isotrópico en dos de los lados, y  $J_2$  la interacción en el lado restante [14].

$$\mathbf{H} = -2J_1 (\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_3) - 2J_2 (\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3) \quad 6.3.1$$

Definiendo  $S_{23} = S_2 + S_3$  y  $S_T = S_1 + S_{23}$ , los valores de energía se pueden calcular como:

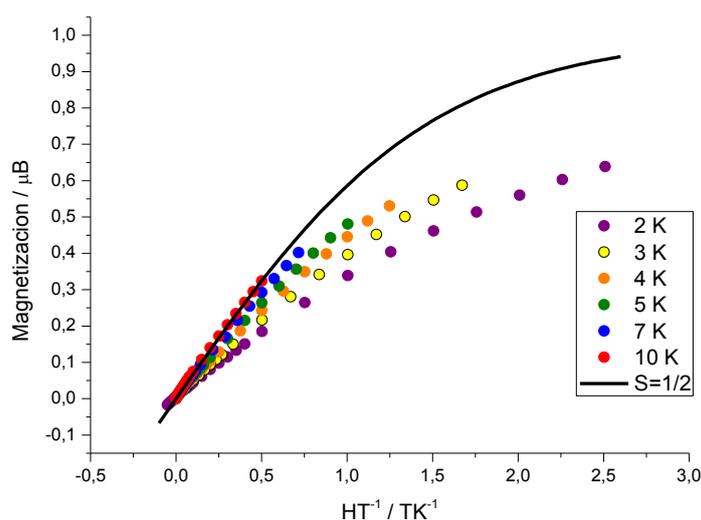
$$E(S_T, S_{23}) = -\frac{J}{2} \mathbf{S}_T (\mathbf{S}_T + 1) + \frac{(J_1 - J_2)}{2} \mathbf{S}_{23} (\mathbf{S}_{23} + 1)$$

Si se considera la presencia de una fracción de impureza paramagnética ( $\rho$ ) e interacciones intermoleculares ( $\theta$ ), se obtienen los parámetros de ajuste mostrados en la tabla 6.3.5. El valor de  $g$  para los hierros se fijó en 2,00. Se muestran los resultados correspondientes a dos soluciones distintas: la 1, en la que  $|J| > |J'|$  y la 2, en que  $|J| < |J'|$ . Los parámetros de ajuste obtenidos en ambos casos son comparables y de hecho, las curvas de ajuste obtenidas se superponen. Además, estos valores son similares a los reportados en bibliografía para compuestos de este tipo [14-15].

Solución	$J_1$ (cm <sup>-1</sup> )	$J_2$ (cm <sup>-1</sup> )	$\theta$ (K)	$\rho$ (%)	$R^2$
1	-48,0(2)	-62,(2)	-5(2)	1,7(3)	$7,29 \times 10^{-5}$
2	-55,9(2)	-45,0(1)	-4(3)	1,6(4)	$9,64 \times 10^{-5}$

**Tabla 6.3.5:** Parámetros de ajuste para el compuesto (II).

Si se ajustan sólo los puntos por encima de 10 K sin considerar interacciones intermoleculares se obtienen prácticamente los mismos valores de  $J$ , y valores de  $\rho$  y  $\theta$  algo menores. Esto es consistente con la elevada incertidumbre en la determinación de estos parámetros. Las interacciones intermoleculares observadas, tienen origen en la cercanía de las moléculas en el sólido. Como se explicó en la sección correspondiente a la caracterización estructural existe una red de enlaces de hidrógeno intermoleculares que se establece entre los triángulos y moléculas de dmf de solvatación, estos enlaces de hidrógeno resultan importantes, ya que dejan a los hierros más próximos de dos triángulos contiguos a una distancia de  $9,131(1)$  Å Fe(1)-Fe(2) ( $x, y, 1 + z$ ). Esto resulta relevante en el establecimiento de interacciones magnéticas intermoleculares a bajas temperaturas.



**Figura 6.3.5:** Variación de la magnetización con el cociente  $H/T$  para el compuesto **(II)**, para diferentes temperaturas. La curva continua de color negro corresponde a la magnetización calculada según Brillouin para un  $S = 1/2$ .

A causa de su geometría triangular el compuesto **(II)** es un nuevo ejemplo de competencia de interacciones. En este caso los espines individuales tampoco se pueden cancelar totalmente entre sí. Se puede calcular que para ambos conjuntos de valores de  $J_1$  y  $J_2$  el estado fundamental es  $S = 1/2$ . Esto se verifica al graficar la magnetización para el compuesto **(II)**.

Si se grafica magnetización en función del cociente  $H/T$ , como se muestra en la figura 6.3.5 se observa que la magnetización a una temperatura de 2 K es bastante menor a la teórica, calculada mediante la ecuación de Brillouin para un espín total  $S = 1/2$ . Esto se debe seguramente a las interacciones intermoleculares que se hacen evidentes a bajas temperaturas. De hecho, se nota una bajada pronunciada en los valores de  $\chi_M T$  por debajo de 8 K aproximadamente, debida al acoplamiento antiferromagnético de los triángulos. El valor teórico de  $\chi_M T$  para  $S = 1/2$  es  $0,375 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , mientras que se observa una tendencia de los datos a alcanzar valores menores. En cambio, a una

temperatura de 10 K los datos ajustan perfectamente con el modelo teórico. A esta temperatura se puede considerar que las interacciones intermoleculares ya no son de importancia.

### Consideraciones finales

Se sintetizaron los compuestos  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_6(\text{tea})_6](\text{NO}_3)_2$ , (**10**) y  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CPh})_6(\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})(\text{dmf})]\cdot\text{dmf}$ , (**11**). De ellos el primero se encontraba ya reportado, pero obtenido mediante una ruta de síntesis diferente. El segundo, resultó ser un compuesto nuevo. Lo llamativo es que este compuesto es asimétrico. Sus propiedades magnéticas resultaron ser muy parecidas a las reportadas para compuestos análogos. Al ser un compuesto triangular, presenta competencia de interacciones, con un estado fundamental  $S = \frac{1}{2}$ .

A pesar de que los resultados obtenidos son interesantes, no se cumplió con el objetivo planteado en esta parte, que era la obtención de nuevos compuestos polinucleares de hierro con polialcoholes o poliaminoalcoholes.

En las condiciones de estudio se observó que los polialcoholes no resultan buenos ligandos para el hierro(III), por lo menos en presencia de otros ligandos con mayor afinidad por el metal, como los carboxilatos.

*Referencias*

- [1] M. Murugesu, K. A. Abboud y G. Christou, *Dalton Trans.* , p. 4552, 2003.
- [2] L. F. Jones, P. Jensen, B. Moubaraki, J. D. Cashion, K. J. Berry y K. S. Murray, *Dalton Trans.* , p. 3344, 2005.
- [3] R. W. Saalfrank, A. Scheurer, I. Bernt, F. W. Heinemann, A. V. Postnikov, V. Schünemann, A. X. Trautwein, M. S. Alam, H. Rupp y P. Müller, *Dalton Trans.* , p. 2865, 2006.
- [4] D. Foguet-Albiol, K. A. Abboud y G. Christou, *Chem. Commun.*, p. 4282, 2005.
- [5] A. Ferguson, J. Mc Gregor, A. Parkin y M. Murrie, *Dalton Trans.* , p. 731, 2008.
- [6] K. Graham, A. Ferguson, F. J. Douglas, L. H. Thomas y M. Murrie, *Dalton Trans.*, vol. 40, p. 3125, 2011.
- [7] L. F. Jones, D. M. Low, M. Helliwell, J. Raftery, D. Collison, G. Aromi, J. Cano, T. Mallah, W. Wernsdorfer, E. K. Brechin y E. J. Mc. Innes, *Polyhedron*, vol. 25, p. 325, 2006.
- [8] T. C. Stamatatos, A. G. Christou, C. M. Jones, J. O'Callahan, K. A. Abboud, T. A. O'Brien y G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* , vol. 129, p. 9840, 2007.
- [9] E. K. Brechin, *Chem. Commun.*, p. 5141, 2005.
- [10] N. F. Chilton, S. K. Langley, B. Moubaraki y K. S. Murray, *Chem. Commun.*, vol. 46, p. 7787, 2010 .
- [11] T. Liu, B. W. Wang, Y. H. Chen, Z. M. Wang, Gao y S., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 634, p. 778, 2008.
- [12] K. Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*, 5<sup>o</sup> ed., Nueva York, E.E.U.U.: Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, Inc. , 1997.
- [13] F. E. Sowrey, C. Tilford, S. Wocadlo, C. E. Anson, A. K. Powell, S. M. Bennington, W. Montfrooij, U. A. Jayasooriya y R. D. Cannon, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, p. 862, 2001.
- [14] C. P. Raptopoulou, V. Tagoulis y V. Psycharis, *Inorg. Chem.* , vol. 39, p. 4452, 2000.
- [15] A. K. Boudalis, Y. sanakis, C. P. raptopoulou, A. Terzis, J. P. Tuchagues y S. P. Perlepes, *Polyhedron*, vol. 24, p. 1540, 2005.

# CAPÍTULO VII

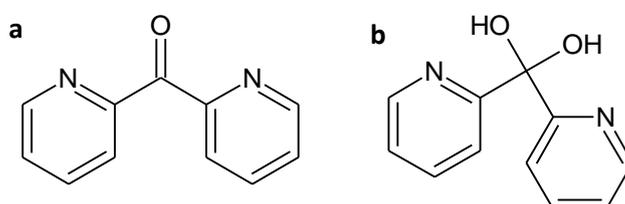
## Compuestos de hierro(III) con piridilcetonas y derivados

---

## 7.1- Los ligandos

## 2-dipiridilcetona (dpk)

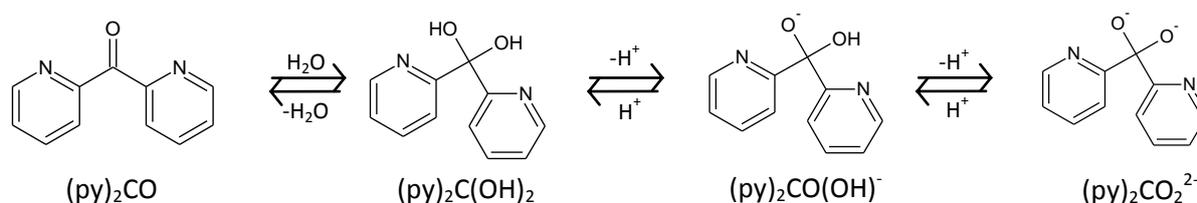
El ligando 2-dipiridilcetona recientemente ha demostrado jugar un papel importante en la obtención de clusters metálicos con metales 3d. Es una molécula neutra con tres grupos que pueden actuar como donores: los dos nitrógenos 2-piridilo y el oxígeno del carbonilo (figura 7.1.1, a).



**Figura 7.1.1:** ligando dpk en su forma cetona [(py)<sub>2</sub>CO] (a) y *gem*-diol, [(py)<sub>2</sub>C(OH)<sub>2</sub>] (b).

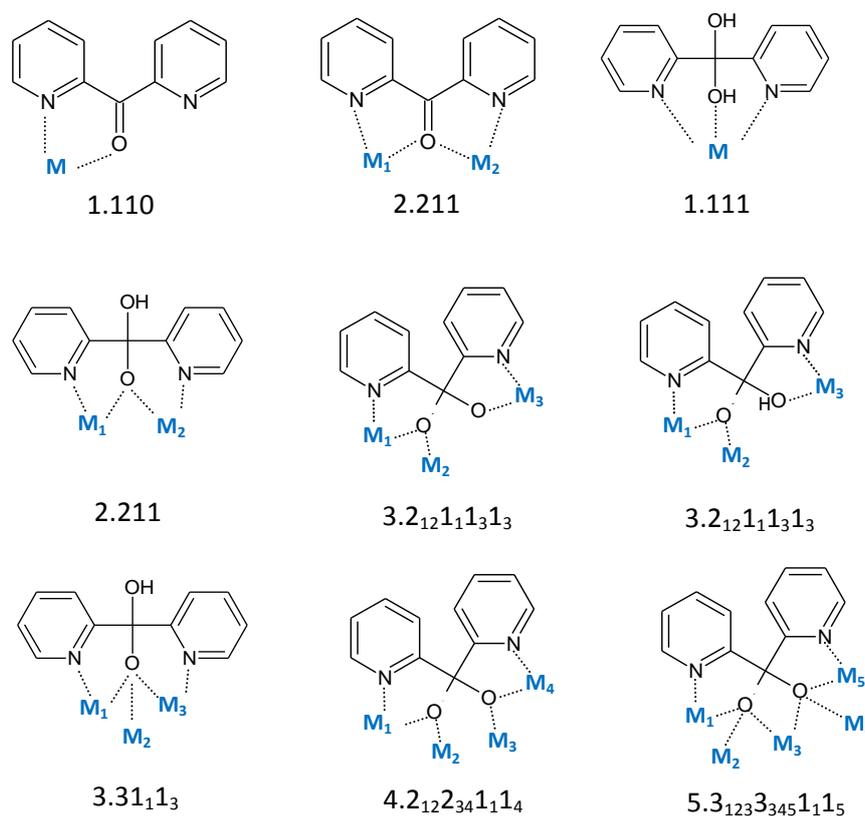
Se lo encuentra unido a metales como ligando terminal, monodentado o polidentado, puente o una mezcla de ellos. Los productos resultantes son mononucleares o polinucleares, dependiendo de numerosos factores entre ellos del ión metálico y del modo de coordinación.

El grupo carbonilo presente en la molécula le brinda una característica muy especial, ya que puede dar reacciones de adición de agentes nucleófilos tales como agua y alcoholes, produciendo la forma *gem*-diol del ligando (figura 7.1.1, b), o el hemiacetal [(py)<sub>2</sub>C(OR)(OH)] respectivamente. Se muestran los equilibrios en la figura 7.1.2 [1-2]. Estos ligandos pueden coordinar de diferentes formas a los centros metálicos. Si forman compuestos mononucleares lo hacen coordinando de forma tridentada, mediante los dos nitrógenos y uno de los oxígenos, con el enlace M-O generalmente débil (distancia de enlace M-O relativamente grande). También pueden coordinar de forma que el oxígeno de la cetona actúe como puente entre dos metales, cada uno coordinado a su vez por uno de los nitrógenos de la dpk.



**Figura 7.1.2:** Reacción de adición de agua de la dpk y equilibrios de desprotonación de las especies hidratadas.

Mucho más interesantes, en lo que respecta a la química de clusters metálicos, son los modos de coordinación encontrados cuando los ligandos  $[(py)_2C(OH)_2]$  o  $[(py)_2C(OR)(OH)]$  se desprotonan para dar lugar a especies monoaniónicas en ambos casos o dianiónicas para el primero. Estos tres aniones no existen como especies libres, sino que se observan solamente formando parte de los complejos. La presencia de grupos  $(py)_2C(OR)O^-$ ,  $(py)_2C(OH)O^-$  y  $(py)_2CO_2^{2-}$  posibilita mayor flexibilidad de coordinación junto con la habilidad de los oxígenos cargados negativamente de conectar iones metálicos. La forma monoaniónica usualmente une dos ( $\mu_2$ ) o tres ( $\mu_3$ ), mientras que la dianiónica llega a unir hasta cinco iones metálicos ( $\mu_5$ ). La habilidad de estas formas de adoptar variados modos de coordinación ha resultado en la obtención de clusters con nuclearidades variadas [1-5], conociéndose compuestos hasta con 14 centros metálicos, como es el caso del complejo de manganeso  $[Mn_{10}^{II}Mn_4^{III}O_4(O_2CMe)_{20}\{(py)_2C(OH)O\}_4]$  [6]. Se muestran en la figura 7.1.3 los diferentes modos de coordinación conocidos para el ligando dpk y sus derivados.



**Figura 7.1.3:** Modos de coordinación para el ligando dpk y sus derivados. Se indica debajo de cada figura la notación de Harris [7] para cada caso.

Se desconoce si la coordinación del oxígeno al metal ocurre antes o después de la reacción de hidratación/alcoholisis. En el segundo caso aparecería un efecto de polarización del metal sobre el grupo hidroxilo, lo que provocaría su desprotonación, mientras que en el primero existiría una activación directa del grupo carbonilo hacia el ataque nucleofílico [3].

Se conocen compuestos polinucleares con dpk y sus derivados hidratados de Mn(II)/(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), de nuclearidades como M<sub>5</sub>, M<sub>7</sub>, M<sub>8</sub>, M<sub>9</sub>, M<sub>12</sub>, M<sub>14</sub>, cuyas propiedades magnéticas resultan interesantes [1-5]. También se conocen compuestos dinucleares con Cd, Pt, Pd, Re y especies heteropolinucleares. En el caso particular del hierro, se ha trabajado comparativamente menos, reportándose el compuesto mononuclear [Fe{(py)<sub>2</sub>C(OH)O}<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>) [8], el compuesto trinuclear con 3,5-di-terbutilcatecol (HNEt<sub>3</sub>)[Fe<sub>3</sub>{(py)<sub>2</sub>C(OH)O}<sub>2</sub>(dbcat)<sub>4</sub>] [3], y algunos compuestos con ligandos similares, como el [Fe<sup>III</sup><sub>6</sub>O<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>{(C<sub>4</sub>N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>SMe)<sub>2</sub>C(OH)O}<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CC(Me)<sub>3</sub>)<sub>10</sub>] (DTPK = di-2-(4-metiltio)pirimidilcetona) [9].

El ligando dpk presenta entonces gran potencialidad frente al hierro de formar clusters de espín con propiedades magnéticas interesantes, por lo que se lo elige para este trabajo de tesis.

### Oxima de la 2-metilpiridilcetona

En los últimos años, se ha comenzado a utilizar ligandos de tipo oxima en lo que respecta a la síntesis de clusters de espín. Este tipo de ligandos muy versátiles ha permitido obtener compuestos de nuclearidad relativamente alta, con arquitecturas llamativas, y propiedades magnéticas interesantes, de forma similar a la ya descrita para el ligando dpk. El grupo oximato resulta muy versátil ya sea en su forma neutra o monoaniónica, lo que constituye su ventaja principal desde el punto de vista de su capacidad de coordinación. Además resulta interesante su activación por parte de iones metálicos 3d [10].

En el caso del hierro, se ha trabajado bastante con ligandos del tipo salicilaldoxima (sao), reportándose los compuestos [Fe<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-O)(O<sub>2</sub>CPh)<sub>5</sub>(sao)L<sub>1</sub>L<sub>2</sub>] (con L<sub>1</sub> = MeOH y EtOH, L<sub>2</sub> = MeOH y H<sub>2</sub>O) [11] [HNEt<sub>3</sub>][Fe<sub>2</sub>(OMe)(Ph-sao)<sub>2</sub>(Ph-Hsao)<sub>2</sub>], [Fe<sub>3</sub>O(Et-sao)(O<sub>2</sub>CPh)<sub>5</sub>(MeOH)<sub>2</sub>], [Fe<sub>4</sub>(Me-sao)<sub>4</sub>(Me-Hsao)<sub>4</sub>], [HNEt<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[Fe<sub>6</sub>O<sub>2</sub>(Me-sao)<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OMe)<sub>4</sub>(MeOH)<sub>2</sub>], [Fe<sub>8</sub>O<sub>3</sub>(Me-sao)<sub>3</sub>(tea)(Htea)<sub>3</sub>(O<sub>2</sub>CMe)<sub>3</sub>], [Fe<sub>8</sub>O<sub>3</sub>(Et-sao)<sub>3</sub>(tea)(Htea)<sub>3</sub>(O<sub>2</sub>CMe)<sub>3</sub>] y [Fe<sub>8</sub>O<sub>3</sub>(Ph-sao)<sub>3</sub>(tea)(Htea)<sub>3</sub>(O<sub>2</sub>CMe)<sub>3</sub>] [12].

También han sido estudiadas las 2-piridil-oximas, (py)C(R)NOH, ya que pueden coordinar mediante los grupos piridilo y oximato, actuando como ligandos quelantes o puente bi- y tri- dentados. Se han reportado numerosos clusters que contienen la oxima de la 2-dipiridilcetona (R = py), con diversos metales 3d como cinc [13-15], manganeso [16-21], níquel [22-24], cobalto [25] y cobre [26-28]. Con hierro la cantidad es significativamente menor, reportándose los compuestos [Fe<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CMe)<sub>2</sub>{(py)<sub>2</sub>CNO}<sub>4</sub>] y [Fe<sub>4</sub>O<sub>2</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CMe)<sub>2</sub>{(py)<sub>2</sub>CNO}<sub>4</sub>] [29]. Para otras oximas de la familia, con R = H, Me y Ph sin embargo, la cantidad de trabajos reportados es mucho menor [30].

Dentro de las 2-piridiloximas se encuentra la oxima de la 2-metilpiridilcetona (R = Me), de la que se muestra un esquema en la figura 7.1.4. Esta oxima puede coordinar de varias formas diferentes, a uno, dos y hasta tres iones metálicos (A), como se muestra en la figura 7.1.5 [30].

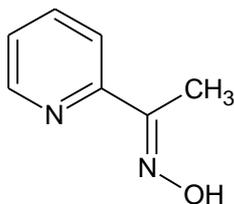


Figura 7.1.4: Oxima de la 2-metilpiridilcetona.

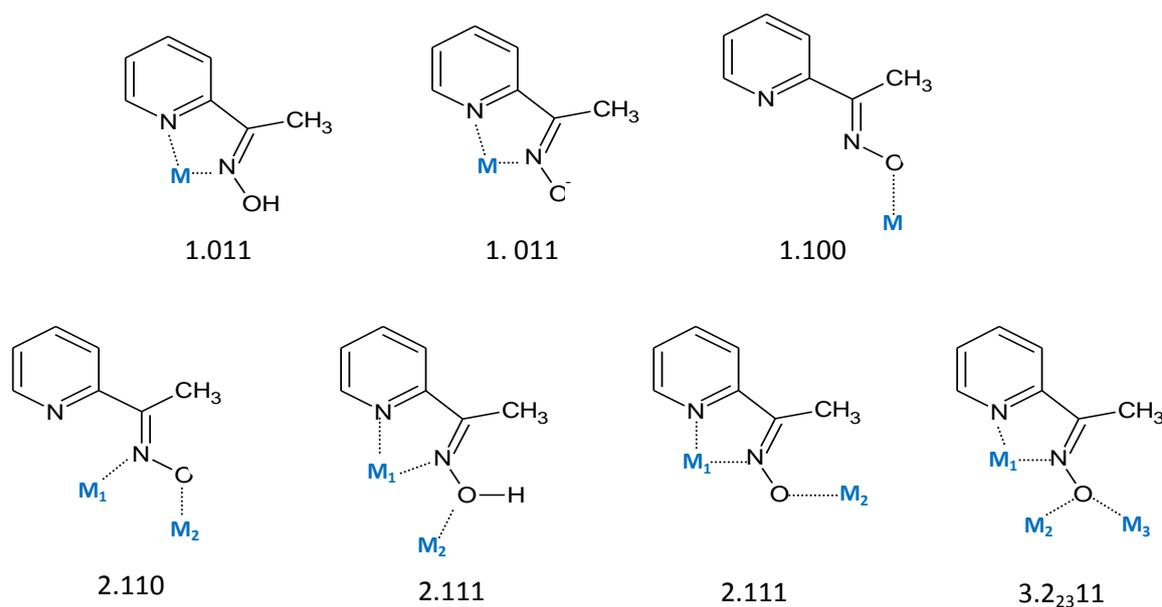


Figura 7.1.5: Formas de coordinación de la oxima de la 2-metilpiridilcetona. Se muestra debajo de cada una la notación de Harris.

Se conocen muy pocos casos de su uso como ligando frente al hierro(III), entre los que se destaca el compuesto tetranuclear  $[\text{Fe}_4\text{O}_2\text{Cl}_2(\text{O}_2\text{CPh})_2\{(\text{py})\text{C}(\text{Me})\text{NO}\}_4]$  [30]. Dada su versatilidad y la relativamente poca cantidad de trabajo existente en la síntesis de clusters de hierro (III), se decide utilizarlo como ligando con el objetivo de obtener compuestos polinucleares.

## COMPLEJOS DE Fe(III) Y 2-DIPYRIDILCETONA

### 7.2- $[Fe_6O_2Cl_2\{(py)_2C(OH)O\}(pyO)_2(pic)_2(O_2C(Me)_3)_2]$ , (12)

#### Técnica de síntesis

Se prepara una suspensión de  $[Fe_3O(O_2CC(Me)_3)_6(H_2O)_3]Cl$  (88 mg, 0,1 mmol) en MeCN (20 mL). Se agrega 2-dipiridilcetona (35 mg, 0,19 mmol) disuelta en MeCN (5 mL) observándose la disolución total del precursor junto con un oscurecimiento de la solución que alcanza una coloración ámbar rojiza. Se filtra y se deja evaporar lentamente. Al cabo de un mes se obtiene un sólido cristalino marrón, con cristales prismáticos pequeños, que se atacan lentamente al entrar en contacto con el aire, con un rendimiento de 10 %.

Si se realiza una técnica análoga, agregando además  $PPh_4Cl$  (71 mg, 0,19 mmol) justo antes de la dpk, se obtiene una solución de color ámbar rojizo, de la cual precipita por evaporación lenta un sólido cristalino marrón, en cristales prismáticos que se atacan lentamente al entrar en contacto con el aire, rendimiento 15 %. Igualmente, se obtienen monocristales de calidad para difracción de rayos X.

Los sólidos, observados a la lupa, parecen pertenecer al mismo compuesto. Esto se confirma al realizar la caracterización de los mismos.

Paralelamente, y teniendo en cuenta la similitud en reactividad que presentan los precursores trinucleares de hierro(III), se intentó realizar una técnica análoga a la anterior, pero con  $[Fe_3O(O_2CPh)_6(H_2O)_3](O_2CPh)$ . Se trabajó con diversos disolventes, sin éxito: el producto final siempre es una película de color ámbar, ya sea que se evapore directamente la solución de síntesis o se extraiga el producto con otros disolventes y se deje evaporar. No se logró en ningún caso precipitar un producto sólido, por lo que se abandonó esta ruta de síntesis.

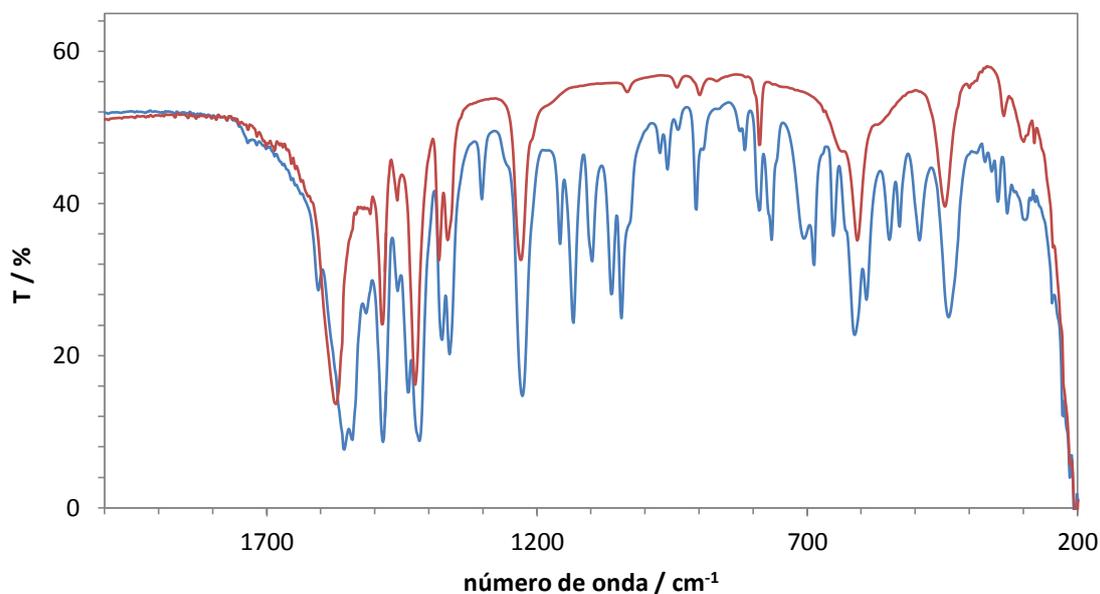
#### Caracterización estructural

Se realiza análisis elemental de elementos livianos para muestras secadas previamente a vacío en desecador de  $SiO_2$  por 24 horas. Los resultados se muestran en la tabla 7.2.1 y ajustan a la fórmula  $[Fe_6O_2Cl_2\{(py)_2C(OH)O\}(pyO)_2(pic)_2(O_2C(Me)_3)_2]$ .

	Experimental (%)	Calculado (%)
<b>N</b>	5,7	6,0
<b>C</b>	47,7	47,3
<b>H</b>	5,2	4,7

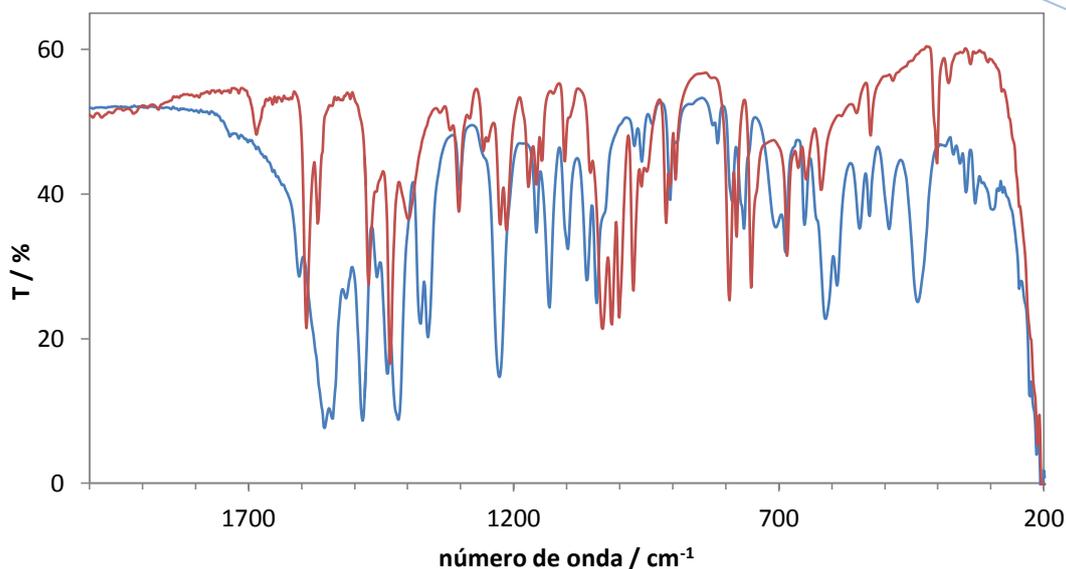
**Tabla 7.2. 1:** Análisis elemental de elementos livianos para el compuesto (12).

Se muestran los espectros FTIR del compuesto (**12**) y el precursor, en la figura 7.2.1. y de (**12**) y el ligando dpk en la figura 7.2.2.



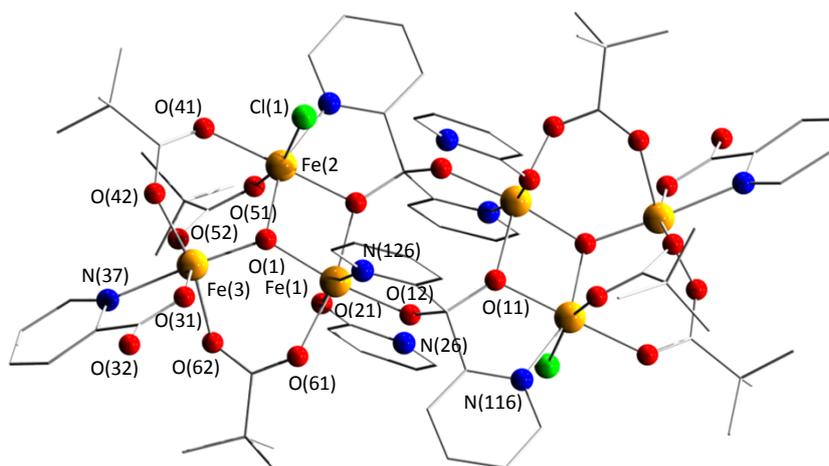
**Figura 7.2. 1:** Espectros FTIR para los sólidos (**12**) (azul) y  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}(\text{Me})_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}$  (rojo).

El compuesto (**12**) presenta bandas provenientes del precursor, como la correspondiente al carboxilato del pivalato en la zona entre  $1550$  y  $1600\text{ cm}^{-1}$ , la que se encuentra corrida con respecto a su posición en el precursor ( $1570\text{ cm}^{-1}$ ), apareciendo como un doblete a  $1542 - 1554\text{ cm}^{-1}$ . Esta banda se puede asignar al modo vibracional  $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$  del carboxilato. En el caso del compuesto (**12**) el doblete seguramente se deba a la presencia de otros ligandos con grupo carboxilato, como el picolinato, no pudiéndose asignar a quién de ellos pertenece cada banda. Asimismo, otras bandas como las fuertes a  $1482$  y  $1418\text{ cm}^{-1}$ , pueden asignarse a los modos  $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$  de los carboxilatos y las medias alrededor de  $600$  y  $440\text{ cm}^{-1}$  pueden asignarse al pivalato coordinado al hierro, en un core triangular. Si se compara el espectro de (**12**) con el del ligando dpk, se aprecia que la banda correspondiente al stretching asimétrico  $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$  del carbonilo, a  $1589\text{ cm}^{-1}$  en la dpk libre desaparece en el complejo, ya que la dpk se encuentra coordinando en su forma *gem*-diol. Las posibles bandas correspondientes a estos grupos, se encuentran solapadas con las bandas de los carboxilatos.



**Figura 7.2. 2:** Espectros FTIR para el compuesto (12) (azul) y el ligando dpk(rojo).

Se resuelve la estructura del complejo obtenido que se muestra en la figura 7.2.3. En la tabla 7.2.2 se muestran los datos cristalográficos, y en las tablas 7.2.3 y 7.2.4 las principales distancias y ángulos de enlace.



**Figura 7.2. 3:** Esquema de la estructura para el compuesto (12).

Como primer hecho llamativo, se observa la presencia de los ligandos picolinato y piridonato coordinando al hierro, los cuales no se colocaron como tales en el medio de reacción. Su presencia se debe a la descomposición del ligando dpk, que se da en forma parcial, ya que también se observa que la dpk coordina al hierro en su forma *gem*-diol. La presencia del metal debe haber influido para que este hecho tenga lugar, ya que la 2-dipiridilcetona es estable en disolución en acetonitrilo.

Datos cristalográficos	(12)
Formula	$C_{74}H_{88}Cl_2Fe_6N_8O_{24}$
Peso fórmula	1879,52
Sistema cristalino	monoclinic
Grupo espacial	$P 1 21/n 1$ (14)
a, b, c [Å]	11,361(1); 14,6797(14); 24,681(2)
$\beta$ [°]	92,38(0)
V [Å <sup>3</sup> ]	4112,64(106)
Z	2
D(calc) [g/cm <sup>3</sup> ]	1,51768

Tabla 7.2. 2: Datos cristalográficos para el compuesto (12).

Distancias de enlace (Å)			
Fe(1)-O(12)	1,936(2)	Fe(2)-O(41)	2,045(2)
Fe(1)-O(1)	1,964 (2)	Fe(2)-N(116)	2,147(2)
Fe(1)-O(21)	2,012 (2)	Fe(2)-Cl(1)	2,322(1)
Fe(1)-O(11)	2,023 (1)	Fe(3)-O(1)	1,847(2)
Fe(1)-O(61)	2,049(2)	Fe(3)-O(31)	2,015(2)
Fe(1)-N(126)	2,143(2)	Fe(3)-O(52)	2,030(2)
Fe(2)-O(1)	1,9167(1)	Fe(3)-O(62)	2,030(2)
Fe(2)-O(11)	1,996(2)	Fe(3)-O(42)	2,031(2)
Fe(2)-O(51)	2,039(2)	Fe(3)-N(37)	2,172(2)
Distancias M...M (Å)			
Fe(1)...Fe(2)	3,061(1)	Fe(1)...Fe(1')	4,682(1)
Fe(1)...Fe(3)	3,414(1)	Fe(1)...Fe(2')	5,632(1)
Fe(2)...Fe(3)	3,212(1)	Fe(2)...Fe(2')	7,762(1)

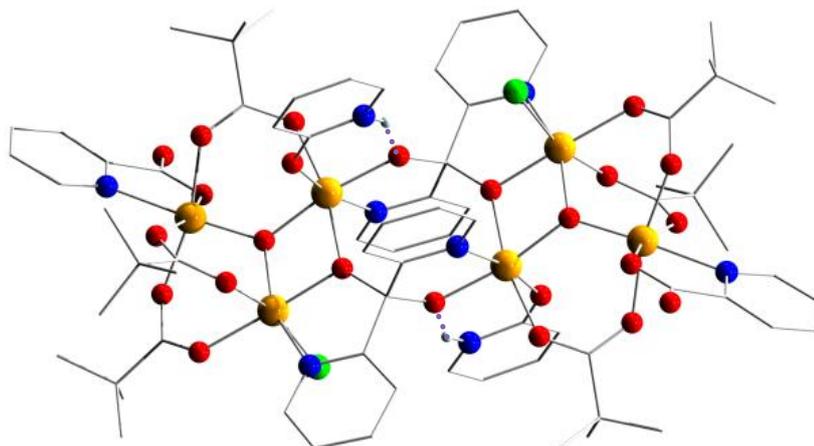
Tabla 7.2. 3: Distancias de enlace seleccionadas para el compuestos (12).

La estructura es centrosimétrica, los seis hierros se ubican en los vértices de dos triángulos con lados enfrentados. En cada uno de ellos los hierros se encuentran unidos mediante un oxígeno puente  $\mu_3$  en el centro y tres pivalatos que actúan también como puentes 2.11 entre Fe(1)-Fe(3) y Fe(2)-Fe(3). Todos los hierros presentan geometrías

octaédricas distorsionadas. La esfera de coordinación de los Fe(3) se completa con un picolinato, que coordina de la forma bidentada usual, formando un anillo quelato de cinco miembros. Los Fe(1), completan su esfera de coordinación con una  $\{(py)_2C(OH)O\}^-$  que coordina por un oxígeno y un nitrógeno, y un piridonato bidentado. El hierro restante de cada triángulo, Fe(2), se encuentra coordinado además una de las  $\{(py)_2C(OH)O\}^-$  mediante uno de los nitrógenos y uno de los oxígenos, formando un anillo quelato de cinco miembros, y un cloro, que completa la esfera de coordinación.

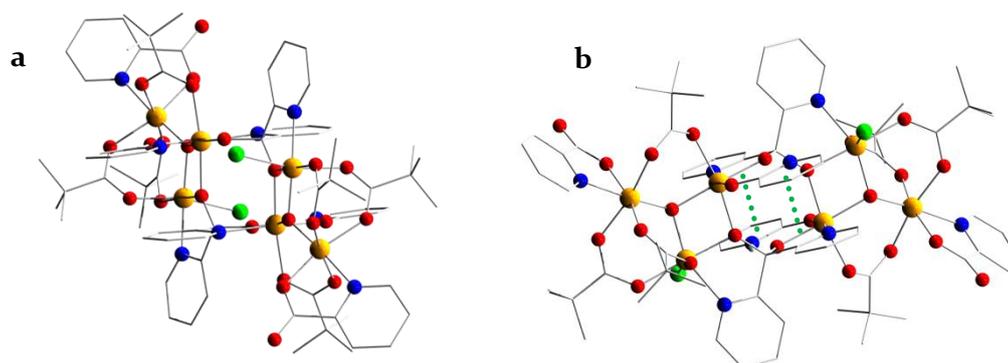
Ángulos de enlace (°)			
O(12)-Fe(1)-O(1)	167,58(6)	O(11)-Fe(2)-Cl(1)	97,50(5)
O(12)-Fe(1)-O(21)	91,24(6)	O(51)-Fe(2)-O(41)	82,00 (7)
O(12)-Fe(1)-O(11)	98,76(6)	O(51)-Fe(2)-N(116)	101,09(7)
O(12)-Fe(1)-O(61)	92,87(6)	O(51)-Fe(2)-Cl(1)	87,72(5)
O(12)-Fe(1)-N(126)	78,12(6)	O(41)-Fe(2)-N(116)	83,06(7)
O(1)-Fe(1)-O(21)	100,47(6)	O(41)-Fe(2)-Cl(1)	163,86(5)
O(1)-Fe(1)-O(11)	77,24(6)	N(116)-Fe(2)-Cl(1)	86,77 (5)
O(1)-Fe(1)-O(61)	92,00(6)	O(1)-Fe(3)-O(31)	98,68 (6)
O(1)-Fe(1)-N(126)	90,41(6)	O(1)-Fe(3)-O(52)	96,58(6)
O(21)-Fe(1)-O(11)	90,35(6)	O(1)-Fe(3)-O(62)	95,95(7)
O(21)-Fe(1)-O(61)	86,26(6)	O(1)-Fe(3)-O(42)	96,92(65)
O(21)-Fe(1)-N(126)	168,78(7)	O(1)-Fe(3)-N(37)	175,81 (7)
O(11)-Fe(1)-O(61)	167,96(6)	O(31)-Fe(3)-O(52)	88,95(6)
O(11)-Fe(1)-N(126)	94,77(6)	O(31)-Fe(3)-O(62)	89,54(63)
O(61)-Fe(1)-N(126)	90,66(6)	O(31)-Fe(3)-O(42)	164,36(6)
O(1)-Fe(2)-O(11)	79,01(6)	O(31)-Fe(3)-N(37)	77,7(6)
O(1)-Fe(2)-O(51)	102,51(6)	O(52)-Fe(3)-O(62)	167,474(6)
O(1)-Fe(2)-O(41)	92,46(6)	O(52)-Fe(3)-O(42)	88,126(7)
O(1)-Fe(2)-N(116)	155,10(6)	O(52)-Fe(3)-N(37)	85,65)
O(1)-Fe(2)-Cl(1)	101,93(5)	O(62)-Fe(3)-O(42)	90,00(7)
O(11)-Fe(2)-O(51)	174,18(6)	O(62)-Fe(3)-N(37)	81,87(6)
O(11)-Fe(2)-O(41)	92,34 (6)	O(42)-Fe(3)-N(37)	86,68(7)
O(11)-Fe(2)-N(116)	76,73 (6)		

Tabla 7.2. 4: Principales distancias de enlace para el compuesto (12).



**Figura 7.2. 4:** Esquema de la estructura de (12), donde pueden observarse los enlaces de hidrógeno intramoleculares en color violeta.

Dos moléculas de la 2-dipiridilcetona se encuentran coordinando en su forma *gem*-diol desprotonada, como  $\{(py)_2C(OH)O\}^-$ , siendo sus oxígenos los que unen ambos triángulos de  $Fe_3$ . Su forma de coordinación se puede clasificar como  $3_2.1_2.1_3$  según la notación de Harris. Sumado a esto, la presencia del oxígeno protonado, permite la formación de un enlace de hidrógeno entre el OH y el nitrógeno del piridonato, como se muestra en la figura 7.2.4. Además, se aprecia en la zona central de la molécula una disposición bastante particular de los anillos aromáticos, donde se pueden observar interacciones de tipo  $\pi$ -stacking o apilamiento  $\pi$ , encontrándose una distancia de  $3,376(3)\text{Å}$  entre anillos, con un desfase  $d = 1,4044\text{ Å}$ , como se muestra en la figura 7.2.5. A lo largo del eje *c* pueden apreciarse los planos  $\pi$  para ellos.

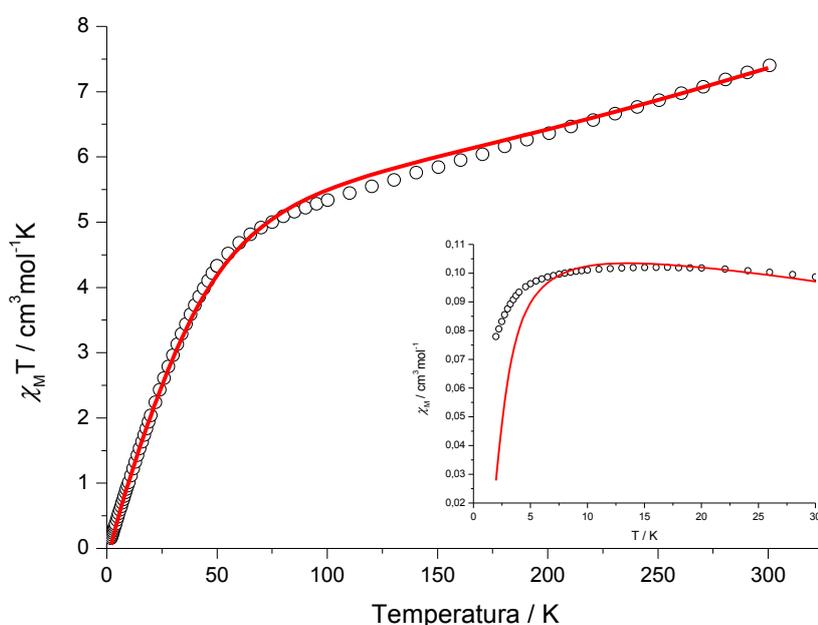


**Figura 7.2. 5:** a) Vista de la estructura a lo largo del eje *c*; b) esquema de la estructura de (12) donde se muestran las interacciones de apilamiento  $\pi$  en color verde.

Caracterización magnética

Las propiedades magnéticas del compuesto (**12**) se muestran en el gráfico  $\chi_M T$  vs. T en la figura 7.2.6. A temperatura ambiente  $\chi_M T$  tiende a un valor de  $7,40 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , significativamente menor que  $26,3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , valor esperado para 6 Fe(III) no interactuantes. Esto indica la presencia de interacciones antiferromagnéticas dominantes.

Al enfriar,  $\chi_M T$  decrece en forma monótona, alcanzando un valor de  $4,91 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a 70 K, descendiendo luego a un valor de  $0,15 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a 1,98 K. El descenso de la curva a bajas temperaturas, sugiere un estado fundamental con  $S = 0$ .

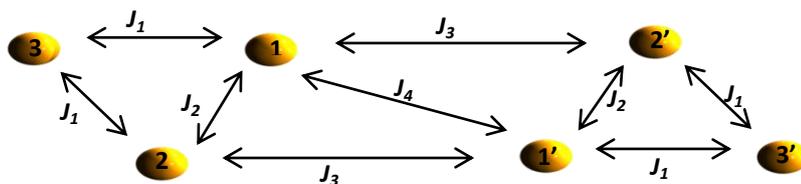


**Figura 7.2. 6:**  $\chi_M T$  vs. T para el compuesto (**12**). En rojo se muestra la curva de ajuste teórico de los datos. Se muestra en el recuadro la simulación de la susceptibilidad a bajas temperaturas.

Las interacciones de intercambio magnético intramoleculares se pueden describir mediante el Hamiltoniano de espín isotrópico 7.2.1.

$$\mathbf{H} = -J_1(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_{1'} \cdot \mathbf{S}_{3'} + \mathbf{S}_{2'} \cdot \mathbf{S}_{3'}) - J_2(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_{1'} \cdot \mathbf{S}_{2'}) - J_3(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_{2'} + \mathbf{S}_{1'} \cdot \mathbf{S}_2) - J_4 \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_{1'} \quad 7.2.1$$

Se propone un esquema con cuatro constantes de intercambio  $J$ , basado en consideraciones de simetría, que se muestra en la figura 7.2.7.



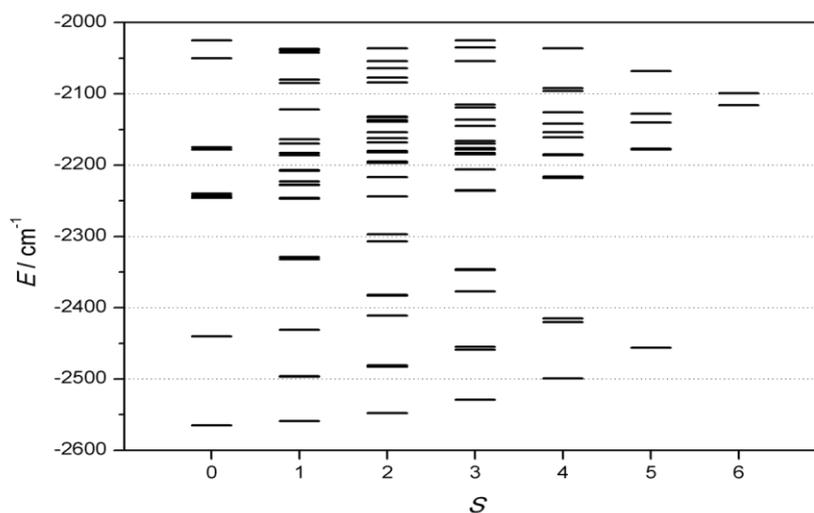
**Figura 7.2. 7:** Esquema de las interacciones de intercambio en el compuesto (12).

El valor del factor  $g$  se fijó en 2,00, valor esperado para iones Fe(III) de alto espín. El ajuste se realizó utilizando técnicas de diagonalización de matrices del paquete MAGPACK, lo que dio lugar a los parámetros mostrados en la tabla 7.3.5. Los datos se ajustaron con un  $R = 3,87 \times 10^{-4}$ . Se observa que la calidad del ajuste es menor por debajo de 8 K.

$J_1$ (cm <sup>-1</sup> )	$J_2$ (cm <sup>-1</sup> )	$J_3$ (cm <sup>-1</sup> )	$J_4$ (cm <sup>-1</sup> )
-100	-40	-1,0	-8,0

**Tabla 7.2.5:** Parámetros de ajuste para el compuesto.

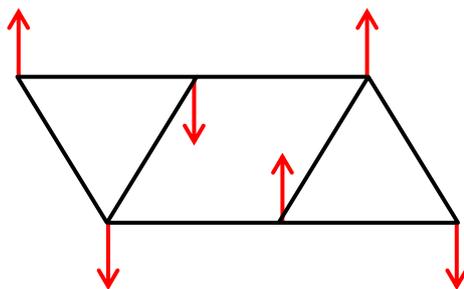
Con estos parámetros, la diferencia de energía entre el estado fundamental con  $S = 0$  y el primer estado excitado con  $S = 1$  es de  $5,4 \text{ cm}^{-1}$ . Se muestra en la figura 7.2.8 las energías calculadas más bajas para los distintos estados de espín.



**Figura 7.2.8:** Energías calculadas para los estados de espín de menor energía para el compuesto (12).

Cualitativamente, el estado con  $S = 0$  puede representarse como se muestra en la figura 7.2.9. Las interacciones fuertemente antiferromagnéticas  $J_1$  frustran a las interacciones  $J_2$  en ambas subunidades Fe<sub>3</sub> del core, como es de esperarse en arreglos

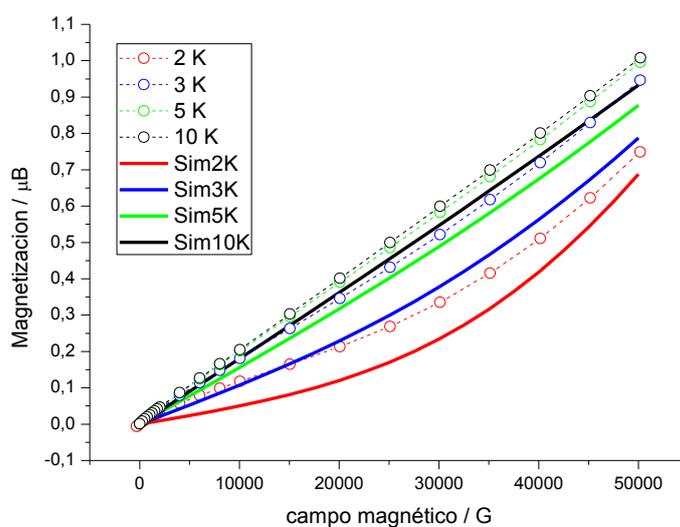
triangulares de espines acoplados. Luego,  $J_3$  y  $J_4$ , más débiles, provocan la alineación que se muestra en la figura.



**Figura 7.2.9:** Alineamiento de los espines en el estado  $S = 0$  para el compuesto (12).

En la figura 7.2.10 se muestran las curvas de magnetización para el compuesto (12) a diferentes temperaturas y las correspondientes simulaciones calculadas utilizando los parámetros de ajuste anteriores a 2, 3, 5 y 10 K.

La simulación teórica no aparenta ser muy buena en ningún caso, probablemente debido a la menor calidad del ajuste de la susceptibilidad magnética a bajas temperaturas, como ya se ha mencionado. De todos modos, los cálculos reproducen la tendencia que se observa en los datos experimentales, en cuanto a la forma y la pendiente que se observa en las curvas experimentales. Como es lógico, la simulación se acerca más a la variación experimental cuando la temperatura sube.



**Figura 7.2.10:** Curvas de magnetización en función del campo aplicado para el compuesto (12). Se muestran con círculos unidos por líneas punteadas los datos experimentales y en líneas llenas las simulaciones teóricas para cada una de las temperaturas.

### 7.3- $[Fe_6O_2\{(py)_2CO_2\}_2(pic)_4(O_2CC(Me)_3)_6]\cdot 2H_2O$ , (13)

#### Técnica de síntesis

Se prepara una suspensión de  $[Fe_3O(O_2CC(Me)_3)_6(H_2O)_3]Cl$  (88 mg, 0,1 mmol) en MeCN (15 mL). Se añade a continuación 2-hidroxipiridina (9,5 mg, 0,1 mmol) disuelto en MeCN (1 mL), observándose que se disuelve parte del precursor, y la suspensión se torna más marrón. A continuación se agrega 2-dipiridilcetona (18 mg, 0,1 mmol) disuelta en MeCN (1 mL) observando nuevamente un aumento en la disolución del precursor, junto con un consiguiente oscurecimiento de la suspensión. Finalmente, se adiciona Napic $\cdot$ 3/4H<sub>2</sub>O (16 mg, 0,1 mmol) disuelto en una mezcla MeCN - H<sub>2</sub>O 2:1 (v/v, 1,5 mL) observándose la disolución total del precursor, más un nuevo oscurecimiento de la disolución, la cual pierde el color rojizo que tenía inicialmente. Se filtra para eliminar cualquier traza de sólido que pudiera quedar en el medio de reacción, y se deja tapada.

A las 24 horas aparece un sólido cristalino de color marrón oscuro estable al aire. Luego de tres días, ha precipitado una cantidad mayor de sólido, con un rendimiento de 30%. Se obtienen monocristales de calidad para difracción de rayos X.

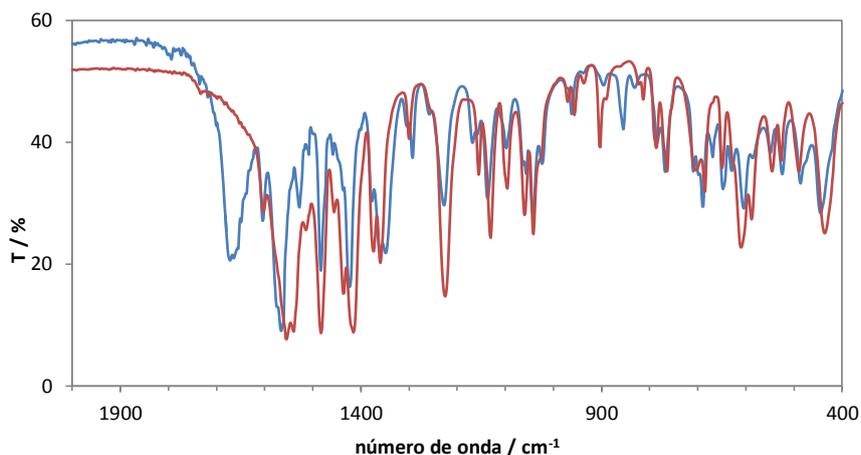
#### Caracterización estructural

El análisis elemental de elementos livianos ajusta a la fórmula  $[Fe_6O_2\{(py)_2CO_2\}_2(pic)_4(O_2CC(Me)_3)_6]\cdot 4H_2O$ , como se muestra en la tabla 7.3.1.

	Experimental (%)	Calculado (%)
<b>N</b>	5,7	5,7
<b>C</b>	46,4	46,3
<b>H</b>	5,5	5,0

**Tabla 7.3. 1:** Análisis elemental de elementos livianos para el compuesto (13).

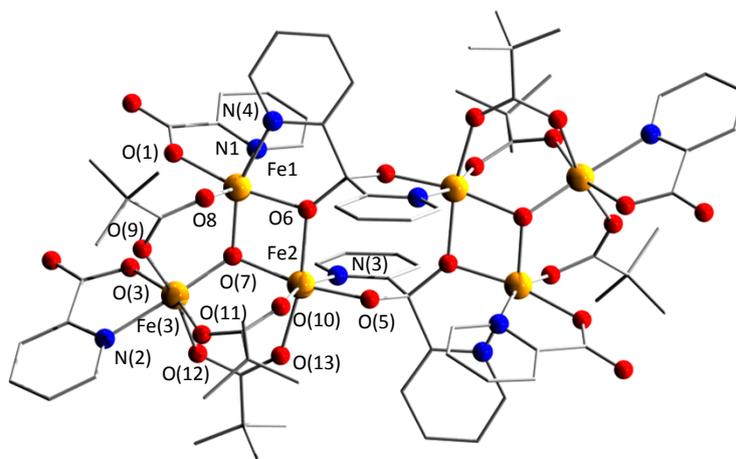
Se muestran los espectros FTIR de (12) y (13) en la figura 7.3.1.



**Figura 7.3. 1:** Espectros FTIR para el compuesto (13) (azul) y para el compuesto (12) (rojo).

Los espectros FTIR son bastante similares en lo que respecta a posición, forma e intensidad de la mayoría de las bandas. La banda a  $1674\text{ cm}^{-1}$  es la única que se diferencia claramente de las del complejo (12), debida posiblemente a la señal  $\nu_{\text{as}}$  (COO) de alguno de los carboxilatos. El resto de las bandas, son prácticamente idénticas a las del complejo (12) variando levemente su posición o su intensidad. Los compuestos (12) y (13) presentan estructuras relacionadas, lo que permite explicar la similitud entre sus espectros infrarrojos.

La estructura resuelta corresponde al compuesto  $[\text{Fe}_6\text{O}_2\{(\text{py})_2\text{CO}_2\}_2(\text{pic})_4(\text{O}_2\text{CC}(\text{Me})_3)_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Los datos cristalográficos se muestran en la tabla 7.3.2. Se muestra la estructura en la figura 7.3.2, y el core metálico en la figura 7.3.3. La figura 7.3.4 muestra el empaquetamiento en la red en la dirección x, y la tabla 7.3.3 muestra las principales distancias y la 7.3.4 los ángulos de enlace seleccionados.



**Figura 7.3. 2:** Estructura del compuesto (13).

Datos cristalográficos (13)	
Formula	$C_{38}H_{47}Fe_3O_{15}N_4$
Peso fórmula	967,35
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1 (2)
a, b, c [Å]	13,423(2); 13,423(2); 13,753(2)
$\alpha, \beta, \gamma$ [°]	78,27(0); 78,27(0); 83,62
V [Å <sup>3</sup> ]	2369,21(330)
Z	2
D(calc) [g/cm <sup>3</sup> ]	1,35592
Recolección de datos	
Temperatura (K)	295
Radiación [Å]	0,71073

Tabla 7.3. 2: Datos cristalográficos para el compuesto (13).

Distancias de enlace (Å)					
Fe(1)-O(7)	1,926(4)	Fe(2)-O(5)	1,918(4)	Fe(3)-O(7)	1,887(4)
Fe(1)-O(6)	1,972 (4)	Fe(2)-O(10)	2,004(4)	Fe(3)-O(3)	2,002(6)
Fe(1)-O(1)	1,986 (6)	Fe(2)-O(7)	2,019(4)	Fe(3)-O(12)	2,014(6)
Fe(1)-O(8)	2,035 (4)	Fe(2)-O(6)	2,063(4)	Fe(3)-O(9)	2,047(4)
Fe(1)-N(4)	2,188 (4)	Fe(2)-O(13)	2,113(4)	Fe(3)-O(11)	2,084(5)
Fe(1)-N(1)	2,218(5)	Fe(2)-N(3)	2,167(4)	Fe(3)-N(2)	2,212(5)
Distancias M - M (Å)					
Fe(1)···Fe(2)	3,091(1)	Fe(1)···Fe(1')		7,888(1)	
Fe(1)···Fe(3)	3,316(1)	Fe(1)···Fe(2')		5,764(1)	
Fe(2)···Fe(3)	3,348(1)	Fe(2)···Fe(2')		4,830(1)	

Tabla 7.3. 3: Distancias de enlace seleccionadas para el compuesto (13).

Ángulos de enlace ( ° )					
O(7)-Fe(1)-O(6)	80,3 (2)	O(5)-Fe(2)-O(10)	88,6(2)	O(7)-Fe(3)-O(3)	97,7(2)
O(7)-Fe(1)-O(1)	107,8(2)	O(5)-Fe(2)-O(7)	169,4 (2)	O(7)-Fe(3)-O(12)	94,1 (2)
O(7)-Fe(1)-O(8)	97,2(2)	O(5)-Fe(2)-O(6)	93,7 (2)	O(7)-Fe(3)-O(9)	98,5(2)
O(7)-Fe(1)-N(4)	156,9(2)	O(5)-Fe(2)-O(13)	98,7 (2)	O(7)-Fe(3)-O(11)	99,4 (2)
O(7)-Fe(1)-N(1)	100,7(2)	O(5)-Fe(2)-N(3)	78,9(2)	O(7)-Fe(3)-N(2)	174,7 (2)
O(6)-Fe(1)-O(1)	168,0(2)	O(10)-Fe(2)-O(7)	94,9(2)	O(3)-Fe(3)-O(12)	93,4(2)
O(6)-Fe(1)-O(8)	102,1 (2)	O(10)-Fe(2)-O(6)	95,7(2)	O(3)-Fe(3)-O(9)	90,1 (2)
O(6)-Fe(1)-N(4)	76,6(2)	O(10)-Fe(2)-O(13)	90,6(2)	O(3)-Fe(3)-O(11)	162,7 (2)
O(6)-Fe(1)-N(1)	93,4(2)	O(10)-Fe(2)-N(3)	165,3(2)	O(3)-Fe(3)-N(2)	77,2(3)
O(1)-Fe(1)-O(8)	85,9(2)	O(7)-Fe(2)-O(6)	76,0(2)	O(12)-Fe(3)-O(9)	166,4(2)
O(1)-Fe(1)-N(4)	95,3(2)	O(7)-Fe(2)-O(13)	91,2 (2)	O(12)-Fe(3)-O(11)	87,9 (2)
O(1)-Fe(1)-N(1)	76,6 (2)	O(7)-Fe(2)-N(3)	98,8 (2)	O(12)-Fe(3)-N(2)	85,3(2)
O(8)-Fe(1)-N(4)	86,3(2)	O(6)-Fe(2)-O(13)	166,2 (2)	O(9)-Fe(3)-O(11)	84,90(2)
O(8)-Fe(1)-N(1)	158,0 (2)	O(6)-Fe(2)-N(3)	92,9 (2)	O(9)-Fe(3)-N(2)	82,7(2)
N(4)-Fe(1)-N(1)	82,3(2)	O(13)-Fe(2)-N(3)	83,7 (2)	O(11)-Fe(3)-N(2)	85,8(2)

Tabla 7.3. 4: Ángulos de enlace seleccionados para el compuesto (13).

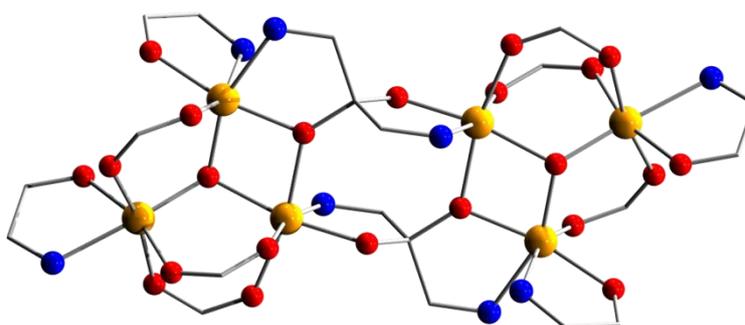


Figura 7.3. 3: Core metálico del compuesto (13).

La estructura puede describirse como dos triángulos  $\text{Fe}_3$  unidos entre sí mediante dos dpk en su forma *gem*-diol totalmente desprotonada, que coordinan mediante uno de los oxígenos y uno de los nitrógenos a un hierro de cada triángulo. Además, uno de los oxígenos de cada  $\{(\text{py})_2\text{CO}_2\}^{2-}$  actúa como puente entre dos hierros del mismo triángulo. Este modo de coordinación puede describirse nuevamente como  $3,2_{12}1,1_3$  según la notación de Harris. La coordinación se completa con tres pivalatos que coordinan

conectando los hierros dentro de cada triángulo, y dos picolinatos, que cierran la estructura, formando anillos quelato de 5 miembros. Al igual que en el caso anterior, la molécula presenta centro de inversión.

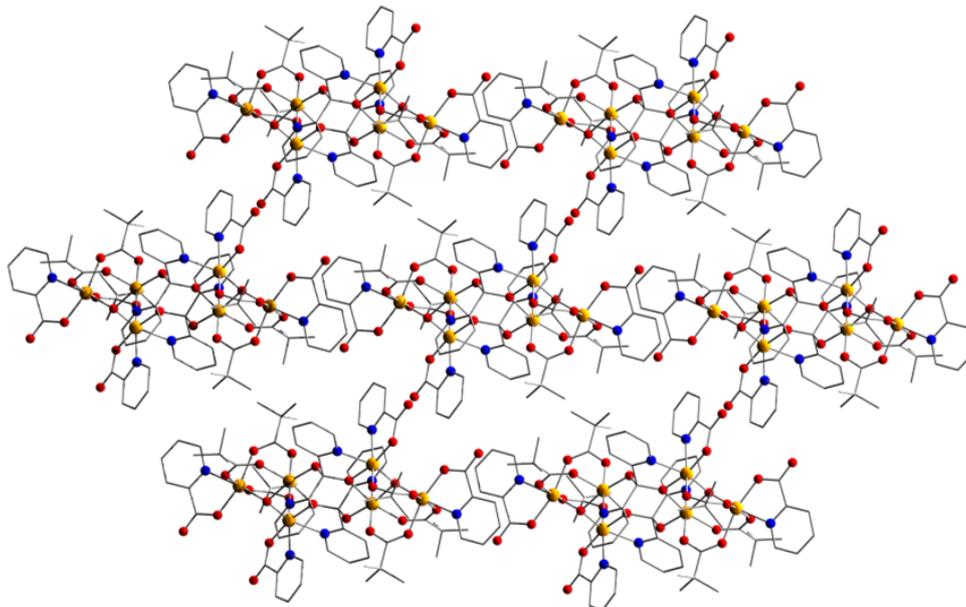


Figura 7.3. 4: Empaquetamiento cristalino de (13) en la dirección x.

### Caracterización magnética

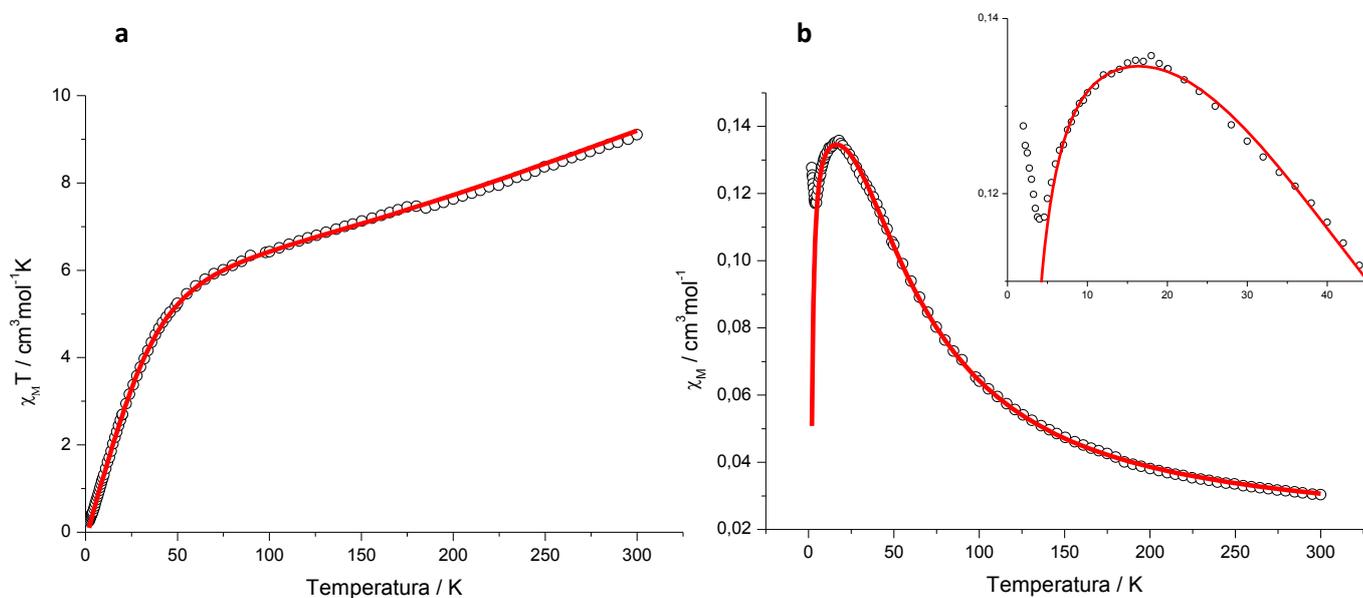


Figura 7.3. 5: a)  $\chi_M T$  vs. T b)  $\chi_M$  vs. T para el compuesto (13). En rojo se muestra la curva de simulación teórica de los datos.

Las propiedades magnéticas para el compuesto (13) se muestran en la figura 7.3.5. A temperatura ambiente  $\chi_M T$  tiende a un valor alrededor de  $9,0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , significativamente menor que  $26,3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , valor esperado para 6 Fe(III) no interactuantes, lo que indica la presencia de interacciones antiferromagnéticas dominantes. Al enfriar,  $\chi_M T$  decrece en forma monótona, alcanzando un valor de  $6,34 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a  $70 \text{ K}$ , descendiendo luego a un valor de  $0,25 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a  $1,97 \text{ K}$ . El descenso de la curva a bajas temperaturas, sugiere un estado fundamental con  $S = 0$ , al igual que en el caso de (12).

Dadas las similitudes estructurales entre los compuestos (12) y (13), el ajuste se realiza en este caso de manera análoga a lo ya descrito para (12). El Hamiltoniano es el mismo que el utilizado para (12), que se muestra en la ecuación 7.2.1. Asimismo, el esquema de constantes de intercambio propuesto es similar al utilizado para el ajuste de (12), con cuatro  $J$  diferentes.

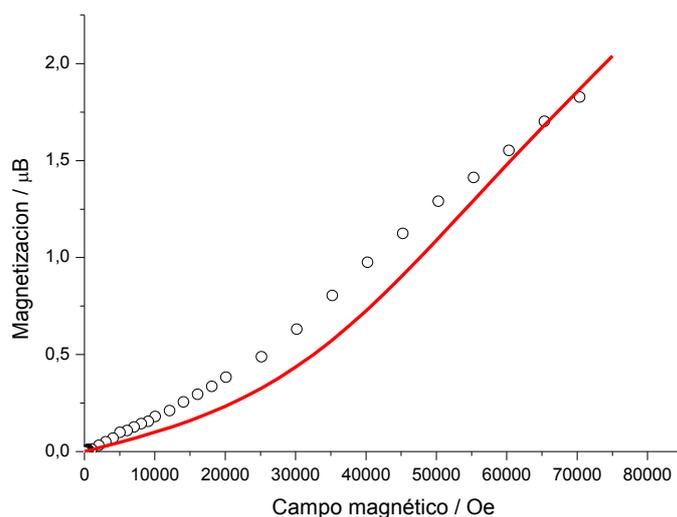
Al igual que en el caso anterior el valor del factor  $g$  se fijó en  $2,00$ . El ajuste se realizó utilizando técnicas de diagonalización de matrices del paquete MAGPACK, tomando los valores para temperaturas mayores a  $5 \text{ K}$ , lo que dio lugar a los parámetros mostrados en la tabla 7.3.5.

$J_1 (\text{cm}^{-1})$	$J_2 (\text{cm}^{-1})$	$J_3 (\text{cm}^{-1})$	$J_4 (\text{cm}^{-1})$
-68	-20	-1,45	-4,0

Tabla 7.3.5: Parámetros de ajuste para el compuesto (13).

Esta situación es muy similar a la ya descrita para (12), lo cual era de esperarse debido a la similitud estructural entre ambos compuestos. El comportamiento magnético a muy bajas temperaturas no puede explicarse en base al esquema anterior. El aumento de los valores de susceptibilidad por debajo de  $5 \text{ K}$  tampoco pudo simularse adecuadamente incluyendo la presencia de una impureza paramagnética.

En lo que refiere a la magnetización, en la figura 7.3.6 se muestra la curva de magnetización en función del campo aplicado para el compuesto (13) a una temperatura de  $2 \text{ K}$ .



**Figura 7.3.6:** Magnetización vs. campo magnético aplicado para el compuesto (13). En rojo se muestra la simulación calculada.

Como se puede apreciar en el gráfico mostrado en la figura 7.3.6, el ajuste de los datos no es muy bueno. Se logra reproducir la forma de la curva pero el ajuste no coincide con los puntos experimentales. El origen de esta discrepancia probablemente se relaciona con la subida en los valores de  $\chi_M$  abajas temperaturas, que se mencionó anteriormente.

## COMPLEJOS DE Fe(III) Y LA OXIMA DE LA 2-METILPIRIDILCETONA

7.4-  $[Fe^{II}Fe^{III}(H_2O)_2(mpko)_3(NO_3)]NO_3 \cdot H_2O \cdot CH_3OH$ , (14)Técnica de síntesis

Se disuelve  $Fe(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (404 mg, 1 mmol) en MeOH (10 mL), obteniendo una disolución de color amarillo intenso con tinte anaranjado. Se añade según el caso (a) trizma (120 mg, 1 mmol) o (b) 2-aminopropanol (75  $\mu$ L, 1 mmol) disuelto en MeOH (1 mL), observándose un oscurecimiento de la disolución. Por último, se agrega Hmpko (68 mg, 0,5 mmol) disuelta en MeOH (1 mL), observándose un cambio de color inmediato a morado oscuro, la solución es límpida en ambos casos. La misma se filtra para eliminar cualquier traza de sólido presente en el medio y se deja evaporar lentamente. Al llegar casi a sequedad en ambos casos precipita un sólido cristalino negro, en cúmulos de prismas irregulares, con un rendimiento de 40 % en ambos casos. Se obtienen monocristales adecuados para difracción de rayos X de ambas síntesis.

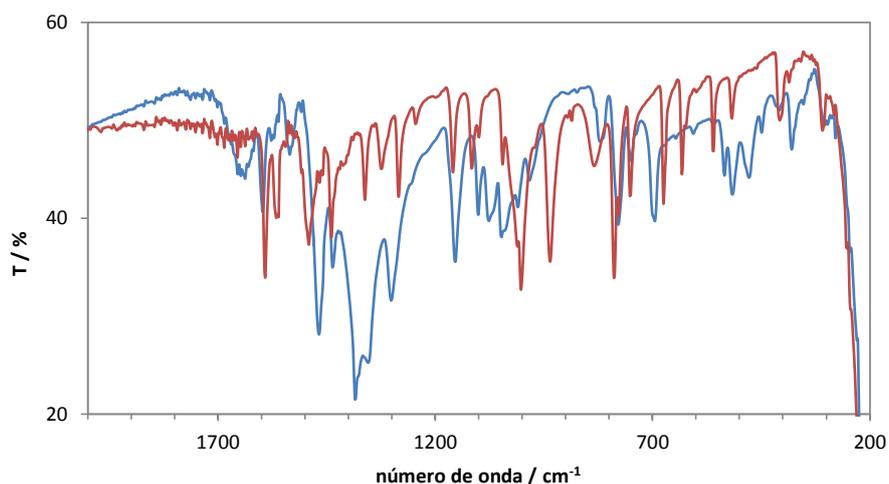
Caracterización estructural

Se muestran los resultados del análisis elemental de elementos livianos en la tabla 7.4.1 los cuales ajustan a la fórmula:  $[Fe^{II}Fe^{III}(H_2O)_2(mpko)_3(NO_3)]NO_3 \cdot H_2O \cdot CH_3OH$ .

	Experimental (%)	Calculado (%)
<b>N</b>	15,0	15,4
<b>C</b>	35,8	36,3
<b>H</b>	4,8	4,3

**Tabla 7.4. 1:** Análisis elemental de elementos livianos para el compuesto (14).

En la figura 7.4.1 se muestra comparativamente el espectro FTIR del compuesto (14) y el del ligando Hmpko. Se observa una banda débil a  $1597\text{ cm}^{-1}$  en el complejo, que se corresponde con la banda a  $1591\text{ cm}^{-1}$  del ligando libre, que puede asignarse a las vibraciones de *stretching* del enlace C-N del oximato,  $\nu(C-N)$ . A su vez, se observa otra banda débil a  $1300\text{ cm}^{-1}$  que puede asignarse al *stretching*  $\nu(N-O)$  del oximato [30]. El patrón de bandas entre  $1250$  y  $1500\text{ cm}^{-1}$  cambia completamente, señal de la coordinación. Se distinguen también dos bandas intensas a  $1350$  y  $1384\text{ cm}^{-1}$  solapadas, seguramente debidas a la presencia de nitrato coordinado y como contraión [31].



**Figura 7.4. 1:** Espectros FTIR para el compuesto (14) (azul) y Hmpko (rojo).

Se logra resolver la estructura en monocristales obtenidos en presencia de trizma y de 2-aminopropanol, lo que permite confirmar que el producto corresponde en los dos casos al mismo compuesto. Se muestra un esquema de la estructura en la figura 7.4.2 y del empaquetamiento en la 7.4.4. En las tablas 7.4.2 se muestran los datos cristalográficos, y en las tablas 7.4.3 y 7.4.4 distancias y ángulos de enlace seleccionados.

Datos cristalográficos		(14)
Formula		$C_{22}H_{37}Fe_2O_{13}N_8$
Peso fórmula		727,25
Sistema cristalino		Triclínico
Grupo espacial		P-1 (2)
a, b, c [Å]		10,6312(19); 11,160(2); 13,794(3)
$\alpha, \beta, \gamma$ [°]		70,48(1); 68,21(1); 84,56(1)
V [Å <sup>3</sup> ]		1431,51(673)
Z		2
D(calc) [g/cm <sup>3</sup> ]		1,68711
Recolección de datos		
Temperatura (K)		298
Radiación [Å]		0,71073

**Tabla 7.4.2:** Datos cristalográficos para el compuesto (14).

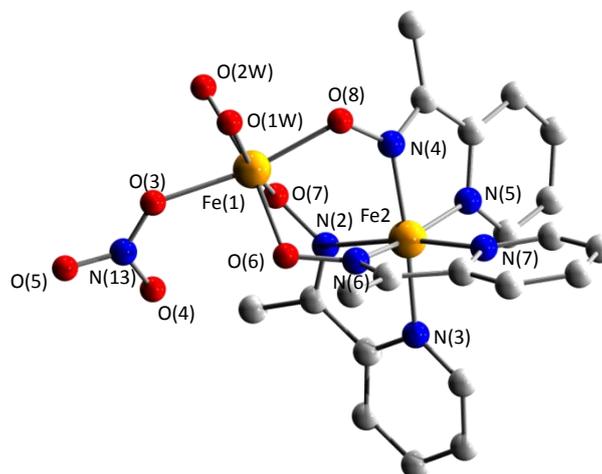


Figura 7.4. 2: Esquema de la estructura del catión  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mpko})_3(\text{NO}_3)]^+$ .

Distancias de enlace (Å)			
Fe(1)-O(8)	1,985(2)	Fe(2)-N(4)	1,919(3)
Fe(1)-O(6)	1,986(2)	Fe(2)-N(6)	1,919(5)
Fe(1)-O(7)	2,013(4)	Fe(2)-N(2)	1,932(3)
Fe(1)-O(3)	2,070(5)	Fe(2)-N(5)	1,994(5)
Fe(1)-O(2W)	2,084(2)	Fe(2)-N(3)	1,994(3)
Fe(1)-O(1W)	2,102(4)	Fe(2)-N(7)	2,004(3)
Distancia Metal...Metal (Å)			
Fe(1)-Fe(2)	3,4381(9)		

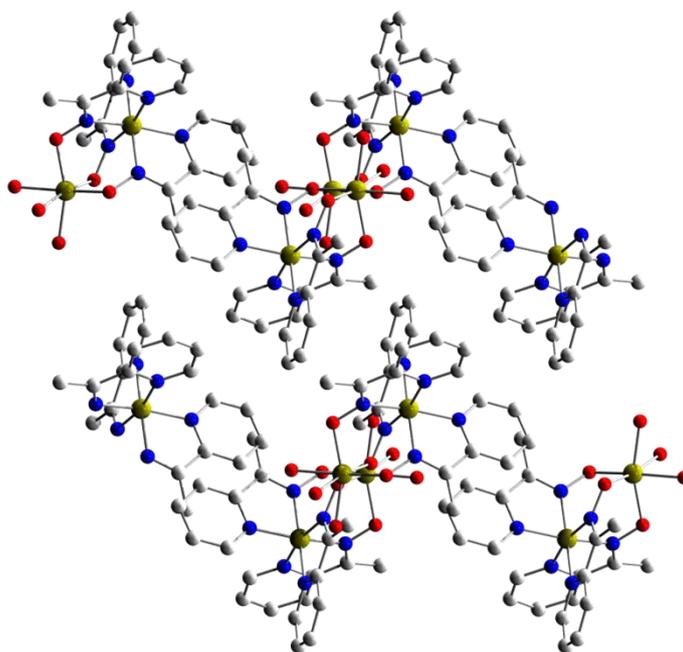
Tabla 7.4. 3: Distancias interatómicas seleccionadas para el compuesto (14).

Ángulos de enlace ( ° )					
O(8)-Fe(1)-O(6)	94,3 (1)	O(7)-Fe(1)-O(2W)	83,9 (1)	N(6)-Fe(2)-N(2)	90,4(2)
O(8)-Fe(1)-O(7)	92,5(1)	O(7)-Fe(1)-O(1W)	169,0(1)	N(6)-Fe(2)-N(5)	168,4(2)
O(8)-Fe(1)-O(3)	161,1 (2)	O(3)-Fe(1)-O(2W)	83,4(2)	N(6)-Fe(2)-N(3)	95,9(2)
O(8)-Fe(1)-O(2W)	94,4 (1)	O(3)-Fe(1)-O(1W)	79,1 (2)	N(6)-Fe(2)-N(7)	80,1 (2)
O(8)-Fe(1)-O(1W)	82,0 (1)	O(2W)-Fe(1)-O(1W)	87,0(1)	N(2)-Fe(2)-N(5)	97,0(2)
O(6)-Fe(1)-O(7)	94,3(1)	N(4)-Fe(2)-N(6)	90,9(2)	N(2)-Fe(2)-N(3)	79,6 (1)
O(6)-Fe(1)-O(3)	88,8(2)	N(4)-Fe(2)-N(2)	90,4(2)	N(2)-Fe(2)-N(7)	168,4(2)
O(6)-Fe(1)-O(2W)	171,1 (1)	N(4)-Fe(2)-N(5)	80,1(2)	N(5)-Fe(2)-N(3)	94,2(1)
O(6)-Fe(1)-O(1W)	95,7(1)	N(4)-Fe(2)-N(3)	167,9 (2)	N(5)-Fe(2)-N(7)	93,5(1)
O(7)-Fe(1)-O(3)	105,9(2)	N(4)-Fe(2)-N(7)	96,4 (2)	N(3)-Fe(2)-N(7)	94,5(1)

Tabla 7.4. 4: Ángulos de enlace seleccionados para el compuesto (14).

El compuesto (14) es una especie dinuclear, en la que los hierros se encuentran en entornos de coordinación octaédricos, bien diferentes uno del otro. Uno de ellos, coordinado exclusivamente por oxígenos, se une a un nitrato, dos aguas en *cis* y tres oxígenos de los oximatos mpko, que coordinan en disposición facial en una de las caras del octaedro. El otro hierro se encuentra coordinado exclusivamente por tres aniones mpko<sup>-</sup> que se unen a través del nitrógeno del anillo aromático y del nitrógeno del oximato, formando tres anillos quelato de 5 miembros. Los grupos oximato son quienes mantienen unidos a ambos hierros, actuando cada uno de ellos como puente, en un modo de coordinación 2.111 según la notación de Harris.

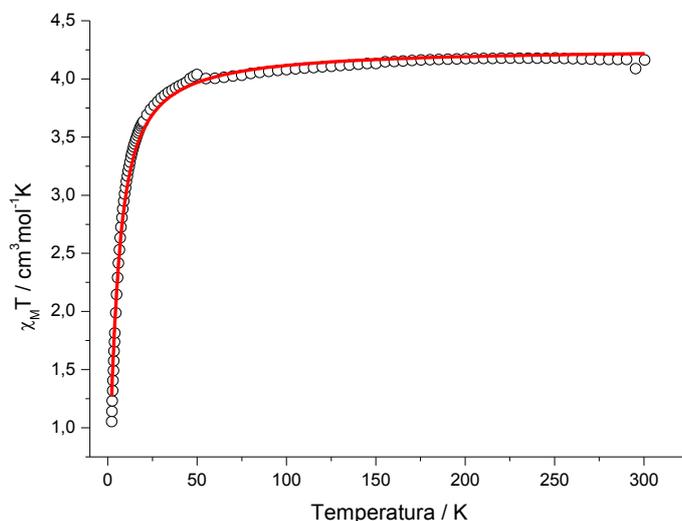
No se puede asignar *a priori* un estado de oxidación para cada hierro en base a los datos cristalográficos (ver apéndice II), pero considerando las especies presentes y realizando un balance de carga, se sabe que es un compuesto de valencia mixta. Al comparar las distancias de enlace para ambos hierros en el compuesto con las distancias Fe(III)-O, Fe(II)-O, Fe(III)-N y Fe(II)-N reportadas para otros compuestos de coordinación con ligandos similares (ver apéndice) se observa que en principio cualquiera de los dos hierros podría encontrarse en uno u otro estado de oxidación. Se puede pensar que el hierro coordinado por oxígenos se encuentra en estado de oxidación +3, mientras que el coordinado por nitrógenos se encontraría entonces en estado de oxidación +2, partiendo de la base de la mayor afinidad relativa del hierro(III) por ligandos oxígeno-donores. Los ligandos oximato podrían encontrarse entonces estabilizando el estado de oxidación más bajo.



**Figura 7.4. 3:** Empaquetamiento de los iones  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mpk})_3(\text{NO}_3)]^+$  en la dirección  $\alpha$ .

### Propiedades magnéticas

Se muestra en la figura 7.4.4 el gráfico correspondiente a la variación de  $\chi_M T$  con la temperatura. El valor medido a temperatura ambiente, cercano a  $4,2 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$  corresponde a dos centros Fe(III) no correlacionados. Este valor se mantiene prácticamente constante en un intervalo bastante amplio de temperaturas y finalmente desciende en forma marcada hasta alcanzar  $1,05 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$  a 2,2 K.



**Figura 7.4. 4:** Variación de  $\chi_M T$  vs. T para (14).

Este comportamiento es consistente con el esperado para un ión Fe(III) de alto espín en un entorno octaédrico. Esta observación apoya idea presentada en la caracterización estructural, asumiendo que el Fe(II) coordinado a tres aniones  $\text{mpko}^-$  se encuentra en una configuración de bajo espín. Por otra parte, el descenso a bajas temperaturas podría deberse a dos factores: la presencia de interacciones intermoleculares y/o a desdoblamiento a campo cero.

Se ajustan los valores experimentales de susceptibilidad magnética de acuerdo con la ecuación 2.5.7, modificada para incluir un término  $\theta$  que da cuenta de las interacciones intermoleculares.:

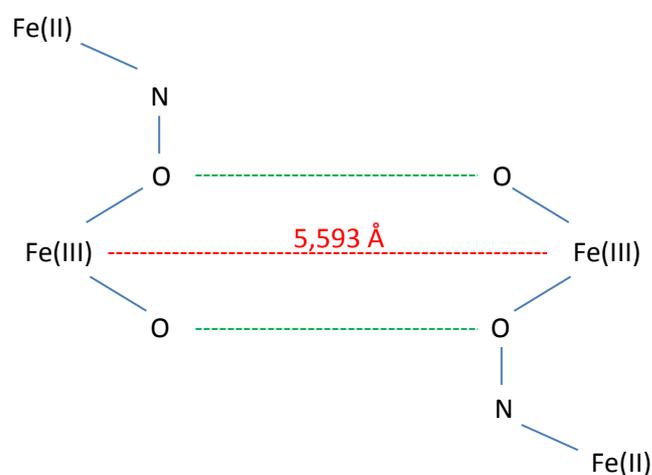
$$\langle \chi \rangle = \frac{Ng^2 \beta^2}{4k(T - \theta)} \frac{e^{-\frac{6D}{kT}}(25D - 5kT) + e^{\frac{4D}{kT}}(9D - 11kT) + e^{\frac{6D}{kT}}(19D + 16kT)}{3D + 1 + e^{-2D/kT} + e^{-6D/kT}}$$

El mejor ajuste se consigue con los parámetros mostrados en la tabla 7.4.5.

$g$	$D$	$\theta$	$R^2$
1,975(3)	-2,5(6)	-3,7(3)	4,17 x 10 <sup>-4</sup>

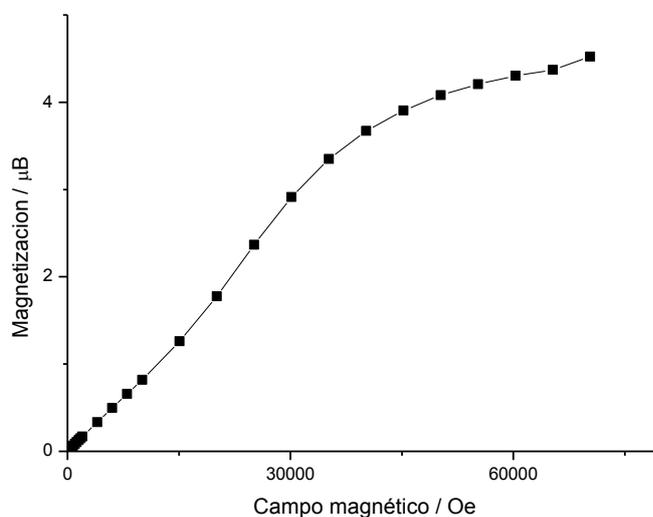
**Tabla 7.4. 5:** parámetros de ajuste para el compuesto (14).

En primer lugar es importante mencionar que el valor de  $D$  obtenido es muy alto para un ión Fe(III). Sin embargo, los valores de  $D$  y  $\theta$  están muy correlacionados de modo que se podrían considerar válidas otras soluciones con valores menores para  $D$  y mayores para  $\theta$ . En segundo lugar, la existencia de interacciones antiferromagnéticas entre las unidades dinucleares puede interpretarse a partir de la separación entre iones Fe(III) en la estructura cristalina. En la figura 7.4.5 se muestra un esquema de las vías de interacción posibles.



**Figura 7.4. 5:** Vías de interacción entre dímeros de (14). Se muestran en verde las interacciones mediante enlaces de hidrógeno, y en rojo la distancia entre dos Fe(III) de dímeros diferentes.

Con respecto a la curva de magnetización, que se muestra en la figura 7.4.6 para, una temperatura de 2 K, a campos bajos sube linealmente, luego aumenta más rápidamente y finalmente tiende a un valor cercano a 5. La inflexión en la curva cercana a 2,5 T refleja la presencia de las interacciones intermoleculares mencionadas anteriormente, que se hacen manifiestas a esta temperatura.



**Figura 7.4.6:** Variación de la magnetización con el campo magnético aplicado, a una temperatura de 2 K, para (14).

### 7.5- Consideraciones finales

La obtención del compuesto (12) significó toda una sorpresa, ya que no se esperaba que el ligando dpk se descompusiera parcialmente en el medio de reacción para dar lugar a un complejo con una cantidad tan variada de ligandos. Es por ello que se intentó realizar una síntesis análoga pero colocando en la mezcla reaccionante todos los ligandos presentes, y no solamente dpk, de forma de ver si en estas condiciones se obtiene el mismo compuesto. Los hechos muestran que en este caso se obtiene el compuesto (13), distinto a (12) pero relacionado estructuralmente.

Es razonable pensar que la descomposición parcial de la dpk se genera en el caso del compuesto (12) a causa de su coordinación al hierro. Una vez coordinada, esta se disocia para dar piridonato y picolinato, que quedarían directamente unidos al hierro. En el caso del compuesto (13) no se observa al piridonato coordinado, a pesar de haber colocado 2-hidroxipiridina como primer ligando, lo que da cuenta de que presenta menor afinidad por el hierro que la esperada. Este hecho sugiere que en un principio sería la dpk quien se coordina para luego escindirse como se mencionó oportunamente. La experiencia en síntesis de compuestos de hierro con picolinato (ver capítulos

anteriores) da cuenta de la gran afinidad de este ligando por el hierro, por lo que en el caso del compuesto (13) la presencia de un cantidad elevada de picolinato en el medio de reacción desde el comienzo, hace que este ocupe más posiciones de coordinación.

En ambos compuestos se observa la presencia de interacciones de naturaleza antiferromagnética dominantes. La topología de estos sistemas conduce a un estado fundamental  $S = 0$ .

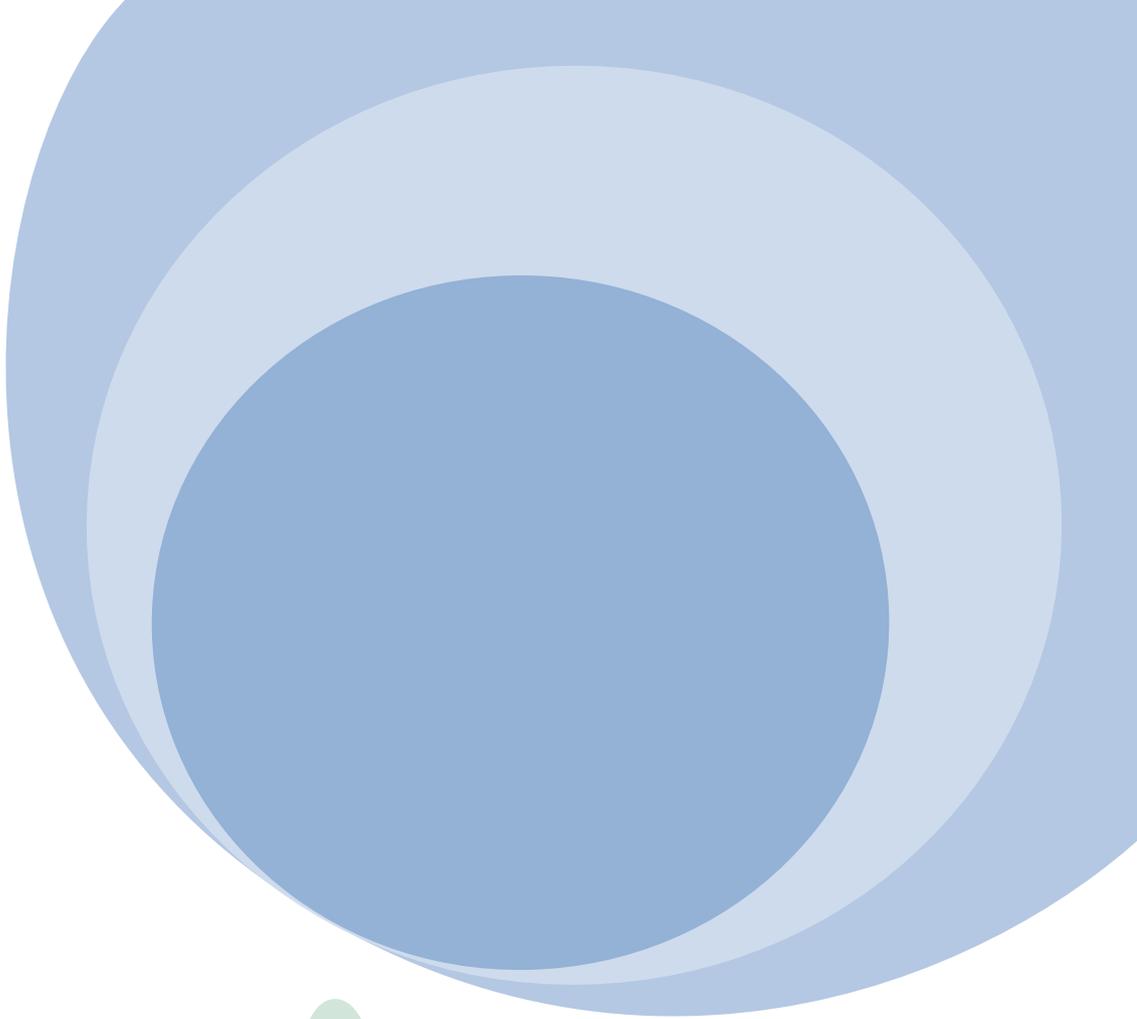
El compuesto (14) resultó ser un compuesto de valencia mixta. Si bien no se ha podido determinar inequívocamente el estado de oxidación de cada uno de los hierros, el análisis mediante balance de cargas y la caracterización magnética muestran que uno de ellos se encuentra en estado de oxidación +2, en una configuración de bajo espín y el otro en estado de oxidación +3 de alto espín.

*Referencias*

- [1] Z. E. Serna, M. G. Barandika, R. Cortés, M. K. Urriaga, G. E. Barberis y T. Rojo, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, p. 29, 2000.
- [2] G. S. Papaefstathiou, A. Escuer, M. Font-Bardí, S. P. Perlepes, X. Solans y R. Vicente, *Polyhedron*, vol. 21, p. 2027, 2002.
- [3] A. K. Boudalis, F. Dahan, A. Bousseksou, J. P. Tuchagues y S. P. Perlepes, *Dalton Trans.*, p. 3411, 2003.
- [4] G. S. Papaefstathiou, A. Escuer, R. Vicente, M. Font-Bardía, X. Solans y S. P. Perlepes, *Chem. Commun.*, p. 2414, 2001.
- [5] J. M. Seco, M. Quiró y M. J. González Garmendia, *Polyhedron*, vol. 19, p. 1005, 2000.
- [6] C. J. Milios, E. Kefalloniti, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, R. Vicente, N. Lalioti, A. Escuer y S. P. Perlepes, *Chem. Commun.*, p. 819, 2003.
- [7] R. A. Coxall, S. G. Harris, D. K. Henderson, S. Parsons, P. A. Tasker y R. E. P. Winpenny, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, p. 2349, 2000.
- [8] J. Woltz, B. L. Westcott, G. Grundwell, M. Zeller, A. D. Hunter y S. O. Sommerer, *Acta Crystallogr., Sect. E*, vol. 58, p. m609, 2002.
- [9] P. Cooper, F. Tuna, M. Shanmugam, L. Sorace, S. L. Heath, D. Collison, E. J. L. McInnes y R. E. P. Winpenny, *Inorganica Chimica Acta*, vol. 361, p. 3663, 2008.
- [10] C. J. Milios, T. C. Stamatatos y S. P. Perlepes, *Polyhedron*, vol. 25, p. 134, 2006.
- [11] C. P. Raptopoulou, Y. Sanakis, A. K. Boudalis y V. Psycharis, *Polyhedron*, vol. 24, p. 711, 2005.
- [12] I. A. Gass, C. J. Milios, A. Collins, F. J. White, L. Budd, S. Parsons, M. Murrie, S. P. Perlepes y E. K. Brechin, *Dalton Trans.*, p. 2043, 2008.
- [13] A. J. Stemmler, J. W. Kampf y V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.*, vol. 34, p. 2271, 1995.
- [14] M. Alexiou, C. Dendrinou-Samara, C. P. Raptopoulou, A. Terzis y D. P. Kessissoglou, *Inorg. Chem.*, vol. 41, p. 4732, 2002.
- [15] M. Alexiou, E. Katsoulakou, C. Dendrinou-Samara, C. P. Raptopoulou, V. Psycharis, E. Manessi-Zoupa, S. P. Perlepes y D. P. Kessissoglou, *Eur. J. Inorg. Chem.*, p. 1964, 2005.
- [16] T. Afrati, C. Dendrinou-Samara, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, V. Tangoulis y D. P.

- Kessissoglou, *Angew. Chem., Int. Ed.*, vol. 41, p. 2148, 2002.
- [17] C. Dendrinou-Samara, C. M. Zaleski, A. Evagorou, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro y D. P. Kessissoglou, *Chem. Commun.*, p. 2668, 2003.
- [18] M. Alexiou, C. M. Zaleski, C. Dendrinou-Samara, J. Kampf, D. P. Kessissoglou y V. L. Pecoraro, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 629, p. 2348, 2003.
- [19] C. J. Milios, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, R. Vicente, A. Escuer y S. P. Perlepes, *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 6, p. 1056, 2003.
- [20] M. Alexiou, C. Dendrinou-Samara, A. Karagianni, S. Biswas, C. M. Zaleski, J. Kampf, D. Yoder, J. E. Penner-Hahn, V. L. Pecoraro y D. P. Kessissoglou, *Inorg. Chem.*, vol. 42, p. 2185, 2003.
- [21] C. J. Milios, P. Kyritsis, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, R. Vicente, A. Escuer y S. P. J. Perlepes, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, p. 501, 2005.
- [22] G. Psomas, C. Dendrinou-Samara, M. Alexiou, A. Tsohos, C. P. Raptopoulou, A. Terzis y D. P. Kessissoglou, *Inorg. Chem.*, vol. 37, p. 6556, 1998.
- [23] M. Alexiou, I. Tsivikas, C. Dendrinou-Samara, A. A. Pantazaki, P. Trikalitis, N. Lalioti, D. A. Kyriakidis y D. P. Kessissoglou, *J. Inorg. Biochem.*, vol. 93, p. 256, 2003.
- [24] M. Alexiou, C. Dendrinou-Samara, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, V. Tangoulis y D. P. Kessissoglou, *Eur. J. Inorg. Chem.*, p. 3822, 2004.
- [25] T. C. Stamatatos, S. Dionyssopoulou, G. Efthymiou, P. Kyritsis, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, R. Vicente, A. Escuer y S. P. Perlepes, *Inorg. Chem.*, vol. 44, p. 3374, 2005.
- [26] E. O. Schlemper, J. Stunkel y C. Patterson, *Acta Cryst.* 1990, vol. C46, p. 1226, 1990.
- [27] M. A. S. Goher y F. A. Mautner, *Polyhedron*, vol. 18, p. 3425, 1999.
- [28] S. O. Sommerer, B. L. Westcott, A. J. Jircitano y K. A. Abboud, *Inorg. Chim. Acta*, vol. 238, p. 149, 1995.
- [29] T. C. Stamatatos, A. K. Boudalis, Y. Sanakis y C. P. Raptopoulou, *Inorg. Chem.*, vol. 45, p. 7372, 2006.
- [30] C. Gkioni, A. K. Boudalis, Y. Sanakis, V. Psycharis y C. P. Raptopoulou, *Polyhedron*, vol. 28, p. 3221, 2009.
- [31] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5<sup>o</sup> ed., Nueva York, E.E.U.U.: Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, Inc., 1997.





# Parte 2

---

## RENIO

*"Aquel que forje de oro del Rhin el anillo  
que le otorgará una fuerza inmensa  
podrá ganar para sí la riqueza del mundo"*

Una doncella del Rhin al enano Alberich, portador del anillo  
"El Anillo de los Nibelungos", Richard Wagner

# CAPÍTULO VIII

## La química del renio

---

### 8.1- Introducción

El renio debe su nombre al río alemán Rin (en latín Rhenus) y es un elemento metálico de color blanco plateado. De número atómico 75, se ubica en la tercera serie de transición *d*, en el grupo 7 del sistema periódico debajo del manganeso y el tecnecio. Su configuración electrónica es  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^56s^2$ .

Fue el último elemento no radiactivo en ser descubierto. Dmitry Ivánovich Mendeléyev predijo su existencia en el año 1871, y lo llamó dvi-manganeso. En 1925 Walter Karl Noddack, Ida Eva Tacke-Noddack y Otto Berg descubren a este elemento en muestras de gadolinita y molibdenita mediante espectroscopía de rayos X [1]. El primer gramo de renio fue obtenido por los mencionados investigadores, procesando 600 kilos de molibdenita pura (58 % Mo, 40 % S, 2 ppm de renio). Obtuvieron primero un concentrado con un contenido de 1 % de renio y posteriormente éste fue sometido a un proceso de sublimación para obtener  $\text{Re}_2\text{O}_7$ , con la posterior reducción del óxido a 1000 °C en atmósfera de hidrógeno, para obtener finalmente renio metálico. La cantidad obtenida alcanzó para estudiar sus propiedades [2].

El renio no se encuentra en la naturaleza en estado elemental, y no se ha encontrado ninguna mena de este elemento. Ocupa el lugar 79 en abundancia en la corteza terrestre, con una concentración extremadamente baja (0,0007 ppb,  $7 \times 10^{-8}$  %). Se lo ha identificado en menas de gadolinita, molibdenita, tantalita, wolframita y columbita, siendo mayor su concentración en las dos primeras [1].

Para su producción, este metal se extrae de molibdenita (sulfuro de molibdeno) en el proceso de tostado, donde el renio presente se oxida a  $\text{Re}_2\text{O}_7$  y escapa con el polvo liberado en el proceso. Luego es transformado a  $(\text{NH}_4)\text{ReO}_4$  y finalmente es reducido por hidrógeno gaseoso a temperaturas elevadas. Si bien hubo alguna producción luego de su descubrimiento, este proceso se vuelve rentable en la década de 1950 [1]. Se estima que la producción mundial de renio se encuentra hoy alrededor de las 5 toneladas, y las reservas mundiales de este metal se calculan alrededor de 3500 toneladas. Se encuentra principalmente en menas de EE.UU., Rusia y Chile, siendo este último el líder mundial, con casi el 50 % de la producción y el 52 % de las reservas. Es un metal de alto costo, cotizándose en 2009 en un promedio de USD 3300 por kilogramo [3].

Debido a su escasa abundancia, se lo suele utilizar en pequeña escala. Se utiliza principalmente en la fabricación de catalizadores Pt/Re para la producción de derivados del petróleo sin plomo y de alto octanaje, y de catalizadores para la industria química, especialmente relacionados con procesos de adición de hidrógeno. EE.UU. consume aproximadamente el 55 % de la producción mundial de renio, destinándose el 90 % para la fabricación de catalizadores para la industria de refinación de petróleo y petroquímica. Japón y Europa consumen el 50 % de sus respectivas producciones o importaciones para utilizarlo como catalizador en la industria química [3].

El renio es particularmente valorado pues a diferencia de otros catalizadores, no se inactiva con trazas de azufre y fósforo. También se lo utiliza en la fabricación de aleaciones que resisten altas temperaturas para componentes de motores de aviones jet, filamentos para espectrometría de masas, resistencias de hornos, filamentos de lámparas y termocuplas que pueden medir temperaturas encima de los 2000 °C. Algunas de estas aleaciones resultan superconductoras a 10 K [1].

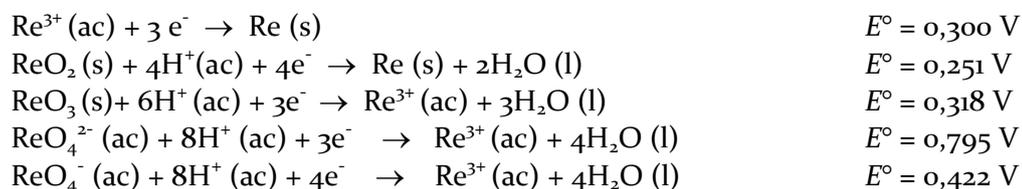
El renio presenta dos isótopos estables y su proporción relativa en la superficie terrestre es constante:  $^{185}\text{Re}$  37,40 % y  $^{187}\text{Re}$  62,60 %. Es un metal muy duro y a excepción del wolframio, es el metal de mayor punto de fusión, con un temperatura de 3180 °C. Esto, junto con su elevado punto de ebullición, de 5650 °C, le confiere buenas propiedades como metal refractario. En estado sólido presenta estructura de tipo hexagonal compacta. Es además uno de los elementos más densos, siendo superado solamente por el platino, el iridio y el osmio. Al calentarlo y volverlo a enfriar, resulta ser dúctil, por lo que se lo puede trabajar. Generalmente se produce y comercializa como polvo gris. El calentamiento de éste en presencia de hidrógeno permite fabricar objetos de renio puro, aunque existe muy poca demanda de los mismos. Se muestra en la tabla 8.1.1 un resumen de las principales propiedades fisicoquímicas del renio.

Propiedades del Re	
Número atómico	75
Isótopos naturales conocidos	2
Peso atómico	186,207(1)
Configuración electrónica	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^56s^2$
Electronegatividad (Pauling)	1,9
Radio metálico (pm, dodecaordinado)	137
Radio iónico (pm, hexacoordinado)	VII 53
	VI 55
	V 58
	IV 63
Punto de fusión (°C)	3180
Punto de ebullición (°C)	5650
$\Delta H_{\text{fusión}}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	34(4)
$\Delta H_{\text{vaporización}}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	704
$\Delta H_f$ (kJ mol <sup>-1</sup> , gas monoatómico,)	779(8)
Densidad (g cm <sup>-3</sup> , 25 °C)	21,0
Resistividad eléctrica (20 °C, $\mu\text{ohm cm}$ )	19,3

Tabla 8.1. 1: Propiedades fisicoquímicas del renio.

El renio, en cualquiera de sus estados de oxidación, es muy similar en cuanto a su reactividad al tecnecio, y ambos son mucho menos reactivos que el manganeso, cabeza de grupo. En estado sólido resiste la oxidación y sólo se empaña lentamente al ser expuesto a aire húmedo. Sin embargo, en forma de polvo resulta mucho más reactivo. Al calentarlo en presencia de oxígeno arde para dar el heptaóxido volátil  $\text{Re}_2\text{O}_7$  y con flúor da  $\text{ReF}_6$  y  $\text{ReF}_7$ . Se puede producir el  $\text{ReS}_2$  por reacción directa. El metal es insoluble en los ácidos fluorhídrico y clorhídrico, pero se disuelve rápidamente en ácidos oxidantes como nítrico y sulfúrico concentrado, así como en agua bromada, donde se forma el ácido perrénico  $\text{HReO}_4$  [1].

El renio presenta una química catiónica relativamente escasa. Se han reportado compuestos de renio en estados de oxidación que van de I a VII. En estado de oxidación II forma relativamente pocos compuestos, en comparación con sus estados de oxidación más comunes (los más estables, III y V). En la química del  $\text{Re(III)}$  es común la formación de clusters que presentan enlace metal-metal, lo que se observa también para el  $\text{Re(IV)}$ . El ión  $\text{Re}_2\text{X}_9^-$  presenta un enlace Re-Re de 2,71 Å y en el compuesto  $\text{La}_4\text{Re}_6\text{O}_{19}$ , donde el número de oxidación promedio es de +4,33, existen grupos  $\text{Re(O)}_2\text{Re}$  con una distancia Re-Re de 2,42 Å [4]. En los estados IV y V exhibe una amplia química y para el  $\text{Re(VII)}$ , el perrenato muestra propiedades oxidantes leves. Se indican a continuación los potenciales de reducción para algunas cuplas en disolución ácida a 25 °C [1,4]:



## 8.2- Compuestos binarios de renio

### Óxidos

En la tabla 8.2.1 se muestran los óxidos conocidos de renio.

Óxido	Color
<b>ReO</b>	
<b>Re<sub>2</sub>O</b>	
<b>Re<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O</b>	negro
<b>ReO<sub>2</sub></b>	café
<b>Re<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	azul
<b>ReO<sub>3</sub></b>	rojo
<b>Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>	amarillo

Tabla 8.2. 1: Óxidos de renio.

El heptaóxido, que se obtiene quemando el metal, es volátil y delicuescente. Su estructura consiste en una serie infinita de tetraedros  $\text{ReO}_4$  y octaedros  $\text{ReO}_6$  alternados que comparten algunos vértices. Al evaporar disoluciones acuosas de  $\text{Re}_2\text{O}_7$  sobre pentóxido de fósforo se obtienen cristales ligeramente amarillos de ácido perrénico, que son en realidad  $\text{Re}_2\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})_2$ , binuclear con una estructura similar a la del óxido ( $\text{O}_3\text{Re}-\text{O}-\text{ReO}_3(\text{H}_2\text{O})_2$ ) en la que el enlace  $\text{Re}-\text{O}-\text{Re}$  es esencialmente lineal.

Los óxidos hidratados inferiores formulados como  $\text{ReO}\cdot\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Re}_2\text{O}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  se obtienen por reducción con Zn de disoluciones débilmente ácidas de  $\text{ReO}_4^-$ . Los óxidos inferiores anhidros se pueden obtener por descomposición térmica del  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  o calentando  $\text{Re}_2\text{O}_7$  junto con Re metálico de 200 a 300 °C. El dióxido hidratado  $\text{ReO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  puede prepararse por adición de una base a disoluciones de Re(IV), como por ejemplo de  $\text{ReCl}_6^{2-}$  o también por reducción electrolítica del  $\text{ReO}_4^-$  con electrodos de platino. La reducción por borohidruro de sodio da una mezcla de óxidos hidratados,  $\text{ReO}_2$  y  $\text{Re}_2\text{O}_3$ . Se ha preparado  $\text{Re}_2\text{O}_5$  por reducción electrolítica de perrenato en medio ácido sulfúrico, el cual descompone por encima de 200 °C.

El  $\text{ReO}_2$  presenta una estructura de rutilo distorsionada, típica del  $\text{MoO}_2$ , y es posible que en ella existan interacciones  $\text{Re}-\text{Re}$ . El óxido de Re(VI),  $\text{ReO}_3$ , presenta una estructura que se observa también en el  $\text{CrO}_3$  y  $\text{WO}_3$  que está estrechamente relacionada con la estructura de la perovskita [4].

### **Sulfuros**

Se conocen los sulfuros  $\text{ReS}_2$ ,  $\text{ReS}_3$  y  $\text{Re}_2\text{S}_7$ . El heptasulfuro, de color negro, se obtiene por saturación con sulfuro de hidrógeno de una disolución de  $\text{ReO}_4^-$  en ácido clorhídrico de 2 a 6 molar. La precipitación es sensible a las condiciones en que se efectúa y es a menudo incompleta. El tratamiento de disoluciones neutras de los oxoaniones con tioacetamida o tiosulfato de sodio seguida de acidificación origina un mejor rendimiento. El  $\text{ReS}_3$  se obtiene por reducción del  $\text{Re}_2\text{S}_7$  con hidrógeno. El disulfuro se obtiene calentando el heptasulfuro con azufre a vacío y es generalmente no estequiométrico.

Los sulfuros de renio son catalizadores efectivos para la hidrogenación de sustancias orgánicas y tienen la ventaja de que no se envenenan con compuestos azufrados como los catalizadores heterogéneos de platino metálico. Entre las reducciones inorgánicas que catalizan se encuentra la de  $\text{NO}$  a  $\text{N}_2$  a 100 °C [4].

### **Halogenuros**

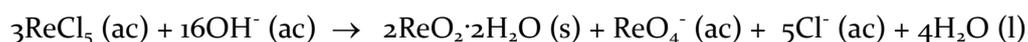
Se muestran los halogenuros de renio conocidos en la tabla 8.2.2. El heptafluoruro se parece al heptahalogenuro  $\text{IF}_7$  y se obtiene por fluoración del renio a 400 °C a presión. A 120 °C y 1 atm se obtiene  $\text{ReF}_6$ , octaédrico. Éste presenta un bajo momento magnético causado por el fuerte acoplamiento espín-órbita de su electrón desapareado. Su hidrólisis parcial da el  $\text{ReOF}_4$  de color azul y la hidrólisis completa  $\text{ReO}_2$

hidratado,  $\text{HReO}_4$  y  $\text{HF}$ . La interacción de  $\text{ReF}_6$  con  $\text{H}_2$  en  $\text{HF}$  líquido a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  da  $\text{ReF}_5$  y la reducción con  $\text{Re}$  a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  da  $\text{ReF}_4$ .

Halogenuros de renio				
	<b>ReF<sub>4</sub></b>	<b>ReF<sub>5</sub></b>	<b>ReF<sub>6</sub></b>	<b>ReF<sub>7</sub></b>
	<i>azul, sublima <math>T &gt; 300\text{ }^\circ\text{C}</math></i>	<i>amarillo, p. f. <math>48\text{ }^\circ\text{C}</math></i>	<i>amarillo, p. f. <math>18,7\text{ }^\circ\text{C}</math></i>	<i>amarillo</i>
<b>Re<sub>3</sub>Cl<sub>9</sub></b>	<b>ReCl<sub>4</sub></b>	<b>ReCl<sub>5</sub></b>		
<i>rojo oscuro</i>	<i>negro</i>	<i>rojo oscuro, p. f. <math>261\text{ }^\circ\text{C}</math></i>		
<b>Re<sub>3</sub>Br<sub>9</sub></b>	<b>ReBr<sub>4</sub></b>	<b>ReBr<sub>5</sub></b>		
<i>café rojizo</i>	<i>rojo oscuro</i>	<i>café oscuro</i>		
<b>ReI<sub>2</sub></b>	<b>Re<sub>3</sub>I<sub>9</sub></b>	<b>ReI<sub>4</sub></b>		
<i>negro</i>	<i>negro</i>	<i>negro</i>		

Tabla 8.2. 2: Halogenuros conocidos de renio.

El pentacloruro de renio es el halogenuro más importante y constituye una materia prima corriente en la síntesis de compuestos de renio. Se obtiene por cloración de  $\text{Re}$  a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  como un vapor rojo pardo oscuro que se condensa para formar un sólido rojo oscuro. Se hidroliza rápidamente en presencia de agua o de una base, de acuerdo a



El pentacloruro es reducido por muchos ligandos y disolventes como el éter dietílico y el acetonitrilo, formando a menudo complejos de  $\text{Re}(\text{IV})$ ; descompone térmicamente en  $\text{Re}_3\text{Cl}_9$ . El  $\text{ReCl}_5$  sólido presenta un empaquetamiento de octaedros  $\text{ReCl}_6$  que comparten una arista. Las propiedades magnéticas implican interacciones de acoplamiento magnético, aunque la distancia entre los átomos metálicos es demasiado grande para enlaces  $\text{Re-Re}$  ( $3,74\text{ \AA}$ ).

El tetracloruro de renio(IV) presenta una estructura que consiste en cadenas en zigzag de unidades de  $\text{Re}_2\text{Cl}_9$ , donde un átomo de cloro terminal es compartido por dos octaedros unidos. La distancia  $\text{Re-Re}$  de  $2,73\text{ \AA}$  es representativa de un enlace.

El cloruro de trirrenio(III),  $\text{Re}_3\text{Cl}_9$ , es un trímero. Se obtiene por descomposición térmica del  $\text{Re}_2\text{Cl}_{10}$  como un sólido cristalino no volátil, de color malva oscuro. Aunque no son isomorfos, el bromuro y el yoduro tienen también unidades  $\text{Re}_3\text{X}_9$ . Las unidades  $\text{Re}_3\text{Cl}_9$  se encuentran unidas entre sí por puentes  $\text{Cl}$ . El compuesto presenta a los 3 átomos de  $\text{Re}$  formando un triángulo en el que los enlaces  $\text{Re-Re}$  presentan un orden de enlace de 2, con una distancia de enlace de  $2,48\text{ \AA}$ . Las unidades  $\text{Re}_3$  son estables y pueden mantenerse como vapores a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ .

La bromación de renio a 600 °C produce el pentabromuro, que se descompone fácilmente para dar  $\text{Re}_3\text{Br}_9$ , cuando se calienta. El tetrabromuro y el tetraioduro pueden prepararse por evaporación cuidadosa de disoluciones de  $\text{HReO}_4$  en exceso de  $\text{HBr}$  o  $\text{HI}$ . El último es inestable y al calentarlo a 350 °C en un tubo sellado produce  $\text{ReI}_3$ . A 110 °C en nitrógeno se obtiene  $\text{ReI}_2$ , diamagnético y polimérico, con enlaces Re-Re.

El renio, en sus estados de oxidación más elevados, del IV al VII, forma iones complejos con los iones halogenuro, ya que como es usual, estos actúan como bases de Lewis. De esta manera, el  $\text{ReF}_6$  reacciona con  $\text{HF}$  acuoso para dar el ión  $[\text{ReOF}_5]^-$  y con  $\text{KI}$  en  $\text{SO}_2$  líquido se reduce para dar  $\text{KRe}^{\text{V}}\text{F}_6$ . El fluoroanión de renio(IV),  $\text{ReF}_6^{2-}$ , es estable en disolución acuosa, pero para los demás estados de oxidación los fluoroaniones se hidrolizan.

Se forma  $\text{ReCl}_6^-$  como  $[\text{PCl}_4][\text{ReCl}_6]$  al hacer reaccionar renio metálico con  $\text{PCl}_5$  a 500 °C, pero sin dudas el más importante de los iones conteniendo haluros es el hexaclororrenato(IV),  $\text{ReCl}_6^{2-}$ , que se obtiene por reducción del ión  $\text{ReO}_4^-$  por distintos reductores en disolución de ácido clorhídrico concentrado. De sus sales, resultan insolubles en agua las que tienen cationes grandes como por ejemplo tetrabutilamonio o tetrafenilfosfonio [4].

### 8.3- Renio(IV)

Los complejos de Re(IV) resultan relativamente escasos, si se comparan con los del metal en estado de oxidación(III) o (V), debido entre otras cosas a la tendencia que muestra el Re(IV) a hidrolizarse en disoluciones acuosas, así como la facilidad que presenta por oxidarse y reducirse. Este hecho ha sido observado en los compuestos hexahalorrenato(IV)  $[\text{ReX}_6]^{2-}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ), los que en agua forman rápidamente  $\text{ReO}_2$  [4].

Las constantes de formación ( $K_6$ ) del hexacloro- y hexabromorrenato(IV) son  $2,20 \times 10^6$  y  $1,8 \times 10^5$  (15 °C, en  $\text{HClO}_4$  3 M) respectivamente, lo que indica una mayor estabilidad para el complejo con cloro. Las velocidades de intercambio isotópico de los haluros a 60 °C son muy bajas, teniendo un valor de  $1,29 \times 10^{-4}$  para el hexaclororrenato(IV) y  $81,6 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1}\text{h}^{-1}$  para el hexabromorrenato(IV). Esta mayor estabilidad termodinámica y cinética relativa, para el complejo con cloro se origina en una mayor energía de enlace Re-X en el enlace, para  $\text{X} = \text{Cl}$  [5].

Por otra parte, este es un estado de oxidación intermedio con posibilidad tanto de ser oxidado como reducido. Los potenciales de reducción estándar para estos procesos son:

$$E^\circ (\text{ReO}_4^- / \text{ReO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0,49 \text{ V}$$

$$E^\circ (\text{ReO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{Re}) = 0,29 \text{ V}$$

Esto da cuenta de la facilidad que presenta el Re(IV) de ser oxidado y/o reducido bajo condiciones redox leves. Comúnmente el  $\text{ReO}_4^-$  es un subproducto no deseable en la síntesis de compuestos de coordinación de Re(IV), por lo que usualmente las síntesis tienden a realizarse en atmósfera inerte, de forma de evitar su formación.

Por otra parte, los compuestos de Re(IV) pueden ser fácilmente reducidos, como se ha reportado para los compuestos  $[\text{ReX}_4(\text{bpym})]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $\text{bpym} = 2,2'$ -bipirimidina). Esta reducción es reversible y ocurre a un potencial de 0,19 V en acetonitrilo. Estos compuestos de Re(IV) también pueden ser oxidados a Re(V) pero de forma no reversible [5].

La mayoría de los compuestos de coordinación de Re(IV) son especies halogenadas hexacoordinadas, del tipo  $[\text{ReX}_6]^{2-}$ ,  $[\text{ReX}_5\text{L}]^-$ ,  $[\text{ReX}_4\text{L}_2]$ , and  $[\text{ReX}_4(\text{L}')]$ , donde L y L' son ligandos neutros monodentados y bidentados respectivamente. Pero existen excepciones, como es el caso del anión heptacianorrenato  $[\text{Re}(\text{CN})_7]^{3-}$  en el que el ión metálico se encuentra heptacoordinado.

Los compuestos mononucleares de Re(IV) pueden prepararse por diversas rutas sintéticas, muchas de las cuales incluyen procesos redox. Ejemplos de ello son la reducción de compuestos de Re(VII) o Re(V), o la oxidación de complejos de Re en estados de oxidación bajos. Es así que muchas veces los compuestos de Re(IV) se obtienen como subproductos no esperados en reacciones de compuestos de Re(III) o Re(V). Algunos ejemplos son la reacción de  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})(\text{PPh}_3)_2]$  con acetilacetona, que produce  $[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{acac})_2]$  y el tratamiento de la especie dinuclear  $[\text{Re}^{\text{II}}_2\text{Cl}_4(\text{PEt}_3)_4]$  con hidrógeno gaseoso en diclorometano, para dar una mezcla de compuestos conteniendo *trans*- $[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_4(\text{PEt}_3)_2]$  y  $[\text{PEt}_4][\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_5(\text{PEt}_3)]$ . De manera similar el *cis*- $[\text{Re}^{\text{IV}}(\text{NCS})_4(\text{Ph}_3\text{P})(\text{Ph}_3\text{PO})]$  se forma durante la reacción de  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{Ph}_3\text{P})_2]$  y  $\text{Me}_3\text{SiNCS}$ , así como  $[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_4(\text{dppom-}P,O)]$  ( $\text{dppom-}P,O = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(=\text{O})\text{Ph}_2$ ) y  $[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_4(\text{OPPh}_3)_2]$  se obtienen de forma similar a partir del precursor de Re(V). La reacción de  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{NCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  con  $\text{Me}_3\text{SiNCS}$  produce *trans*- $[\text{Re}^{\text{IV}}(\text{OH})(\text{NCS})_3(\text{Ph}_3\text{P})_2] \cdot \text{MeOH}$  [5].

### Hexahalorrenatos

Desde el punto de vista estructural, los aniones  $[\text{ReX}_6]^{2-}$  presentan al centro de Re(IV) rodeado por seis aniones haluro en un entorno octaédrico regular o levemente distorsionado. Las distancias de enlace Re-X siguen la tendencia esperada, como se puede ver en la tabla 8.3.1 [5].

Ligando	Distancia Re-X (Å)
F	1,953
Cl	2,353
Br	2,502
I	2,721

Tabla 8.3. 1: Distancias de enlace promedio en los aniones  $[\text{ReX}_6]^{2-}$ .

El  $[\text{ReCl}_6]^{2-}$  es el compuesto de coordinación más común de Re(IV). El método de síntesis más utilizado para la preparación de éste es mediante la reducción de  $[\text{ReO}_4]^-$  con  $\text{H}_3\text{PO}_2$  en HCl [6-7]. Se han aislado diferentes sales de este anión, de las cuales se conoce la estructura. Entre ellas se incluyen:

- sales de cationes inorgánicos sencillos como  $\text{K}_2[\text{ReCl}_6]$  [6-7],  $\text{Cs}_2[\text{ReCl}_6]$  [8],  $(\text{NH}_4)_2[\text{ReCl}_6]$  [9-10],  $\text{Se}_4[\text{ReCl}_6]$  [11],  $\text{Ag}_2[\text{ReCl}_6]$  [12].
- sales de cationes orgánicos voluminosos  $(\text{NR}_4)_2[\text{ReCl}_6]$  (R = Me, Et) [13-14],  $(\text{PPh}_4)_2[\text{ReCl}_6] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  [15],  $(\text{MePPh}_3)_2[\text{ReCl}_6]$  [16],  $(\text{PPN})_2[\text{ReCl}_6]$  (PPN = trifenilfosfiminio [17],  $(\text{DTF})_2[\text{ReCl}_6] \cdot \text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (DTF = ditiobisformamidio) [18],  $\alpha$ - $(\text{BEDT-TTF})_4[\text{ReCl}_6] \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$  (BEDT-TTF = bis(etilenditio)tetratiofulvaleno) [19],  $(p\text{-rad})_2[\text{ReCl}_6]$  and  $(m\text{-rad})_2[\text{ReCl}_6]$  ( $p/m\text{-rad}$  = 2-(4/3-N-metilpiridinio)-4,4,5,5-tetrametil-4,5-dihidro-1H-imidazol-1-oxil-3-N-oxido) [20].
- sales con bases protonadas como cationes,  $(\text{HB})_2[\text{ReCl}_6]$  (B = p-toluidina, piridina, quinolina, 2,2'-bipiridina, 18-corona-6) [21-24],  $(\text{H}_4\text{cyclam})[\text{ReCl}_6] \cdot \text{Cl}_2 \cdot 4\text{dmsO}$  [25],  $(\text{H}_4\text{biim})[\text{ReCl}_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_2\text{biim}$  = 2,2'-biimidazol) [26].
- sales con cationes complejos,  $[\text{Os}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{NH}_3)_5][\text{ReCl}_6]$  [27],  $[\text{M}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{NH}_3)_5]_2[\text{ReCl}_6] \cdot \text{Cl}_2$  (M = Ru, Ir) [28-29],  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{R}_5)_2]_2[\text{ReCl}_6]$  (R = H, Me),  $[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_4]_2[\text{ReCl}_6] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  [10], y  $[\text{cis-Re}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{CO})_2]_2[\text{ReCl}_6]$  [30].

El  $[\text{ReBr}_6]^{2-}$  también puede prepararse por reducción con  $\text{H}_3\text{PO}_2$  [31]. A diferencia de lo que ocurre con el hexaclororrenato(IV), son muchas menos las estructuras reportadas para este anión, limitándose a  $\text{M}_2[\text{ReBr}_6]$  (M = K, Rb, Cs,  $\text{NH}_4$ ,  $\text{PPh}_4$ ) [8, 32-35],  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]_2[\text{ReBr}_6]$  [36],  $[\text{Rh}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{NH}_3)_5][\text{ReBr}_6]$  [37], y  $(\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_4)_4[\text{Re}^{\text{V}}\text{Br}_4\text{O}(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{ReBr}_6] \cdot \text{Br}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [38].

Se han preparado también diferentes sales de  $[\text{ReI}_6]^{2-}$  por reducción directa de perrenato o ácido perrénico con HI concentrado [39-40]. Solamente se han reportado las estructuras de dos compuestos con este anión:  $\text{K}_2[\text{ReI}_6]$  y  $(\text{NH}_4)_2[\text{ReI}_6]$  [41].

El equivalente con flúor, el anión hexafluororrenato,  $[\text{ReF}_6]^{2-}$  ha sido bastante poco estudiado. Las sales  $\text{M}_2[\text{ReF}_6]$ , con M = Na, K,  $\text{NH}_4$ , Rb, Cs se han logrado preparar por reacción al estado sólido de una mezcla  $\text{M}_2[\text{ReI}_6] : \text{MHF}_2$  [42]. La única estructura reportada para este ión es la de la sal de potasio [43].

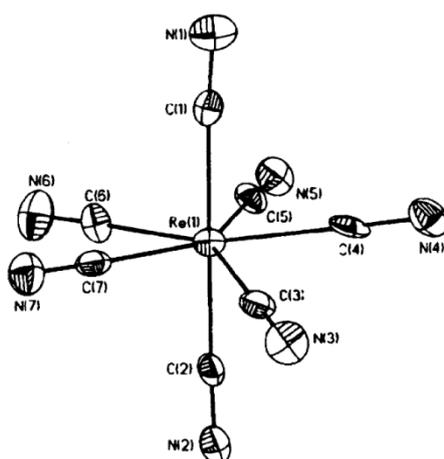
### Otros compuestos mononucleares de renio(IV)

Recientemente se ha comenzado a utilizar los aniones  $[\text{ReX}_6]^{2-}$  como precursores de Re(IV), a pesar de que los mismos son inertes a la sustitución. Las reacciones se realizan en disolventes no acuosos generalmente en presencia de exceso del ligando que se desea sustituir. La sustitución completa de los halógenos es un proceso que se ve cinéticamente obstaculizado, por lo que se obtienen normalmente complejos mixtos. Alternativamente, se ha reportado la sustitución de ligandos en otros compuestos de

Re(IV), como *cis*-[ReCl<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>], *trans*-[ReCl<sub>4</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] o *cis*-[ReCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub>] (thf = tetrahidrofurano) [5].

### Con ligandos monodentados

Se han preparado y caracterizado numerosos complejos de Re(IV). El número de coordinación para el átomo de Re es generalmente seis, con excepción del ya mencionado [Re(CN)<sub>7</sub>]<sup>3-</sup> que exhibe una geometría bipiramidal pentagonal, el cual se muestra en la figura 8.3.1 [44]. En cuanto a los compuestos octaédricos, todos ellos, salvo el (NBu<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Re(NCS)<sub>6</sub>] [45] como única excepción, son complejos mixtos.



**Figura 8.3. 1:** Diagrama ORTEP del anión [Re(CN)<sub>7</sub>]<sup>3-</sup>. Extraído de [44].

Se han reportado compuestos mixtos con ligandos tiocianato, en los que el azufre actúa como átomo donador. Estos se sintetizan por sustitución parcial de ligandos en los aniones hexahalorrenato, por lo que el resto de los ligandos presentes son ligandos haluro [46-49]. Se ha reportado asimismo la síntesis de los isómeros [ReCl<sub>5</sub>(NCS)]<sup>2-</sup> y [ReCl<sub>5</sub>(SCN)]<sup>2-</sup> [50]. Se conoce además el compuesto con tiourea, SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, [ReCl<sub>5</sub>(tu)] [18].

Se han reportado compuestos con tetrahidrofurano, en los que el átomo donador es el oxígeno, como el ya mencionado *cis*-[ReCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub>] y el *cis*-[ReBr<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub>]. Se muestra la estructura del primero en la figura 8.3.2 [51].

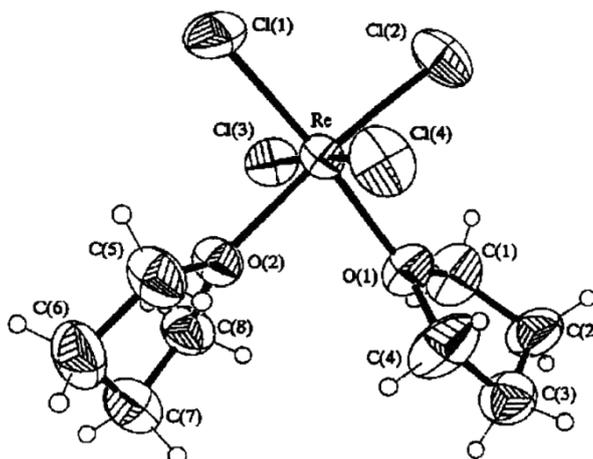


Figura 8.3. 2: Diagrama ORTEP de *cis*-[ReCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub>]. Extraído de [51].

Otra rama bastante explorada ha sido la de los compuestos con fosfinas, en los que el átomo donador es el fósforo. Se han reportado los compuestos *trans*-[ReX<sub>4</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], con X = Cl, Br, I y PR<sub>3</sub> = P(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-3-Me), PMePh<sub>2</sub>, PMe<sub>2</sub>Ph, PEt<sub>2</sub>Ph, PEt<sub>3</sub>, PPr<sub>3</sub>, PMe<sub>3</sub>, los que se obtienen a partir de compuestos en los que el renio se encuentra en los estados de oxidación III o V, como se describió anteriormente [52]. El compuesto *trans*-[ReCl<sub>4</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] resulta de importancia ya que, como se mencionó previamente, puede utilizarse como precursor para obtener otros compuestos de Re(IV).

Con ligandos que presentan al nitrógeno como átomo donador, se ha reportado el ya mencionado *cis*-[ReCl<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>] [53] así como compuestos con otros nitrilos, como por ejemplo *n*-butironitrilo. A su vez, los compuestos [ReCl<sub>4</sub>(RCN)<sub>2</sub>] pueden reaccionar con aminas primarias, para dar compuestos de amidinas *N*-sustituidas, del tipo {ReCl<sub>4</sub>[HN=C(R)NH(Ar)]<sub>2</sub>}, como por ejemplo el *cis*-{ReCl<sub>4</sub>[HN=C(Me)NH(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me)]<sub>2</sub>}, el cual se muestra en la figura 8.3.3 [51, 53].

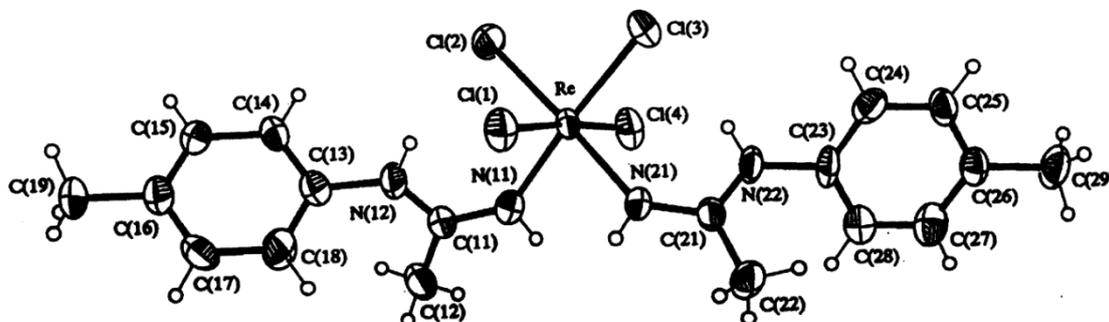
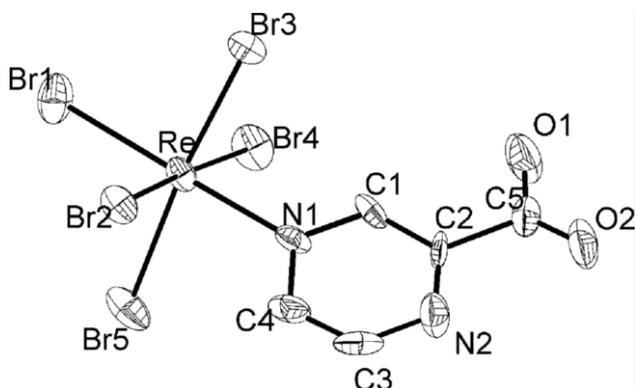


Figura 8.3. 3: Diagrama ORTEP de *cis*-{ReCl<sub>4</sub>[HN=C(Me)NH(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me)]<sub>2</sub>}. Extraído de [53].

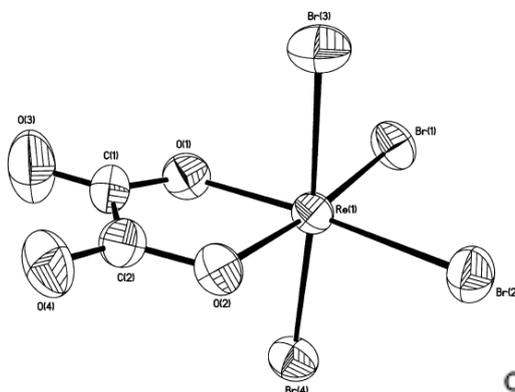
Otro ejemplo de compuesto con ligandos nitrogenados es el  $[\text{ReBr}_5(\text{pyzCO}_2\text{H})]^-$ , que se obtiene por reacción de  $[\text{ReBr}_6]^{2-}$  con el ácido 2-pirazincarboxílico en isopropanol a reflujo. Aquí se puede observar la preferencia del Re(IV) por el nitrógeno como átomo donador, ya que el ácido pirazincarboxílico coordina mediante uno de los nitrógenos del anillo, dejando el grupo carboxilato libre. Se muestra su estructura en la figura 8.3.4 [54].



**Figura 8.3. 4:** Diagrama ORTEP para el ión  $[\text{ReBr}_5(\text{pyzCO}_2\text{H})]^-$ . Extraído de [54].

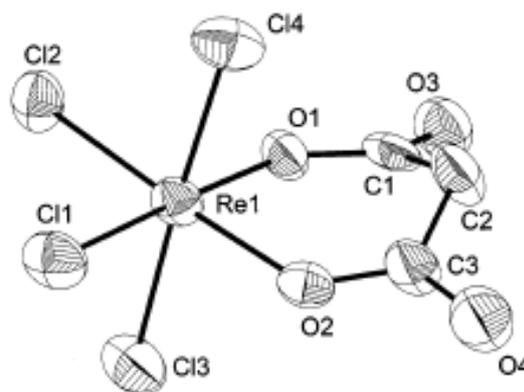
#### Con ligandos quelantes

El Re(IV) forma también compuestos de coordinación con ligandos quelantes, de los cuales los más comunes son de la forma  $[\text{ReX}_4\text{L}]$ , donde X = Cl, Br y L es un ligando bidentado. La carga del complejo depende de la carga de L. Se observa distorsión de la geometría causada por los requerimientos estéricos de los nuevos ligandos. Esto puede verse por ejemplo en los compuestos con oxalato (ox), malonato (mal), catecolato (cat) o bipyrimidina (bpym) [5]. Se muestra en la figura 8.3.5 el compuesto  $[\text{ReBr}_5(\text{ox})]^-$  [55] y en la figura 8.3.6 el complejo  $[\text{ReCl}_5(\text{mal})]^-$  [56].

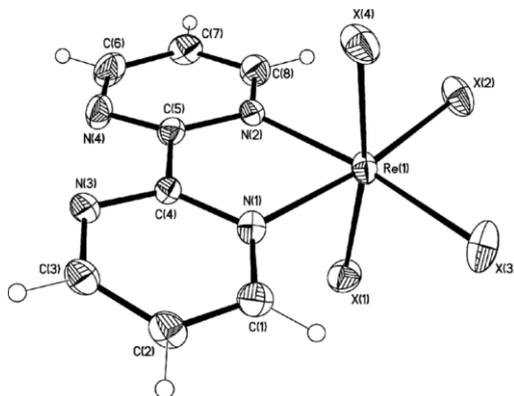


**Figura 8.3. 5:** Diagrama ORTEP para el compuesto  $[\text{ReBr}_5(\text{ox})]^-$ . Extraído de [55].

**Figura 9.3. 6:** Diagrama ORTEP para el compuesto  $[\text{ReCl}_5(\text{mal})]^-$ . Extraído de [56].



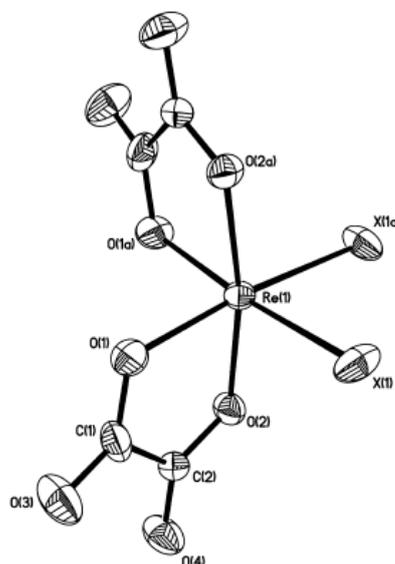
Se han reportado además compuestos de este tipo con ligandos bidentados que contienen anillos aromáticos, como por ejemplo el compuesto con dimetiladenina ( $\text{HMe}_2\text{Ad}$ )  $\{\text{ReCl}_4[\text{Me}_2\text{AdC}(\text{Me})=\text{NH}]\}$  [57]. También los complejos con bipyrimidina  $[\text{ReX}_4(\text{bpym})]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ). Se muestra un diagrama de la estructura de los mismos en la figura 8.3.7.



**Figura 8.3. 7:** Diagrama ORTEP para los compuestos  $[\text{ReX}_4(\text{bpym})]$ ,  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ . Extraído de [65].

Existen además, compuestos con más de un ligando sustituido, como por ejemplo el compuesto  $[\text{ReCl}_4(\text{PPh}_3)(\text{HMe}_2\text{Ad})]$  con dimetiladenina. Estos usualmente no se obtienen por sustitución directa de los ligandos en los hexahalorrenatos(IV) sino que suelen utilizarse otros precursores, que ya poseen algún ligando sustituido previamente o compuestos de renio en otro estado de oxidación que mediante reacciones redox dan los compuestos deseados. En este caso, el compuesto se obtuvo mediante la oxidación de *mer*- $[\text{ReCl}_3(\text{PPh}_3)(\text{HMe}_2\text{Ad})]$  [57].

Por último, vale la pena mencionar algunos casos en los que se logra la sustitución simultánea de más de un ligando en los hexahalorrenatos(IV). Esto ocurre por ejemplo con los aniones oxalato y otros bidentados, reportándose la obtención de los iones  $[\text{ReX}_2(\text{ox})_2]^{2-}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) los que logran cristalizarse con cationes voluminosos. Se muestra en la figura 8.3.8 la estructura para estos compuestos [55]. Es de destacar que en este caso solamente se aíslan los isómeros *cis*.

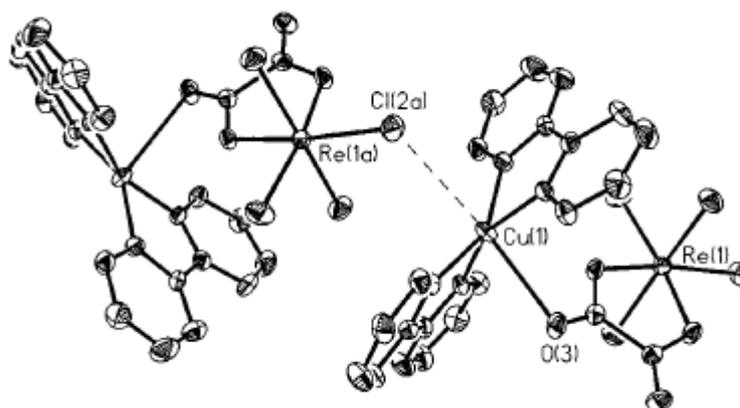


**Figura 8.3. 8:** Diagrama ORTEP para los iones  $[\text{ReX}_2(\text{ox})_2]^{2-}$ ,  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ . Extraído de [55].

### Compuestos de coordinación polinucleares de renio(IV)

Utilizando complejos mononucleares de Re(IV), generalmente derivados de los hexahalorrenatos, se ha trabajado en el diseño y síntesis de nuevos compuestos de coordinación heterobimetálicos con diferentes motivos estructurales. Se reporta, por ejemplo, el uso de los aniones  $[\text{ReX}_4(\text{ox})]^{2-}$ ,  $[\text{ReX}_4(\text{mal})]^{2-}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ),  $[\text{ReBr}_5(\text{pyzCOOH})]^-$ ,  $\text{trans-}[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2-}$  y  $[\text{Re}(\text{CN})_7]^{3-}$  actuando como ligandos complejos frente a otros metales de transición  $d$ . La estructura de estos complejos muestra la presencia de ligandos que pueden actuar como donores frente a un segundo ión metálico. Este segundo ión puede encontrarse totalmente solvatado, o formando parte de un complejo previamente preformado, con la esfera de coordinación parcialmente bloqueada. Esta estrategia, que utiliza ligandos complejos, ha sido utilizada en la síntesis de diferentes compuestos de Re(IV) heteropolinucleares. Entre ellos se incluyen compuestos di-, tri-, tetra- y pentanucleares, así como cadenas [5]. En este tipo de compuestos las propiedades magnéticas resultan interesantes a causa de la presencia de dos iones metálicos diferentes que pueden interactuar magnéticamente.

Entre los muchos ejemplos de compuestos de este tipo, se pueden citar compuestos heterodinucleares con los aniones  $[\text{ReX}_4(\text{ox})]^{2-}$  como precursor mononuclear, entre los que se encuentran  $[\text{ReCl}_4(\mu\text{-ox})\text{Cu}(\text{bipy})_2]$ , cuya estructura se muestra en la figura 8.3.9, en la que se puede observar que el oxalato actúa como ligando puente, coordinando al Re(IV) de forma bidentada, y al Cu(II) de manera monodentada, por uno de los oxígenos libres. Se aprecian además interacciones Cu-Cl, entre uno de los cloros del  $[\text{ReCl}_4(\text{ox})]^{2-}$  de una unidad  $[\text{ReCl}_4(\mu\text{-ox})\text{Cu}(\text{bipy})_2]$ , y el cobre de otra [58], tal cual se muestra en la figura 8.3.9. Es así que este compuesto se comporta como una cadena ferrimagnética.

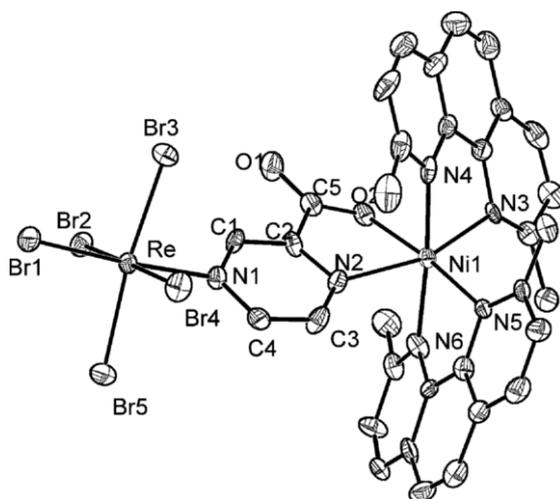


**Figura 8.3. 9:** Diagrama ORTEP para el compuesto  $[\text{ReCl}_4(\mu\text{-ox})\text{Cu}(\text{bipy})_2]$ .  
Extraído de [58].

Se han reportado además otros compuestos con oxalato como ligando puente, como  $[\text{ReCl}_4(\mu\text{-ox})\text{Cu}(\text{phen})_2]$  [59] y  $[\text{ReCl}_4(\mu\text{-ox})\text{M}^{\text{II}}(\text{neo})_2]$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) donde para el manganeso las interacciones resultan antiferromagnéticas y ferromagnéticas con los otros tres metales  $3d$  [60]. También se ha sintetizado el compuesto  $[\text{ReBr}_4(\mu\text{-ox})\text{Cu}(\text{bpy})_2]$  [61].

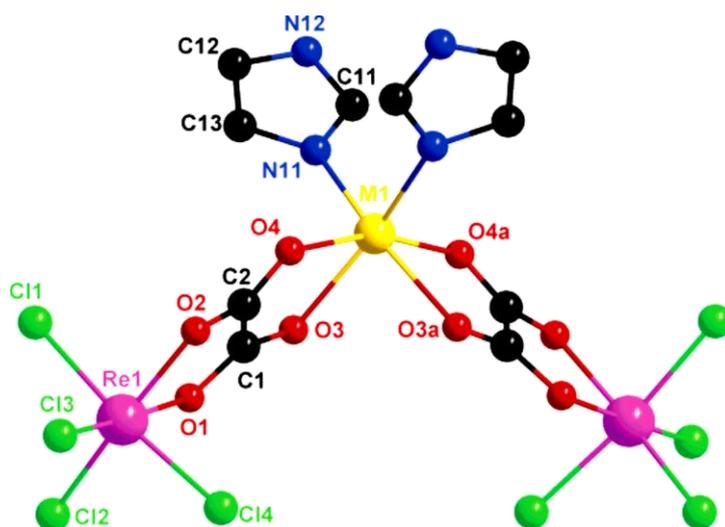
Se han obtenido compuestos heteropolinucleares con malonato como ligando puente, como es el caso de los dinucleares  $[\text{ReCl}_4(\mu\text{-mal})\text{Cu}(\text{phen})_2]$ ,  $[\text{ReCl}_4(\mu\text{-mal})\text{Cu}(\text{bpy})_2]$ , y  $[\text{ReCl}_4(\mu\text{-mal})\text{Cu}(\text{terpy})]$  [62].

Se ha utilizado el ligando 2-pirazincarboxilato como ligando puente en la síntesis de especies polinucleares como  $[\text{ReBr}_5(\mu\text{-pyzCO}_2)\text{M}^{\text{II}}(\text{dmphen})_2]$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ ). Se muestra en la figura 8.3.10 la estructura del compuesto con Ni [54].



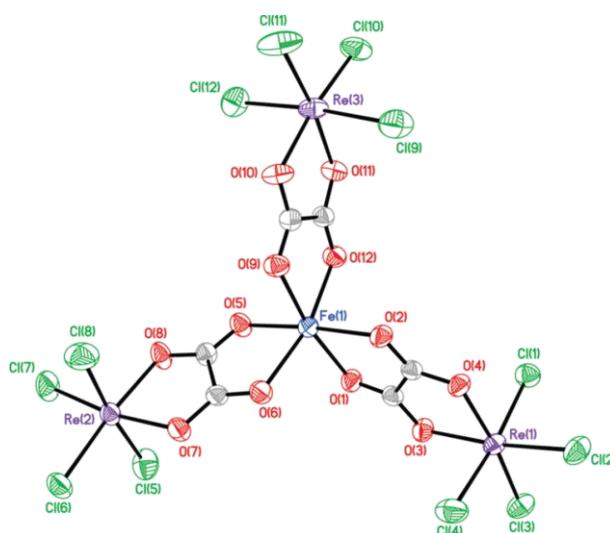
**Figura 9.3. 10:** Diagrama ORTEP para el compuesto  $[\text{ReBr}_5(\mu\text{-pyzCO}_2)\text{Ni}(\text{dmphen})_2]$ . Extraído de [54].

Se han sintetizado también compuestos trinucleares con oxalato como puente, del tipo  $(\text{NBu}_4)_2\{[\text{ReCl}_4(\mu\text{-ox})]_2\text{M}^{\text{II}}(\text{Him})_2\}$  ( $\text{Him} = \text{imidazol}, \text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ). Todos estos compuestos resultan isoestructurales. Se muestra la estructura de los mismos en la figura 8.3.11 [63].



**Figura 8.3. 11:** Esquema de la estructura de los compuestos  $(\text{NBu}_4)_2\{[\text{ReCl}_4(\mu\text{-ox})]_2\text{M}(\text{Him})_2\}$ . Extraído de [63].

Para arquitecturas más complejas, y nuclearidades más altas, se han reportado el compuesto tetranuclear  $[\text{ReCl}_4(\mu\text{-ox})\text{Cu}(\text{terpy})(\text{H}_2\text{O})][\text{ReCl}_4(\mu\text{-ox})\text{Cu}(\text{terpy})(\text{CH}_3\text{CN})]$  [59] y compuestos de la forma  $(\text{NBu}_4)_4\{[\text{ReCl}_4(\mu\text{-ox})]_3\text{M}^{\text{II}}\}$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ). Estos presentan estructura tipo estrella, y en particular, el compuesto con Ni se comporta como SMM con un  $S = 11/2$ . Se muestra la estructura para el compuesto con Fe en la figura 8.3.12 [64].

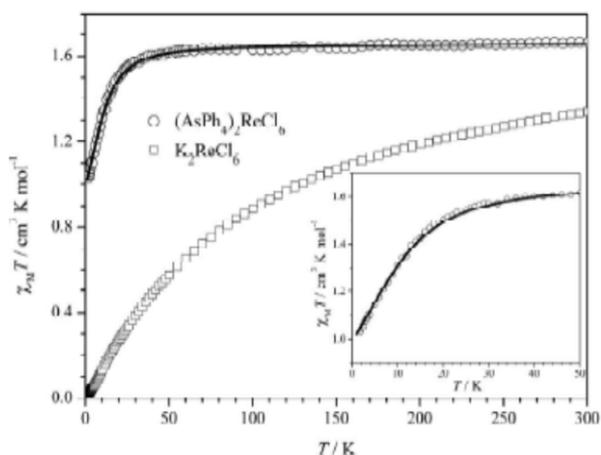


**Figura 8.3. 12:** Diagrama ORTEP para el compuesto  $(\text{NBu}_4)_4\{[\text{ReCl}_4(\mu\text{-ox})]_3\text{Fe}\}$ . Extraído de [64].

También, y cambiando completamente de precursor mononuclear, se ha reportado la síntesis del compuesto  $[(\text{PY}_5\text{Me}_2)_4\text{Mn}_4\text{Re}(\text{CN})_7](\text{PF}_6)_4$  ( $\text{PY}_5\text{Me}_2 = 2,6\text{-bis}(1,1\text{-bis}(2\text{-piridil)etil)piridina}$ ). Este compuesto, al igual que el anterior, se comporta como SMM.

#### 8.4- Propiedades magnéticas del renio(IV)

Si se considera el caso más simple, en el que los centros de Re(IV) en un compuesto mononuclear no interaccionan entre sí en la red, incluso a bajas temperaturas, el comportamiento magnético característico para esta situación es el mostrado en la figura 8.4.1 para el compuesto  $(\text{AsPh}_4)_2[\text{ReCl}_6]$ . En este ejemplo, los cationes voluminosos mantienen alejados a los centros metálicos, impidiendo cualquier tipo de interacción magnética.



**Figura 8.4. 1:** Dependencia térmica de  $\chi_M T$  for  $(\text{AsPh}_4)_2[\text{ReCl}_6]$  (círculos) and  $\text{K}_2[\text{ReCl}_6]$  (cuadrados). Las líneas sólidas son las curvas de ajuste. Extraído de [58]

A temperatura ambiente, el valor de  $\chi_M T$  es cercano a  $1,66 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , lo esperado para un compuesto mononuclear de Re(IV) con  $g \cong 1,85$ , calculado como

$$\chi_M T = \frac{N\beta^2}{3k} g^2 S(S+1) \quad 8.4.1$$

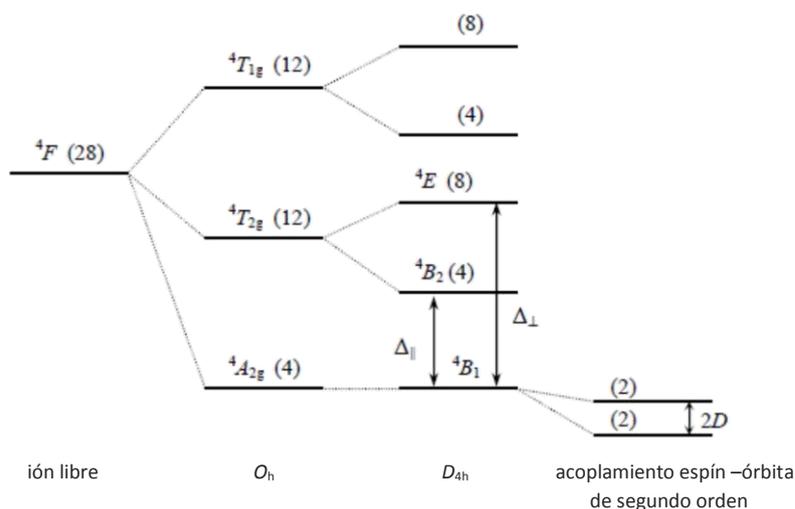
donde  $S$  toma el valor de  $3/2$  en este caso. La influencia del momento orbital se ha incorporado en el factor  $g$  efectivo, relacionado con la constante giromagnética para el electrón,  $g_e$  mediante

$$g = g_e \left( 1 - 4 \frac{\lambda'}{\Delta} \right) \quad 8.4.2$$

donde  $\lambda'$  es la constante de acoplamiento espín-orbital total reducida por deslocalización electrónica y  $\Delta$  el parámetro de desdoblamiento de campo cristalino.

Los valores de  $\chi_M T$  permanecen prácticamente constantes al enfriar hasta aproximadamente 30 K, pero a menores temperaturas se observa un descenso, tendiendo a un valor cercano a  $1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a 0 K. Esta dependencia del momento magnético puede ser totalmente explicada en términos del desdoblamiento a campo cero.

El efecto combinado del acoplamiento espín-órbita de segundo orden y la presencia de desdoblamiento causado por un campo de ligandos de simetría inferior a la cúbica, es responsable del desdoblamiento a campo cero. Esto se puede ver esquemáticamente en la figura 8.4.2, en la que se muestra el caso de una distorsión tetragonal de la geometría octaédrica, para el caso particular de un ión  $d^3$ .



**Figura 8.4. 2:** Esquema del desdoblamiento de términos para el ión  $\text{Re(IV)}$  bajo una distorsión tetragonal de la geometría octaédrica y acoplamiento espín-órbita. El número de microestados se muestra entre paréntesis. La separación entre niveles no se muestra a escala.

En un entorno octaédrico el primer estado excitado es el término  ${}^4T_{2g}$  proveniente del estado fundamental  ${}^4F$  para el ión libre. Bajo una distorsión tetragonal este estado se desdobra en un singulete orbital  ${}^4B_2$  y un doblete orbital  ${}^4E$  a energías  $\Delta_{\parallel}$  y  $\Delta_{\perp}$  respectivamente. La cuádruple degeneración del término  ${}^4A_{2g}$  es parcialmente removida en los niveles  $M_S = \pm 1/2$  y  $M_S = \pm 3/2$ , con el último a una energía  $2D$  por encima del primero. En este caso, el desdoblamiento del término  ${}^4T_{2g}$  se relaciona con el desdoblamiento a campo cero del estado fundamental a través de la ecuación 8.4.1, donde  $\lambda$  es el parámetro de acoplamiento espín-órbita.

$$2D = 8\lambda^2 \left( \frac{1}{\Delta_{\perp}} - \frac{1}{\Delta_{\parallel}} \right) \quad \text{8.4.3}$$

El Hamiltoniano de espín que tiene en cuenta la perturbación de Zeeman en un entorno con distorsión axial es para este caso

$$\mathbf{H} = D \left[ \mathbf{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + g_{\parallel} \beta H_z \mathbf{S}_z + g_{\perp} \beta (H_x \mathbf{S}_x + H_y \mathbf{S}_y) \quad 8.4.4$$

donde  $H_x$ ,  $H_y$ ,  $H_z$  son las direcciones del campo magnético y  $g_{\parallel}$  y  $g_{\perp}$  los componentes del factor  $g$  en las direcciones paralela ( $z$ ) y perpendicular ( $x$ ,  $y$ ). Las expresiones para la susceptibilidad magnética que se derivan del Hamiltoniano 8.4.4 son:

$$\chi_{\parallel} = \frac{N g_{\parallel}^2 \beta^2}{4kT} F_{\parallel} \quad 8.4.5$$

$$\chi_{\perp} = \frac{N g_{\perp}^2 \beta^2}{4kT} F_{\perp} \quad 8.4.6$$

donde

$$F_{\parallel} = \frac{1 + 9 \exp(-2D/kT)}{1 + \exp(-2D/kT)} \quad 8.4.7$$

y

$$F_{\perp} = \frac{4 + (3kT/D)[1 - \exp(-2D/kT)]}{1 + \exp(-2D/kT)} \quad 8.4.8$$

La susceptibilidad magnética promedio se aproxima finalmente como

$$\chi_M = \frac{1}{3} (\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp}) \quad 8.4.9$$

Cando la temperatura se acerca a cero, si se sustituye  $g = g_{\parallel} = g_{\perp}$  en las ecuaciones 8.4.5 a 8.4.8:

$$\chi_M T = \frac{3N\beta^2}{4k} g^2 \quad 8.4.10$$

La expresión anterior conduce a un valor cercano a  $1.00 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  para  $g = 1,88$ .

Si se toma como ejemplo el compuesto  $(\text{AsPh}_4)_2[\text{ReCl}_6]$ , en el que se puede suponer que a causa del gran tamaño del catión, los aniones no interaccionan, un ajuste mediante mínimos cuadrados de los datos experimentales mediante la ecuación 8.4.9 lleva a  $|D| = 13(2) \text{ cm}^{-1}$  y  $g_{\parallel} = g_{\perp} = 1,87(1)$ . Desafortunadamente el signo de  $D$  no puede calcularse sin ambigüedades a partir de medidas en muestras policristalinas.

Este alto valor de desdoblamiento a campo cero es recurrente en compuestos de renio(IV), y podría decirse que constituye su “firma”. Contrasta bastante con los bajos valores encontrados para los metales de la primera serie de transición. Esta diferencia puede atribuirse al gran valor de acoplamiento espín-órbita para el renio, comparado con el mismo parámetro para metales más livianos, observándose valores de  $\lambda$  de  $90 \text{ cm}^{-1}$  para el ión  $d^3 \text{ Cr(III)}$  y de  $1100 \text{ cm}^{-1}$  para el ión  $d^3 \text{ Re(IV)}$  [5].

En la figura 8.4.1 se puede observar además la diferencia entre el comportamiento del  $(\text{AsPh}_4)_2[\text{ReCl}_6]$  ya descrito y el  $\text{K}_2\text{ReCl}_6$ . Para este último, los valores de  $\chi_M T$ , y por tanto el momento magnético, a temperatura ambiente, es mucho menor que el esperado para iones con  $S = 3/2$  e incluso tiende a anularse cuando la temperatura se aproxima a cero. Este tipo de dependencia experimental del momento magnético con la temperatura se observa en varias sales simples de  $[\text{ReX}_6]^{2-}$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$  o  $\text{I}$ ). En estos compuestos, el momento magnético decrece continuamente con la temperatura a causa de interacciones antiferromagnéticas entre los centros de  $\text{Re(IV)}$  [5].

Los casos mencionados son situaciones límite para compuestos mononucleares de  $\text{Re(IV)}$ . Casos intermedios pueden describirse mediante el efecto de desdoblamiento a campo cero (con un valor de  $D$ ) superpuesto a interacciones entre los renios (con un valor de  $\theta$ ). El magnetismo de especies polinucleares con  $\text{Re(IV)}$ , se discutirá en los siguientes capítulos.

*Referencias*

- [1] N. N. Greenwood y A. Earnshaw, «Chemistry of the elements,» Oxford, Gran Bretaña, Butterworth-Heinemann, 1997.
- [2] A. González Latelier, «Scribdl,» Universidad de Chile, 2000. [En línea]. Available: <http://es.scribd.com/doc/8623571/Riquezas-Minerales-de-Chile-a-Nivel-Mundial>. [Último acceso: 03 febrero 2012].
- [3] C. M. d. Chile, «Visión minera, informativo mensual del consejo minero chileno,» agosto 2010. [En línea]. Available: [http://www.consejominero.cl/news\\_agosto\\_2010/news\\_interior\\_4.html](http://www.consejominero.cl/news_agosto_2010/news_interior_4.html). [Último acceso: 03 febrero 2012].
- [4] F. A. Cotton y G. G. Wilkinson, Química Inorgánica Avanzada, Mexico D. F., Mexico: Limusa, 1990.
- [5] C. Kremer y R. Chiozzone, «Structure and magnetic properties of mono- and polynuclear complexes containing Rhenium(IV),» de *Coordination polymers and metal organic frameworks*, Nova Science Publishers, Inc., 2011, p. Capítulo 2.
- [6] H. D. Grundy y I. D. C. Brown, *J. Chem.*, vol. 48, p. 1151, 1970.
- [7] H. Takazawa, S. Ohba y Y. Saito, *Acta Cryst.*, vol. B46, p. 166, 1990.
- [8] G. Sperka y F. Mautner, *Cryst. Res. Technol.*, vol. 23, p. K109, 1988.
- [9] E. J. Lisher, N. Cowlam y L. Gilliot, *Acta Cryst.*, vol. B35, p. 1033, 1979.
- [10] D. Wolff von Gudenberg, G. Frenzen, W. Massa y K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 621, p. 525, 1995.
- [11] J. Beck, A. Desgroseilliers, K. Müller-Buschbaum y K. J. Schlitt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 628, p. 1145, 2001.
- [12] J. Martínez-Lillo, D. Armentano, G. De Munno, F. Lloret, M. Julve y Faus, *J. Cryst. Growth Des.*, vol. 6, p. 2204, 2006.
- [13] R. Loris, D. Maes, J. Lisgarten, M. Bettinelli y C. Flint, *Acta Cryst.*, vol. C49, p. 231, 1993.
- [14] M. Bettinelli, L. Di Sipio, G. Valle, C. Aschieri y G. Ingletto, *Z. Kristallogr.*, vol. 188, p. 155, 1989.
- [15] J. Malecka, L. Jäger, C. Wagner y J. P. Mroziński, *Polish J. Chem.*, vol. 72, p. 1879,

1998.

- [16] M. Holyňska, M. Korabik y T. Lis, *Acta Cryst.*, vol. E62, p. m3178, 2006.
- [17] C. Chau, R. W. M. Wardle y J. A. Ibers, *Acta Cryst.*, vol. C44, p. 751, 1988.
- [18] T. Lis y Starynowicz, *Acta Cryst.*, vol. C41, p. 1299, 1985.
- [19] C. J. Kepert, M. Kurmoo y P. Day, *J. Mater. Chem.*, vol. 7, p. 221, 1997.
- [20] R. González, F. Romero, D. Luneau, D. Armentano, G. De Munno, C. Kremer, F. Lloret, M. Julve y J. Faus, *Inorg. Chim. Acta*, vol. 358, p. 3995, 2005.
- [21] E. Adman y T. N. Margulis, *Inorg. Chem.*, vol. 6, p. 210, 1967.
- [22] J. Mroziński, A. Kochel y T. Lis, *J. Mol. Struct.*, vol. 641, p. 109, 2002.
- [23] U. Englert, U. Koelle y R. N. Nageswara, *Z. Kristallogr.*, vol. 209, p. 780, 1994.
- [24] L. J. Barbour, L. R. Mac Gillivray y J. L. Atwood, *J. Chem. Crystallogr.*, vol. 26, p. 59, 1996.
- [25] A. J. Blake, J. A. Greig y M. Schröder, *Acta Cryst.*, vol. C46, p. 322, 1990.
- [26] J. Martínez-Lillo, D. Armentano, G. De Munno, N. Marino, F. Lloret, M. Julve y J. Faus, *Cryst. Eng. Comm.*, vol. 10, p. 1284, 2008.
- [27] K. V. Yusenko, I. V. Korolkov, S. A. Gromilov y S. V. Korenev, *J. Struct. Chem.*, vol. 48, p. 379, 2007.
- [28] S. A. Martynova, K. V. Yusenko, I. V. Korolkov, I. A. Baidina y S. V. Korenev, *J. Struct. Chem.*, vol. 50, p. 120, 2009.
- [29] S. A. Gromilov, S. V. Korenev, I. V. Korolkov, K. V. Yusenko y I. A. Baidina, *J. Struct. Chem.*, vol. 45, p. 482, 2004.
- [30] F. A. Cotton, L. M. Daniels y C. D. Schmulbach, *Inorg. Chim. Acta*, vol. 75, p. 163, 1983.
- [31] G. W. Watt y R. J. Thompson, *Inorg. Synth.*, vol. 7, p. 189, 1963.
- [32] J. Hauck y K. Rössler, *Acta Cryst.*, vol. B33, p. 2124, 1977.
- [33] A. Kochel, *Acta Cryst.*, vol. E63, p. m596, 2007.
- [34] J. Mrozinski, A. Tomkiewicz, H. Hartl, I. Brüdgam y F. Villain, *Polish J. Chem.*, vol. 76, p. 285, 2002.

- [35] H. J. Berthold y G. Jakobson, *Angew. Chem.*, vol. 76, p. 497, 1964.
- [36] R. González, R. Chiozzzone, C. Kremer, F. Guerra, G. De Munno, F. Lloret, M. Julve y J. Faus, *Inorg. Chem.*, vol. 43, p. 3013, 2004.
- [37] K. V. Yusenko, S. A. Gromilov, I. A. Baidina, I. V. Korolkov y S. V. Korenev, *J. Struct. Chem.*, vol. 46, p. 109, 2005.
- [38] A. Kochel, *Acta Cryst.*, vol. E63, p. m1968, 2007.
- [39] H. V. A. Briscoe, P. L. Robinson y A. J. Rudge, *J. Chem. Soc.*, p. 3218, 1931.
- [40] M. C. Chakravorti y T. Gangopadhyay, In *Inorganic Synthesis*, vol. 27, New York, E.E.U.U.: Ed. Wiley, 1990.
- [41] R. González, R. Chiozzzone, C. Kremer, G. De Munno, F. Nicolo, F. Lloret, M. Julve y J. Faus, *Inorg. Chem.*, vol. 42, p. 2512, 2003.
- [42] R. D. Peacock, *J. Chem. Soc.*, p. 1291, 1956.
- [43] G. R. Clark y D. R. Russell, *Acta Cryst.*, vol. B34, p. 894, 1978.
- [44] M. V. Bennett y J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, p. 2394, 2003.
- [45] R. González, N. Barboza, R. Chiozzzone, C. Kremer, D. Armentano, G. De Munno y J. Faus, *Inorg. Chim. Acta*, vol. 361, p. 2715, 2008.
- [46] W. Preetz y W. Kelm, *Z Anorg Allg. Chem.*, vol. 531, p. 7, 1985.
- [47] W. Kelm y W. Preetz, *Z. Anorg. allg. Chem.*, vol. 565, p. 7, 1988.
- [48] M. C. Chakravorti y T. Gangopadhyay, *Transition Met. Chem.*, vol. 14, p. 312, 1989.
- [49] P. G. Ramappa y K. S. Ramachandra, *J. Inst. Chem. (India)*, vol. 59, p. 115, 1987.
- [50] M. Semrau, W. Preetz y L. Homolya, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 623, p. 179, 1997.
- [51] L. M. Engelhardt, B. N. Figgis y A. N. R. P. A. Sobolev, *Aust. J. Chem.*, vol. 49, p. 489, 1996.
- [52] J. Chatt, D. Garforth, N. P. Johnson y G. A. Rowe, *J. Chem. Soc.*, p. 601, 1964.
- [53] G. Rouschias y G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, p. 489, 1968.
- [54] A. Cuevas, C. Kremer, M. Hummert, H. Schumann, F. Lloret, M. Julve y J. Faus, *Dalton Trans.*, p. 342, 2007.

- [55] R. Chiozzone, A. Cuevas, R. González, C. Kremer, D. Armentano, G. De Munno y J. Faus, *Inorg. Chim. Acta*, vol. 359, p. 2194, 2006.
- [56] A. Cuevas, R. Chiozzone, C. Kremer, L. Suescun, A. Mombriu, D. Armentano, G. De Munno, F. Lloret, J. Cano y J. Faus, *Inorg. Chem.*, vol. 43, p. 7823, 2004.
- [57] C. Pearson y L. Beauchanp, *Inorg. Chem.*, vol. 37, p. 1242, 1998.
- [58] R. Chiozzone, R. González, C. Kremer, G. De Munno, J. Cano, F. Lloret, M. Julve y J. Faus, *Inorg. Chem.*, vol. 38, p. 4745, 1999.
- [59] R. Chiozzone, R. González, C. Kremer, G. De Munno, D. Armentano, J. Cano, F. Lloret, M. Julve y J. Faus, *Inorg. Chem.*, vol. 40, p. 4242, 2001.
- [60] R. Chiozzone, R. González, C. Kremer, G. De Munno, D. Armentano, F. Lloret, M. Julve y J. Faus, *Inorg. Chem.*, vol. 42, p. 1064, 2003.
- [61] R. Chiozzone, R. González, C. Kremer, D. Armentano, G. De Munno, M. Julve y F. Lloret, *Inorg. Chim. Acta*, vol. 370, p. 394, 2011.
- [62] A. Cuevas, R. Chiozzone, C. Kremer, L. Suescun, A. Mombriu, D. Armentano, G. De Munno, F. Lloret, J. Cano y J. Faus, *Inorg. Chem.*, vol. 43, p. 7823, 2004.
- [63] J. Martínez-Lillo, F. S. Delgado, C. Ruiz-Pérez, F. Lloret, M. Julve y J. Faus, *Inorg. Chem.*, vol. 46, p. 3523, 2007.
- [64] J. Martínez-Lillo, D. Armentano, G. De Munno, W. wernsdorfer, J. M. Clemente-Juan, J. Krzystek, F. Lloret, M. Julve y J. Faus, *Inorg. Chem.*, vol. 48, p. 3027, 2009.
- [65] R. Chiozzone, R. González, C. Kremer, M. F. Cerdá, D. Armentano, G. De Munno, J. Martínez-Lillo y J. Faus, *Dalton Trans.*, p. 653, 2007.

# CAPÍTULO IX

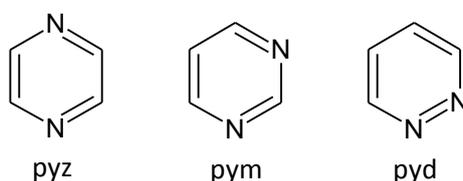
## Complejos mononucleares de Re(IV)

---

### 9.1- Antecedentes

Se utilizarán como ligandos compuestos heterocíclicos aromáticos con nitrógeno, y derivados de los mismos. En primer lugar, se trabaja con la familia de las diazinas. La pirazina, pirimidina y piridazina han sido extensamente utilizadas como ligandos, formando complejos estables con la mayoría de los metales de transición. Al ser ligandos ambidentados son capaces de coordinar a más de un átomo metálico, permitiendo la formación de estructuras oligo- y polinucleares. Sus anillos aromáticos de seis miembros tienen orbitales  $\pi^*$  de relativamente baja energía capaces de actuar como aceptores de la densidad electrónica de los orbitales  $d$  del metal vía de retrodonación [1].

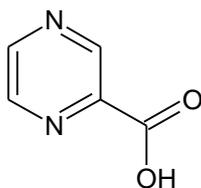
Se muestran en la figura 9.1.1 las tres diazinas. De las tres, la piridazina es la que ha sido menos utilizada como ligando puente [2-3]. Con pirimidina no son comunes los compuestos dinucleares pero sí los poliméricos [4-6]. Esta es el aceptor  $\pi$  más pobre de las tres, pero igualmente es mejor aceptor  $\pi$  que la piridina. Con pirazina, en cambio, existen numerosos compuestos di- y oligonucleares, ya sea homo- o heterobimetálicos, y también compuestos poliméricos. La pirazina posee orbitales  $\pi^*$  de relativamente baja energía, lo que facilita la transferencia electrónica entre los metales unidos, volviéndola un muy buen ligando puente [1, 7-16].



**Figura 9.1.1:** Diazinas pirazina (pyz), pirimidina (pym) y piridazina (pyd).

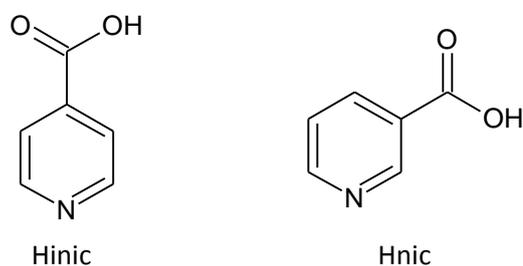
Existen antecedentes de complejos de Re(IV) con ligandos relacionados con las diazinas, como  $[\text{ReCl}_4(\text{bpym})]$  y  $[\text{ReBr}_4(\text{bpym})]$  con el ligando bpym = 2,2'-bipirimidina que consiste en dos anillos de pirimidina unidos por los carbonos 2 [17]. Se ha reportado asimismo el compuesto de Re(IV) con pirazina  $[\text{ReCl}_4(\text{pyz})(\text{PPh}_3)]$  [18] y la síntesis de los compuestos de Re(III)  $(\text{NEt}_4)_2[\{\text{ReCl}_5\}_2(\mu\text{-pyz})]$  [19-20],  $[\text{cis-Re}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2\text{Cl}_4(\mu\text{-pyz})]_n$ , y  $[\text{cis-Re}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2\text{Cl}_4(\text{pyz})]_2(\mu\text{-pyz})$  que presentan pirazina como puente [21].

En segundo lugar se utiliza como ligando el ácido 2-pirazincarboxílico, que se muestra en la figura 9.1.2. Este ligando es similar a la pirazina, pero cuenta con un grupo carboxilato que lo convierte en un ligando polidentado y quelante, otorgándole una mayor versatilidad. Existen, al igual que con las diazinas, antecedentes del uso de este ligando ya sea para obtener compuestos mononucleares [22-23] como polinucleares [24-26]. Incluso con este ligando se han reportado compuestos polinucleares con Re(IV), obtenidos a partir del compuesto mononuclear  $(\text{NBu}_4)[\text{ReBr}_5(\text{pyzCO}_2\text{H})]$  [27].



**Figura 9.1.2:** Ácido 2-pirazincarboxílico (pyzCO<sub>2</sub>H).

En una tercera instancia se ensayan como ligandos los ácidos nicotínico (ac. 3-piridincarboxílico) e isonicotínico (ac. 4-piridincarboxílico), que se muestran en la figura 9.1.3. Se conocen compuestos mononucleares de estos ligandos con metales de la primera serie [28-29], compuestos polinucleares en los que actúan como puente [30] o como ligandos terminales y redes bi- y tridimensionales, en las que el rol de puente de estos ligandos juega un papel importante [31-39].



**Figura 9.1. 3:** Ácidos isonicotínico (Hinic) y nicotínico (Hnic)

El objetivo es entonces obtener compuestos mononucleares de Re(IV) con los mencionados ligandos que luego puedan actuar como ligandos complejos frente a metales de transición *3d* para dar lugar a especies polinucleares heterobimetálicas.

## COMPLEJOS DE Re(IV) CON DIAZINAS

### 9.2- $(\text{NBu}_4)[\text{ReCl}_5(\text{L})]$ con $\text{L} = \text{pyz}$ (15), $\text{pym}$ (16) y $\text{pyd}$ (17)

#### Técnica de síntesis

La síntesis de los tres compuestos es análoga, utilizando la diazina correspondiente en cada caso.

Hexaclororrenato(IV) de potasio,  $\text{K}_2[\text{ReCl}_6]$  (72 mg, 0,15 mmol) y un exceso de la diazina correspondiente (120 mg, 1,5 mmol) se suspenden en dmf (1 mL) y se calienta la mezcla a 125 °C, hasta alcanzar una coloración ámbar verdosa luego de 3 (pyd), 4 (pyz) y 5 horas (pym). Luego de enfriar, la solución se filtra y se evapora a 60 °C hasta completar la eliminación del disolvente. El residuo se extrae con una mezcla MeCN:EtOH (1:1 v/v) y se añade  $(\text{NBu}_4)\text{Cl}$  (50 mg, 0,18 mmol). Si es necesario se filtra y se deja evaporar lentamente. En un tiempo de tres días a una semana precipita un sólido cristalino de color verde claro en todos los casos, con rendimiento de 60 % para pyz, 80 % para pym y 40 % para pyd.

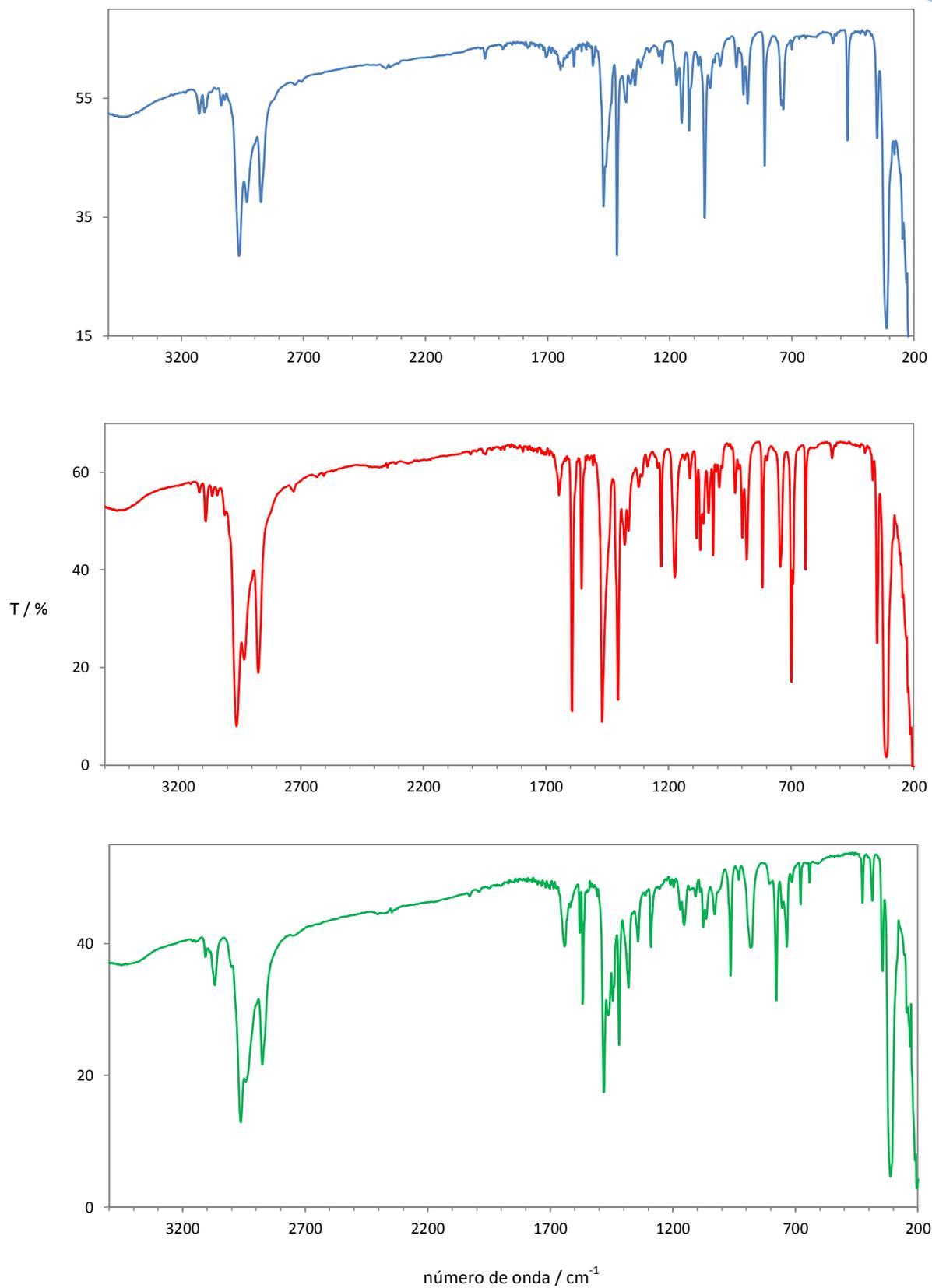
#### Caracterización estructural

Se caracterizan los sólidos mediante análisis elemental de elementos livianos, los resultados se muestran en la tabla 9.2.1. Los compuestos ajustan a la fórmula  $(\text{NBu}_4)[\text{ReCl}_5(\text{L})]$  con  $\text{L} = \text{pyz}$ ,  $\text{pym}$  y  $\text{pyd}$ .

	Calculado (%)	$(\text{NBu}_4)[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]$ (15)	$(\text{NBu}_4)[\text{ReCl}_5(\text{pym})]$ (16)	$(\text{NBu}_4)[\text{ReCl}_5(\text{pyd})]$ (17)
<b>C</b>	35,0	35,0	34,6	34,6
<b>N</b>	6,1	6,0	6,0	5,7
<b>H</b>	5,9	5,9	5,9	6,0

**Tabla 9.2. 1:** Análisis elemental de elementos livianos para los compuestos (15), (16) y (17).

Se muestran en la figura 9.2.1 los espectros FTIR para los compuestos (15), (16) y (17). Se pueden observar algunas bandas correspondientes a la diazina coordinada, así como la banda correspondiente al *stretching* de los enlaces Re-Cl a 312  $\text{cm}^{-1}$ . También pueden apreciarse bandas correspondientes al contraíón tetrabutilamonio alrededor de 2900  $\text{cm}^{-1}$ . La asignación tentativa de algunas de las bandas de los tres complejos y del ligando pirazina se muestra en la tabla 9.2.2 [40-41].



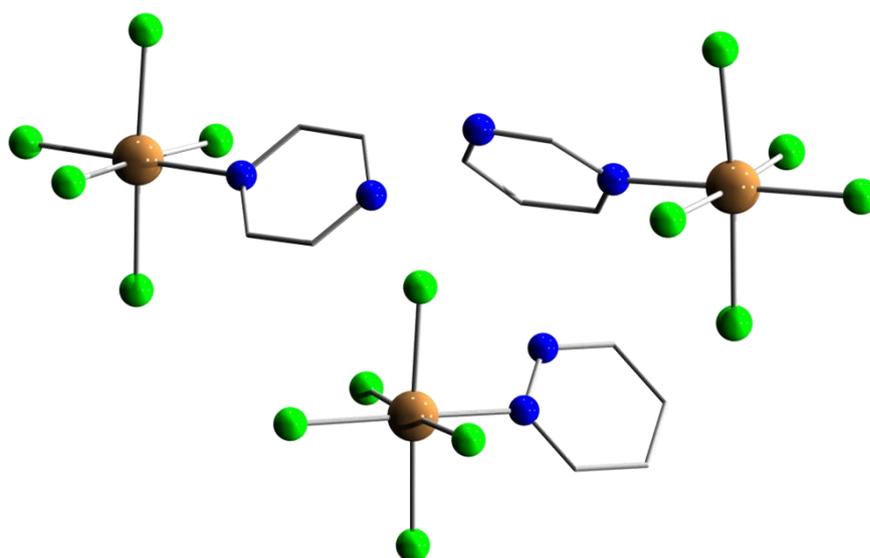
**Figura 9.2.1:** Espectros FTIR para los compuestos **(15)** (azul), **(16)** (rojo) y **(17)** (verde).

pyz	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )			Asignación
	(15)	(16)	(17)	
	3036 $m$	3088 $w$	3069 $w$	$\nu_{\text{(CH)}}$
	1514 $m$	1594 $s$	1579 $w$	$\nu_{\text{anillo}}$
1491 $m$		1555 $m$	1567 $m$	
1415 $s$	1415 $vs$	1407 $s$	1419 $s$	$\nu_{\text{anillo}}$
794 $s$	810 $s$	817 $m$	778 $s$	$\delta_{\text{anillo}}$
412 $s$	417 $s$		425 $w$	$\gamma_{\text{anillo}}$
	312 $vs$	312 $vs$	312 $vs$	$\nu_{\text{Re-Cl}}$

**Tabla 9.2. 2:** Asignación tentativa de las bandas presentes en el espectro FTIR de los compuestos (15), (16) y (17).

El espectro vibracional del anillo de las diazinas sufre pequeñas modificaciones al coordinar al ión metálico. La banda asignada como  $\gamma_{\text{anillo}}$  ese ve afectada por la coordinación corriéndose a frecuencias mayores, como se puede observar comparando las frecuencias para la pirazina y el compuesto (15). El resto de las bandas se desplazan levemente a frecuencias mayores [42-44].

Se obtienen cristales de calidad adecuada para difracción de rayos X en monocristales, por lo que se conoce la estructura de los tres compuestos, las que se pueden ver en la figura 9.2.2. Además se muestran los datos cristalográficos en la tabla 9.2.3 y una lista de distancias y ángulos de enlace en la tabla 9.2.4.



**Figura 9.2. 2:** Estructura de los aniones  $(\text{NBu}_4)[\text{ReCl}_5(\text{L})]$  con L = pyz (15), pym (16) y pyd (17).

Compuesto	(15)	(16)	(17)
<b>Formula</b>	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> Cl <sub>5</sub> N <sub>3</sub> Re	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> Cl <sub>5</sub> N <sub>3</sub> Re	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> Cl <sub>5</sub> N <sub>3</sub> Re
<b>Peso fórmula</b>	686	686	686
<b>Sistema cristalino</b>	monoclínico	triclínico	monoclínico
<b>Grupo espacial</b>	P <sub>2</sub> /c	P(-1)	P <sub>2</sub> /n
<b>Z</b>	4	2	4
<b>a</b>	10,8300(6)	8,863(1)	10,853(1)
<b>b</b>	33,1170(19)	10,546(1)	19,204(1)
<b>c (Å)</b>	8,6825(5)	10,402(2)	13,933(1)
<b>α</b>	90,0	96,302(2)	90,0
<b>β</b>	111,901(1)	92,249(2)	104,280(2)
<b>γ (°)</b>	90,0	110,694(2)	90,0
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	2889,3(3)	1420,5(2)	2814,2(3)
<b>T (K)</b>	293(2)	293(2)	293(2)
<b>D<sub>c</sub> (g cm<sup>-3</sup>)</b>	1,577	1,604	1,619
<b>F(000)</b>	1364	682	1364
<b>μ(mm<sup>-1</sup>)</b>	4,680	4,759	4,805
<b>Refl. Colect./obs.</b>	40388/8388	44083/9842	33891/3114
<b>Bondad de ajuste en F<sup>2</sup></b>	1,042	1,064	1,208
<b>R<sub>1</sub><sup>a</sup> [I &gt; 2s(I)]</b>	0,0261	0,0185	0,0434
<b>wR<sub>2</sub><sup>b</sup> [I &gt; 2s(I)]</b>	0,0597	0,0425	0,1087
<b>Dr<sub>min.</sub> (eÅ<sup>-3</sup>)</b>	- 0,815	-0,794	-0,852

$$^a R_1 = \frac{\sum(|F_o| - |F_c|)}{\sum|F_o|}$$

$$^b wR_2 = \frac{\{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}}{\text{y } w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (mP)^2 + nP]} \text{ con } P = [F_o^2 + 2F_c^2]/3, m = 0,0292 \text{ (15)}, 0,0184 \text{ (16)} \text{ y } 0,0303 \text{ (17)} \text{ y } n = 0,21 \text{ (15)}, 0,4528 \text{ (16)} \text{ y } 24,3462 \text{ (17)}.$$

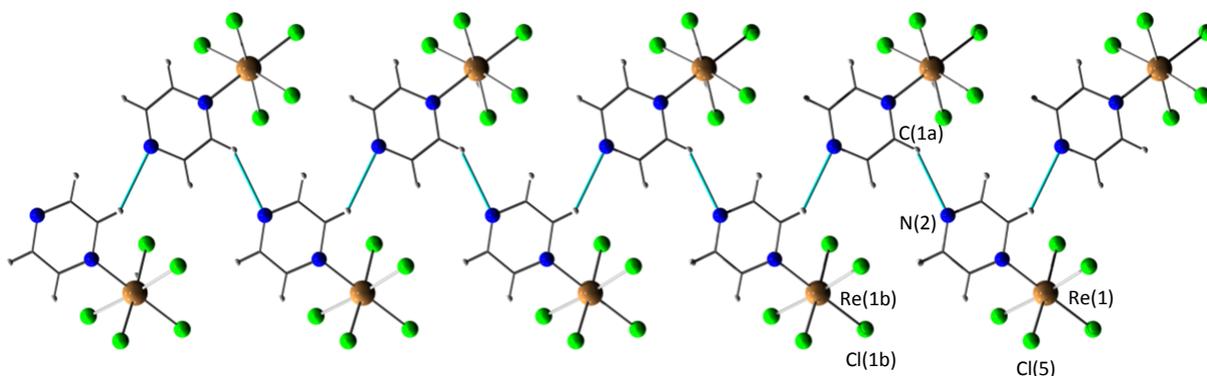
**Tabla 9.2. 3:** Datos cristalográficos para los compuestos (15), (16) y (17).

La estructura de los compuestos consiste en aniones [ReCl<sub>5</sub>(L)]<sup>-</sup> y cationes NBu<sub>4</sub><sup>+</sup> unidos por interacciones de tipo electrostático y fuerzas de Van Der Waals. El átomo de renio muestra una geometría octaédrica distorsionada, coordinado a cinco átomos de cloro y la diazina correspondiente, de forma monodentada por uno de los átomos de nitrógeno del anillo. La distancia de enlace Re-Cl promedio es de 2,338(1), 2,338(1) y 2,335(3) Å mientras que la distancia Re-N es de 2,173(2), 2,170(2) y 2,123(6) Å para (15), (16) y (17) respectivamente, lo que se encuentra de acuerdo con lo reportado en literatura para compuestos similares de Re(IV) [17, 27, 45-60]. Asimismo, se observa que las distancias Re...Cl en posición *trans* al nitrógeno coordinado son levemente más cortas que las que se encuentran en posición *cis*.

Los ligandos diazina se mantienen planos y sus distancias de enlace C-C y C-N están de acuerdo con las distancias reportadas para las diazinas libres [61-63]. El plano del anillo forma un ángulo con el plano ecuatorial alrededor del átomo de renio que contiene al átomo de N de  $87,7^\circ$ ,  $45,5^\circ$  y  $38,5^\circ$  para los compuestos (15), (16) y (17) respectivamente.

Las distancias y ángulos en los cationes tetrabutilamonio concuerdan con las esperadas. La dispersión observada en las distancias de enlace N-C y C-C, y en los ángulos N-C-C y C-C-C sin duda tiene origen en la agitación térmica, lo que es observado comúnmente en cristales que contienen este catión orgánico.

En el compuesto (15) los aniones  $[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]^-$  interactúan entre sí débilmente a través de los anillos de pirazina, mediante un patrón  $\text{N}(2) \cdots \text{H}-\text{C}(1a)$  ( $2,586 \text{ \AA}$ ,  $a = +x, 0,5-y, -0,5+z$ ), construyendo un motivo en zigzag que se extiende a lo largo del eje  $c$ , como se muestra en la figura 9.2.3.



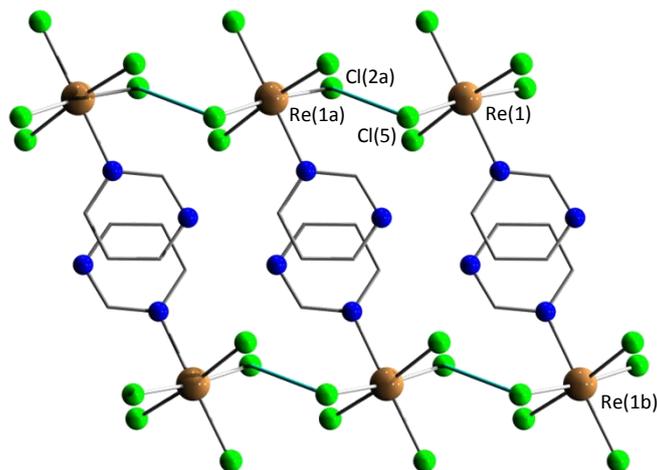
**Figura 9.2. 3:** Vista a lo largo del eje  $a$  que muestra las interacciones  $\text{N}(2) \cdots \text{H}-\text{C}(1a)$  (en celeste) entre los iones  $[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]^-$  en el compuesto (15).

En las direcciones  $a$  y  $b$  en cambio, los aniones se encuentran separados por cationes  $\text{NBu}_4^+$ , lo que conduce a un empaquetamiento en capas de aniones y cationes en estas direcciones. El valor de la distancia  $\text{Cl} \cdots \text{Cl}$  más corta ( $\text{Cl}(5) \cdots \text{Cl}(1b)$ ) es de  $5,932(1) \text{ \AA}$ , mientras que la menor distancia  $\text{Re} \cdots \text{Re}$  ( $\text{Re}(1) \cdots \text{Re}(1b)$ ) es de  $8,683(1) \text{ \AA}$  ( $b = +x, +y, -1+z$ ). Existen contactos  $\text{Cl} \cdots \text{H}$  débiles entre los átomos de cloro de los aniones  $[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]^-$  y los átomos de hidrógeno de los cationes  $\text{NBu}_4^+$ , que ayudan a estabilizar la estructura.

(15)		(16)		(17)	
Distancias de enlace (Å)					
Re(1)-N(1)	2,173(2)	Re(1)-N(1)	2,170(1)	Re(1)-N(1)	2,123(6)
Re(1)-Cl(1)	2,320(1)	Re(1)-Cl(3)	2,313(1)	Re(1)-Cl(3)	2,319(4)
Re(1)-Cl(2)	2,336(1)	Re(1)-Cl(1)	2,342(1)	Re(1)-Cl(5)	2,335(4)
Re(1)-Cl(5)	2,340(1)	Re(1)-Cl(2)	2,343(1)	Re(1)-Cl(1)	2,338(3)
Re(1)-Cl(4)	2,340(1)	Re(1)-Cl(5)	2,344(1)	Re(1)-Cl(2)	2,340(3)
Re(1)-Cl(3)	2,353(1)	Re(1)-Cl(4)	2,346(1)	Re(1)-Cl(4)	2,341(4)
Ángulos de enlace (°)					
N(1)-Re(1)-Cl(1)	178,53(5)	N(1)-Re(1)-Cl(3)	179,29(4)	N(1)-Re(1)-Cl(3)	178,2(2)
N(1)-Re(1)-Cl(2)	89,54(5)	N(1)-Re(1)-Cl(1)	87,85(4)	N(1)-Re(1)-Cl(5)	88,9(2)
N(1)-Re(1)-Cl(5)	87,94(5)	N(1)-Re(1)-Cl(2)	87,15(5)	N(1)-Re(1)-Cl(1)	87,4(2)
N(1)-Re(1)-Cl(4)	88,10(5)	N(1)-Re(1)-Cl(5)	87,27(5)	N(1)-Re(1)-Cl(2)	88,0(2)
N(1)-Re(1)-Cl(3)	87,30(1)	N(1)-Re(1)-Cl(4)	87,01(4)	N(1)-Re(1)-Cl(4)	88,5(2)
Cl(1)-Re(1)-Cl(2)	91,08(3)	Cl(3)-Re(1)-Cl(1)	92,44(2)	Cl(3)-Re(1)-Cl(5)	92,2(1)
Cl(1)-Re(1)-Cl(5)	91,46(2)	Cl(3)-Re(1)-Cl(2)	93,49(3)	Cl(3)-Re(1)-Cl(1)	91,2(1)
Cl(1)-Re(1)-Cl(4)	93,25(3)	Cl(3)-Re(1)-Cl(5)	92,07(3)	Cl(3)-Re(1)-Cl(2)	90,9(1)
Cl(1)-Re(1)-Cl(3)	91,36(2)	Cl(3)-Re(1)-Cl(4)	92,71(2)	Cl(3)-Re(1)-Cl(4)	92,9(1)
Cl(2)-Re(1)-Cl(5)	177,31(2)	Cl(1)-Re(1)-Cl(2)	90,23(2)	Cl(5)-Re(1)-Cl(1)	89,7(1)
Cl(2)-Re(1)-Cl(4)	89,47(2)	Cl(1)-Re(1)-Cl(5)	90,352(2)	Cl(5)-Re(1)-Cl(2)	176,8(1)
Cl(2)-Re(1)-Cl(3)	89,72(2)	Cl(1)-Re(1)-Cl(4)	174,83(2)	Cl(5)-Re(1)-Cl(4)	88,7(1)
Cl(5)-Re(1)-Cl(4)	89,51(2)	Cl(2)-Re(1)-Cl(5)	174,37(2)	Cl(1)-Re(1)-Cl(2)	91,0(1)
Cl(5)-Re(1)-Cl(3)	91,10(2)	Cl(2)-Re(1)-Cl(4)	88,95(2)	Cl(1)-Re(1)-Cl(4)	175,6(1)
Cl(4)-Re(1)-Cl(3)	175,33(2)	Cl(5)-Re(1)-Cl(4)	89,98(2)	Cl(2)-Re(1)-Cl(4)	90,4(1)

Tabla 9.2. 4: Distancias y ángulos de enlace seleccionado para los compuestos (15), (16) y (17).

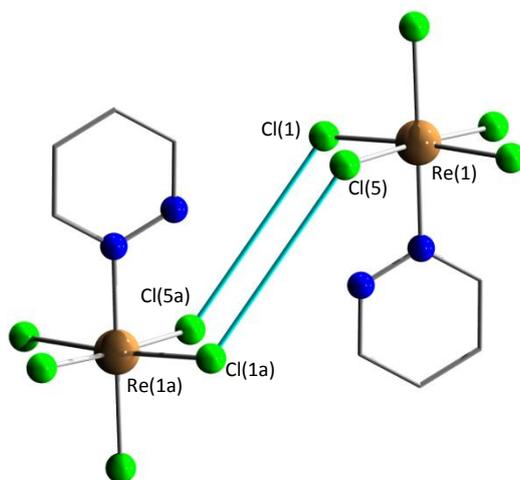
En el compuesto (16) la distancia Cl  $\cdots$  Cl más corta entre los aniones [ReCl<sub>5</sub>(pym)]<sup>-</sup> es de 4,361(1) Å (Cl(5)  $\cdots$  Cl(2a), a = x + 1, y, z). Esto genera cadenas a lo largo del eje x con una distancia Re(1)  $\cdots$  Re(1a) de 8,863(1) Å. Las cadenas adyacentes de aniones se empaquetan mediante interacciones  $\pi$  -  $\pi$  que tienen lugar entre los anillos de pirimidina con una distancia interplanar de 3,63 Å y una eficiencia de solapamiento de del 60 %. Todo esto se muestra en la figura 9.2.4.



**Figura 9.2. 4:** Dibujo en perspectiva de los aniones  $[\text{ReCl}_5(\text{pym})]^-$  que muestra la menor distancia  $\text{Cl} \cdots \text{Cl}$  (en celeste) y el apilamiento  $\pi - \pi$  entre cadenas en **(16)**.

La menor distancia  $\text{Re} \cdots \text{Re}$  observada en la estructura se encuentra entre átomos de Re de diferentes cadenas y es de 8,517 Å ( $\text{Re}(1) \cdots \text{Re}(1b)$ ,  $b = x+1, y+1, z+1$ ). El compuesto puede ser visto entonces como pares de cadenas intercaladas con cationes tetrabutilamonio.

En el compuesto **(17)** no se observan interacciones  $\pi - \pi$ , sino que los aniones se empaquetan gracias a fuerzas más débiles. Al igual que en los casos anteriores se aprecian distancias  $\text{Cl} \cdots \text{Cl}$  cortas entre unidades de  $[\text{ReCl}_5(\text{pyd})]^-$  de 4,627(1) Å ( $\text{Cl}(1) \cdots \text{Cl}(5a)$ ,  $a = x+1, y, z+1$ ), que llevan a la formación de pseudo-dímeros, como se muestra en la figura 9.2.5, los que se ubican en capas intercaladas con los cationes tetrabutilamonio.



**Figura 9.2. 5:** Vista de los contactos  $\text{Cl} \cdots \text{Cl}$  (en celeste) entre aniones  $[\text{ReCl}_5(\text{pyd})]^-$  en **(17)**.

La distancia  $\text{Re(1)} \cdots \text{Re(1a)}$  entre dímeros es de  $7,206(1) \text{ \AA}$  siendo la distancia Re-Re más corta observada en el cristal. Luego, cada pseudo-dímero posee cuatro iones complejos vecinos, con los cuales la distancia Re-Re es de  $9,020(1) \text{ \AA}$ .

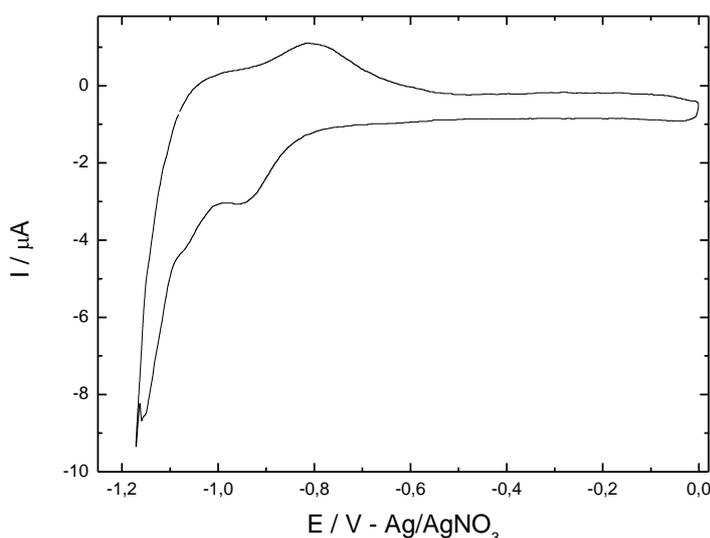
### Propiedades electroquímicas

Los perfiles voltamperométricos fueron evaluados para un electrodo de oro en disoluciones de los compuestos (15), (16) y (17) en acetonitrilo con perclorato de tetraetilamonio  $0,04 \text{ M}$  como electrolito soporte. Se analizaron disoluciones  $1 \text{ mM}$  en los complejos (15), (16) y (17) y  $1 \text{ mM}$  en los ligandos. Se aplicaron diferentes rutinas electroquímicas:

- Voltametría cíclica a velocidades de barrido de potencial variables entre  $0,005 \text{ Vs}^{-1} \leq v \leq 0,10 \text{ Vs}^{-1}$  desde un potencial catódico  $E_c = -1,45 \text{ V}$  a un potencial anódico  $E_a = +0,90 \text{ V}$ .
- barridos de potencial a  $v = 0,05 \text{ Vs}^{-1}$  con a) un potencial  $E_c$  constante y cambios graduales de  $E_a$  o b) un potencial  $E_a$  constante y cambios graduales de  $E_c$ .

El perfil voltamperométrico obtenido para los tres ligandos es el mismo, tal como se muestra en la figura 9.2.6. El perfil se caracteriza por una contribución anódica a  $-0,82 \text{ V}$  y una contribución catódica a  $-0,97 \text{ V}$ , que involucran el intercambio de un electrón, superpuesta con la reducción catódica del sistema disolvente-electrolito soporte.

La figura 9.2.7 muestra el perfil voltamperométrico para el complejo con (15). Para este compuesto la cupla  $\text{Re(III)/Re(IV)}$  se localiza a  $-0,97 \text{ V}$ , mostrando una transferencia electrónica mediante un mecanismo EC. Esto se puede establecer ya que la diferencia ( $E_{pc} - E_{pa}$ ) es igual a  $0,10 \text{ V}$ , la relación de las intensidades de corriente ( $I_{pa}/I_{pc}$ ) es menor que 1 a bajas velocidades de escaneo (pero tiende a 1 al aumentar la velocidad) y el valor del potencial de pico varía con la velocidad. Además, la especie electroactiva difunde sobre el electrodo, ya que existe una relación lineal entre  $I_p$  y  $v^{1/2}$ .

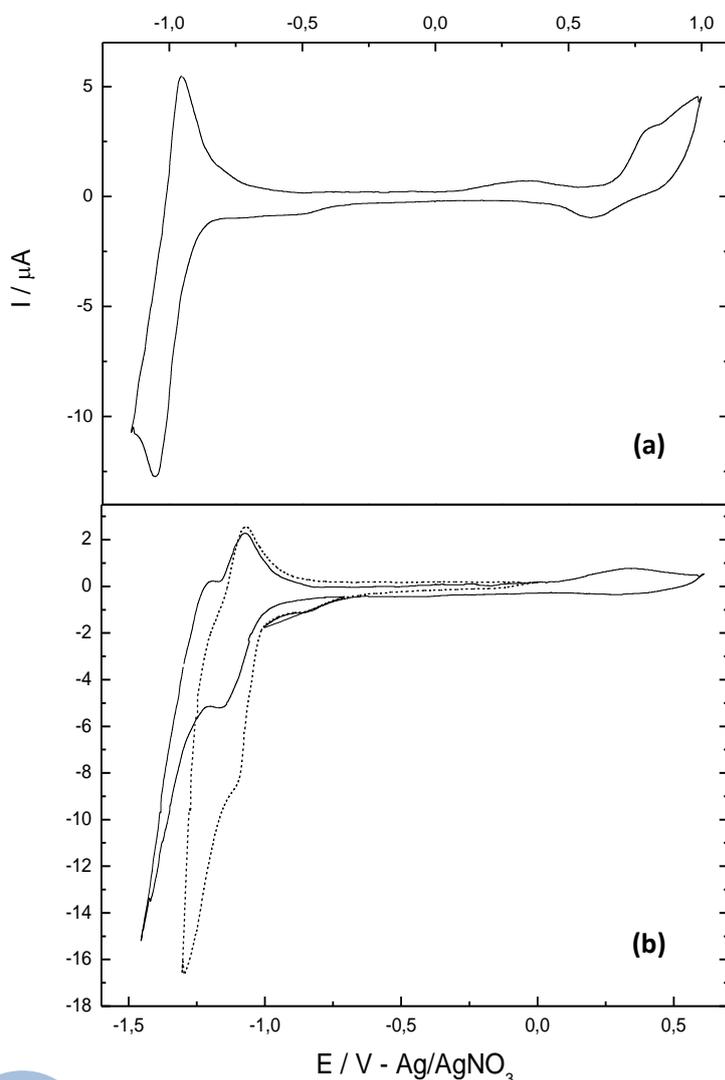


**Figura 9.2.6:** Perfil voltamperométrico de  $\text{Au-pc}$  en piridazina  $1 \text{ mM}$  en perclorato de tetraetilamonio  $0,04 \text{ M}$  en acetonitrilo a  $v = 0,050 \text{ Vs}^{-1}$ .

También se detecta una contribución anódica a 0,76 V, la cual puede asignarse a la oxidación de Re(IV) a Re(V), sin cambios en la esfera de coordinación del complejo. Esta contribución anódica se detecta solamente en el caso de (15). Su contrapico catódico no se aprecia, ya que este se encuentra solapado con las contribuciones del sistema electrolito soporte-disolvente.

Para (16) el valor de potencial de pico de las contribuciones anódica y catódica relacionadas con la cupla Re(III)/Re(IV) vale  $E_{pa} = 1,12$  V y  $E_{pc} = 1,15$  V para todas las  $\nu$  estudiadas. El proceso es de difusión e implica una transferencia electrónica lenta. Además, debido a la superposición de las cuplas con las del sistema electrolito soporte en acetonitrilo, no es posible cuantificar la intensidad de la contribución catódica relacionada.

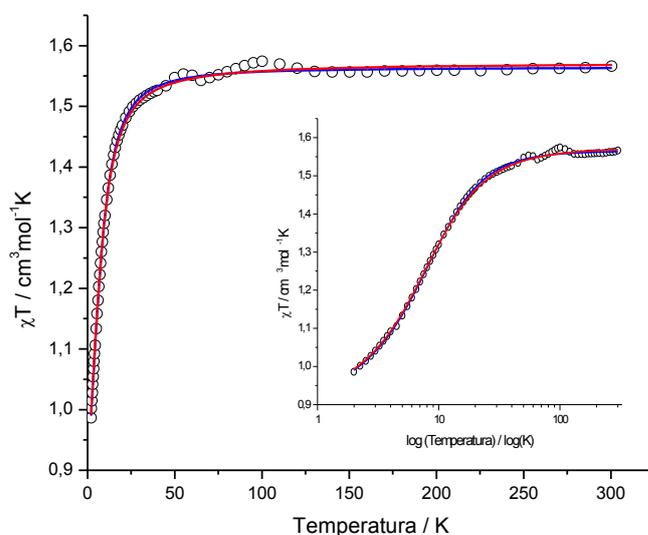
Para el complejo (17), la cupla Re(III)/Re(IV) se observa a valores de potencial más catódicos,  $E_{pa} = 1,12$  V,  $E_{pc} = 1,22$  V. En este caso, el proceso también implica una transferencia electrónica lenta de tipo EC, pero es tan lenta que para  $\nu < 0,010$  Vs<sup>-1</sup> la contribución catódica no se detecta. Al igual que para (15) la  $I_p$  ajusta linealmente con  $\nu^{1/2}$ , la diferencia de los valores de potencial ( $E_{pc} - E_{pa}$ ) es mayor que 0,06 V, la relación de las intensidades de pico ( $I_{pa}/I_{pc}$ ) es menor que 1 a bajas velocidades de escaneo (pero tiende a 1 al aumentar  $\nu$ ) y el potencial de pico cambia con  $\nu$ .



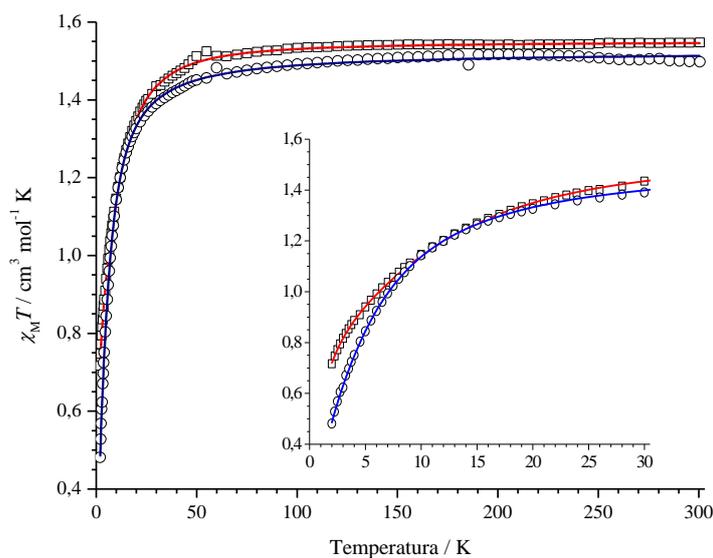
**Figura 9.2.7:** (a) Perfil voltamperométrico de Au-*pc* en  $[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]^-$  1 mM en perclorato de tetretilamonio 0,04 M en acetonitrilo a una velocidad  $\nu = 0,050$  Vs<sup>-1</sup>. (b) perfil obtenido en  $[\text{ReCl}_5(\text{L})]^-$  1 mM para el complejo (16) (línea punteada) y el complejo (17) (línea sólida).

Propiedades magnéticas

Se muestra la variación de  $\chi_M T$  vs. T para el compuesto (15) en el gráfico de la figura 9.2.8 y las curvas para los compuestos (16) y (17) en el gráfico de la figura 9.2.9.



**Figura 9.2. 8:** Variación de  $\chi_M T$  vs. T para el compuesto (15). La línea sólida roja muestra la curva de ajuste para  $D > 0$  y la línea azul para  $D < 0$ . El recuadro muestra la variación de  $\chi_M T$  vs.  $\log(T)$



**Figura 9.2.9:** Variación de  $\chi_M T$  vs. T para los compuestos (16) (círculos) y (17) (cuadrados). En línea sólida se muestra la curva de ajuste, en rojo para (16) y en azul para (17). El recuadro muestra la variación de los datos a  $T < 30$  K.

A temperatura ambiente el valor de  $\chi_M T$  es 1,58, 1,51 y 1,55  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$  para los compuestos (15), (16) y (17) respectivamente, lo que resulta muy cercano al valor esperado para un complejo mononuclear de Re(IV) magnéticamente aislado ( $\chi_M T \approx 1,60$

$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$  para  $S_{\text{Re}} = 3/2$  y  $g = 1,8 - 1,9$ ) [45]. En el caso del compuesto (15) los valores de  $\chi_{\text{M}}T$  permanecen prácticamente constantes al enfriar hasta 60 K, decreciendo a temperaturas más bajas, tendiendo a un valor de  $0,95 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ , lo que se puede ver en la figura 9.2.8, en el recuadro con escala logarítmica. Para los compuestos (16) y (17) las curvas se muestran en la figura 9.2.9. Las mismas permanecen prácticamente constantes hasta una temperatura de 60 K, decreciendo a temperaturas menores, hasta alcanzar un valor de  $0,48$  (16) y  $0,72$  (17)  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$  a una temperatura de 1,9 K. No se observa ningún máximo para la susceptibilidad en el rango de temperatura explorado.

En base a estudios magnetoestructurales previos de complejos mononucleares de Re(IV) [45-46], este descenso en los valores de  $\chi_{\text{M}}T$  puede atribuirse al desdoblamiento a campo cero, el cual, como ya se mencionó en el capítulo VIII, es muy grande para el Re(IV) en un entorno octaédrico distorsionado. Sin embargo, los valores observados para  $\chi_{\text{M}}T$  a una temperatura de 1,9 K son ligeramente más bajos que los esperados para complejos mononucleares de Re(IV) magnéticamente diluidos ( $0,9 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ ) lo que seguramente se origina en interacciones antiferromagnéticas entre los portadores de espín.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, se analizan los datos experimentales mediante la expresión teórica para la susceptibilidad magnética que se muestra en las ecuaciones 9.2.1 derivadas del Hamiltoniano de la ecuación 8.4.4, en las que se ha incluido un término  $\theta$ , que tiene en cuenta la interacción magnética entre las unidades mononucleares [64]:

$$\chi_{\parallel} = \frac{N\beta^2 g_{\parallel}^2}{4k(T-\theta)} \frac{1+9e^{-2D/kT}}{1+e^{-2D/kT}} \quad 9.2.1$$

$$\chi_{\perp} = \frac{N\beta^2 g_{\perp}^2}{4k(T-\theta)} \frac{1+\left(\frac{3kT}{4D}\right)\left(1-e^{-\frac{2D}{kT}}\right)}{1+e^{-2D/kT}}$$

$$\chi_m = \frac{\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp}}{3}$$

La gran anisotropía del Re(IV) genera un valor de  $D$  grande junto con diferentes valores de  $g_{\parallel}$  y  $g_{\perp}$ . Considerando todos los parámetros involucrados el ajuste de los datos experimentales resulta en varias soluciones matemáticas posibles. Sin embargo, en todas ellas el valor absoluto de  $D$  y el valor principal de  $g$  permanecen prácticamente constantes. A su vez, se ha medido la susceptibilidad magnética en muestras policristalinas pulverizadas, por lo que de estas medidas no es posible definir valores de  $g_{\parallel}$  y  $g_{\perp}$  confiables junto con  $\theta$  y el signo de  $D$ .

En el caso del compuesto (15) la curva ajusta perfectamente con  $\theta = 0$  y  $g_{\parallel} = g_{\perp} = g$  (lo que evita la sobreparametrización), lo que implica que la sustancia es magnéticamente diluida. Los aniones  $[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]^{-}$  paramagnéticos en la celda del compuesto (15) se encuentran separados entre sí debido a los cationes voluminosos

tetrabutylamonio. Las interacciones Cl...Cl más cortas (5,93 Å) parecen ser demasiado largas para que se dé un acoplamiento magnético significativo a través del espacio.

Para los compuestos (16) y (17) si se toma un valor de  $\theta$  de cero, las curvas calculadas no ajustan bien a los datos experimentales, especialmente a bajas temperaturas. Sin embargo, cuando se incluye  $\theta$  se obtiene un ajuste excelente entre los datos experimentales y los calculados.

El ajuste mediante mínimos cuadrados de los valores experimentales para estos compuestos lleva a los parámetros que se muestran en la tabla 9.2.5.

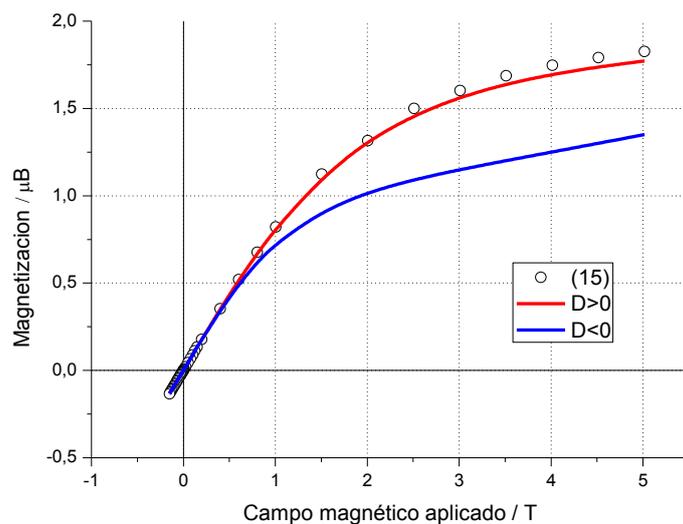
Compuesto	$ 2D $ (cm <sup>-1</sup> )	$g_{\text{Re}}$	$\theta$ (K)	$R^2 \times 10^5$
(15)	18,8	1,830	0	1,4
(16)	12,4	1,803	-2,33	2,26
(17)	28,2	1,818	-0,75	0,82

**Tabla 9.2. 5:** Parámetros obtenidos del ajuste de los datos experimentales de  $\chi_M T$  vs. T, para los compuestos (15), (16) y (17).

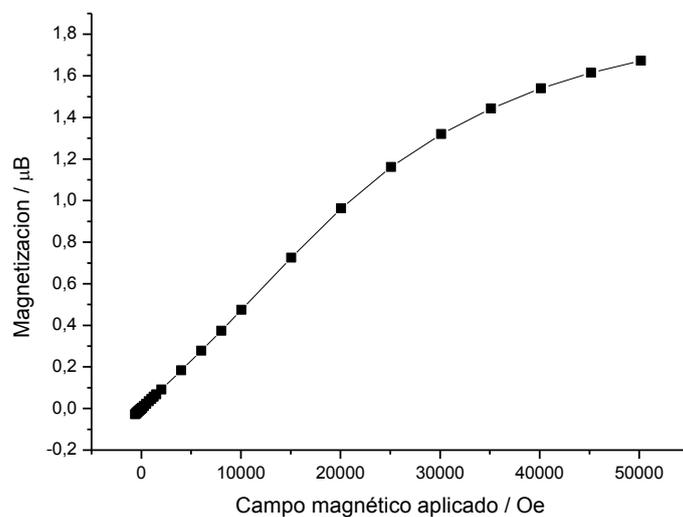
Como se puede ver en los gráficos de las figuras 9.2.8 y 9.2.9, las curvas calculadas reproducen muy bien el comportamiento de los datos experimentales en todo el rango de temperatura. El valor de  $|2D|$  obtenido del ajuste es un poco menor a los valores observados para otros complejos mononucleares que contienen ligandos bidentados, como  $[\text{ReCl}_4(\text{ox})]^{2-}$  y  $[\text{ReCl}_4(\text{mal})]^{2-}$  [45-46], pero resulta muy similar a los valores reportados para  $(\text{AsPh}_4)[\text{ReCl}_6]$  [45] y  $(\text{NBu}_4)[\text{ReCl}_5(\text{DMF})]$  [53].

En la figura 9.2.10 se muestra el gráfico de magnetización en función del campo aplicado para el compuesto (15). Se muestran las curvas calculadas con los parámetros del ajuste realizado anteriormente para  $\chi T$ , tanto para valores de  $D$  positivos (curva roja) como para valores de  $D$  negativos (curva azul). Se observa claramente que la curva roja ajusta correctamente la tendencia de los datos experimentales y no así la azul. Se puede concluir por tanto que  $D > 0$  para este compuesto.

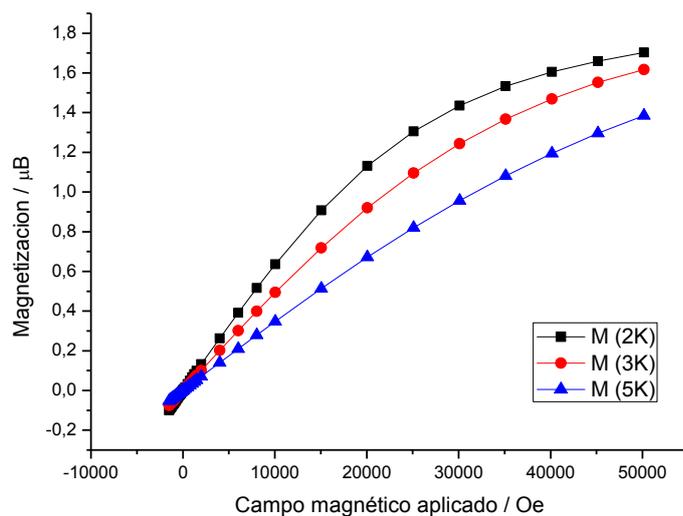
En las figuras 9.2.11 y 9.2.12 se muestran los gráficos de magnetización en función del campo para los compuestos (16) y (17) respectivamente. No se intentó en estos casos el ajuste de estas curvas debido a la presencia de interacciones antiferromagnéticas significativas.



**Figura 9.2.10:** Magnetización en función del campo aplicado para el compuesto (15). En línea sólida se muestran las curvas de ajuste, en rojo para  $D > 0$  y en azul para  $D < 0$ .



**Figura 9.2.11:** Magnetización en función del campo magnético aplicado para el compuesto (16), a una  $T = 2$  K.



**Figura 9.2.12:** Magnetización en función del campo magnético aplicado para el compuesto (17), a diferentes temperaturas.

Para los tres compuestos se observa que los datos tienden a un valor de magnetización de saturación cercano a 1,8  $\mu\text{B}$ , habitual en compuestos mononucleares de Re(IV) [45].

## COMPLEJOS DE Re(IV) CON ÁCIDO PIRAZINCARBOXÍLICO

### 9.3- $[ReCl_5(pyzo_2H)] \cdot H_2O$ , (18)

#### Técnica de síntesis

$(NBu_4)[ReCl_5(dmf)]$  (252 mg, 0,37 mmol) y un exceso de ácido 2-pirazincarboxílico (276 mg, 2,2 mmol) se suspenden en acetona previamente seca en tamices moleculares de 4 Å. La mezcla se calienta a reflujo durante 8 horas y la disolución amarilla resultante se deja enfriar a temperatura ambiente. Se filtra el exceso de  $pyzo_2H$  y se evapora el disolvente a temperatura ambiente con flujo continuo de aire. El sólido así obtenido se extrae con acetato de etilo, disolviéndose el producto pero no el ligando, y la solución se deja evaporar de la misma forma. El sólido finalmente obtenido se disuelve en etanol, y la disolución verde resultante se filtra y se adiciona lentamente sobre agua (30 mL) con agitación vigorosa. Se añade HCl diluido (3 M, 10 gotas) de forma de acidificar el medio. Se obtiene un sólido amarillo directamente de la mezcla, rendimiento 50 %. El sólido se recristaliza de MeCN:EtOH 1:1 v/v por evaporación lenta. Al cabo de una semana se obtienen cristales amarillos de buena calidad.

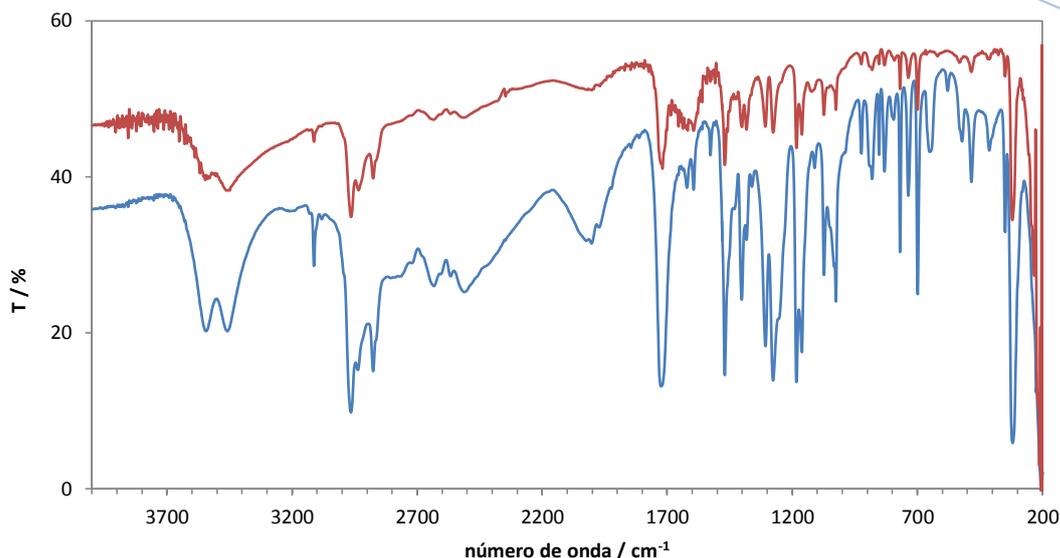
#### Caracterización estructural

El análisis elemental de elementos livianos, ajusta a la fórmula  $(NBu_4)[ReCl_5(pyzo_2H)] \cdot H_2O$ . Se muestran los datos en la tabla 9.3.1.

	Experimental (%)	Calculado (%)
N	5,7	5,8
C	35,0	34,5
O	6,0	5,5

**Tabla 9.3. 1:** Análisis elemental de elementos livianos para el compuesto (18).

Se muestra el espectro FTIR obtenido para el compuesto (18) comparado con el del ligando  $pyzo_2H$  en la figura 9.3.1.



**Figura 9.3.1:** Espectros FTIR para el compuesto (**18**) (azul) y el ligando pyzCO<sub>2</sub>H (rojo).

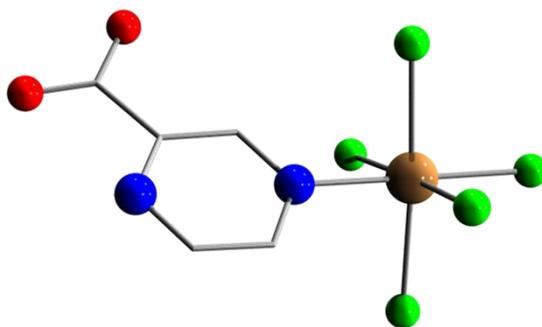
Como se puede apreciar, el espectro del complejo presenta la mayoría de las bandas del ligando, prácticamente en las mismas posiciones, pero varía la relación de intensidades entre bandas, lo que da idea de que se ha formado el complejo. La banda correspondiente al stretching asimétrico  $\nu_{as}(C=O)$  del carboxilato se mantiene invariante 1717 y 1718  $\text{cm}^{-1}$  para ligando y complejo respectivamente, y la banda correspondiente al stretching simétrico  $\nu_s(C-O)$  se observa a 1308 y 1307  $\text{cm}^{-1}$  en ligando y complejo respectivamente. Esto hace presumir que no es mediante este grupo que el ligando coordina al renio, ya que si esto ocurriera en forma monodentada, la banda asociada al  $\nu_s(C-O)$  se desplazaría a frecuencias mayores, mientras que la banda asociada al  $\nu_{as}(C=O)$  se desplazaría a frecuencias menores, como se ha reportado [24, 40, 42-44, 65].

El espectro vibracional del anillo de pirazina sufre pequeñas modificaciones, casi imperceptibles en este caso, tal cual se señaló oportunamente en el apartado anterior. Finalmente, se observa la banda correspondiente a las tensiones Re-Cl, a 319  $\text{cm}^{-1}$ . Se muestran en la tabla 9.3.2 las principales bandas del ligando y el nuevo compuesto, con sus correspondientes asignaciones tentativas.

número de onda (cm <sup>-1</sup> ) pyzCO <sub>2</sub> H (18)		Asignación	
3112 $m$	3112 $m$	V <sub>(C-H)</sub>	anillo de pyz
1402 $s$	1401 $s$	V <sub>anillo</sub>	
1073 $s$	1073 $s$	V <sub>H-bend</sub>	
1026 $s$	1026 $s$	V <sub>anillo</sub>	
769 $m$	769 $m$	δ <sub>anillo</sub>	
412 $w$	418 $w$	γ <sub>anillo</sub>	
1717 $s$	1718 $vs$	V <sub>as(C=O)</sub>	carboxilato
1308 $s$	1307 $s$	V <sub>s(C-O)</sub>	
	319	V <sub>Re-Cl</sub>	complejo

**Tabla 9.3. 2:** Asignación tentativa de las bandas para el espectro FTIR del compuesto (18).

Se obtienen cristales adecuados para difracción de rayos X, por lo que se conoce la estructura de (18). Se muestra un esquema de la estructura del anión [ReCl<sub>5</sub>(pyzCO<sub>2</sub>H)]<sup>-</sup> en la figura 9.3.1, y los datos cristalográficos y distancias y ángulos de enlace seleccionados en las tablas 9.3.3 y 9.3.4.



**Figura 9.3. 2:** Estructura del anión [ReCl<sub>5</sub>pyzCO<sub>2</sub>H]<sup>-</sup> en (18).

<b>Compuesto</b>	(15)
<b>Formula</b>	C <sub>21</sub> H <sub>42</sub> Cl <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Re
<b>Peso fórmula</b>	748,03
<b>Sistema cristalino</b>	monoclínico
<b>Grupo espacial</b>	P 1 <sub>2</sub> /n 1 (14)
<b>Z</b>	4
<b>a, b, c (Å)</b>	14,5961(7); 14,5961(7); 19,1525(9)
<b>β (°)</b>	96,73(0)
<b>Relaciones de celda</b>	a/b = 1,3165; b/c = 0,5789; c/a = 1,3122
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	3078,00(44)
<b>T (K)</b>	293(2)
<b>D<sub>c</sub> (g cm<sup>-3</sup>)</b>	1,61411
<b>μ(mm<sup>-1</sup>)</b>	4,680
<b>R<sub>1</sub><sup>a</sup> [I &gt; 2s(I)]</b>	0,0469

Tabla 9.3. 3: Datos cristalográficos para el compuesto (18).

La estructura de (18) es muy similar a las de los compuestos anteriores. Consiste en aniones [ReCl<sub>5</sub>(pyzCO<sub>2</sub>H)]<sup>-</sup> y cationes NBu<sub>4</sub><sup>+</sup> unidos por fuerzas electrostáticas y de Van Der Waals, junto con moléculas de agua de cristalización. El átomo de renio muestra una geometría octaédrica distorsionada, coordinado a cinco átomos de cloro y al ácido 2-pirazincarboxílico, de forma monodentada por el nitrógeno 4 del anillo. La distancia de enlace Re-Cl promedio es de 2,336(1) Å mientras que la distancia Re-N es de 2,168(2) Å, lo que se encuentra de acuerdo con lo observado para los compuestos (15), (16) y (17) y con lo reportado en literatura para compuestos similares de Re(IV) [17, 27, 45-60]. Las distancias Re-Cl en posición *trans* al nitrógeno coordinado también son levemente más cortas que las que se encuentran en posición *cis*. Todo esto concuerda además con lo observado para el compuesto análogo (NBu<sub>4</sub>)[ReBr<sub>5</sub>pyzCO<sub>2</sub>H] [27], aun que las distancias Re-Br son promedialmente más grandes que las Re-Cl.

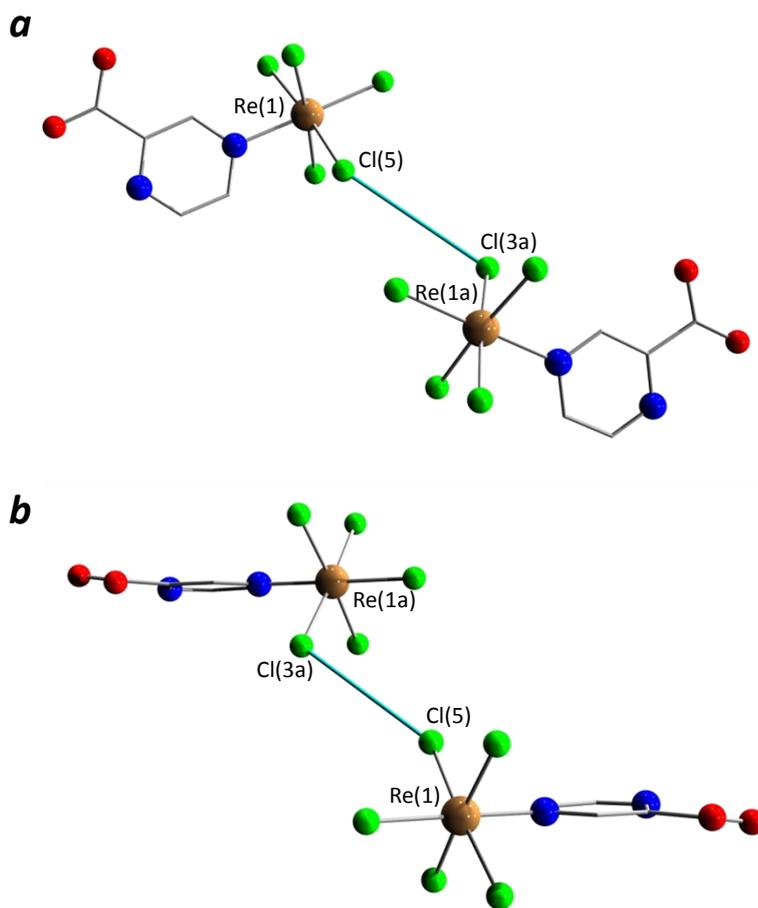
El ligando ácido 2-pirazincarboxílico se encuentra protonado, lo que se puede deducir mediante un estudio de las cargas presentes. El grupo carboxilato se mantiene coplanar al anillo de pirazina luego de la coordinación. El plano del ligando forma un ángulo con el plano ecuatorial alrededor del átomo de renio que contiene al nitrógeno, de 45,06(8)°.

Las distancias y ángulos en los cationes tetrabutilamonio concuerdan con las esperadas. Se observa, al igual que en los casos anteriores, dispersión en las distancias de enlace N-C y C-C, y en los ángulos N-C-C y C-C-C que sin duda tiene origen en la agitación térmica.

Distancias de enlace (Å)	
Re(1)-N(1)	2,168(2)
Re(1)-Cl(2)	2,328(1)
Re(1)-Cl(1)	2,330(1)
Re(1)-Cl(3)	2,332(1)
Re(1)-Cl(5)	2,338(1)
Re(1)-Cl(4)	2,350(1)
Ángulos de enlace (°)	
N(1)-Re(1)-Cl(2)	179,16(6)
N(1)-Re(1)-Cl(1)	87,18(6)
N(1)-Re(1)-Cl(3)	87,32(6)
N(1)-Re(1)-Cl(5)	88,31(6)
N(1)-Re(1)-Cl(4)	87,74(6)
Cl(2)-Re(1)-Cl(1)	91,99(3)
Cl(2)-Re(1)-Cl(3)	92,59(3)
Cl(2)-Re(1)-Cl(5)	92,53(3)
Cl(2)-Re(1)-Cl(4)	92,37(3)
Cl(1)-Re(1)-Cl(3)	90,95(3)
Cl(1)-Re(1)-Cl(5)	175,41(3)
Cl(1)-Re(1)-Cl(4)	90,43(3)
Cl(3)-Re(1)-Cl(5)	89,67(3)
Cl(3)-Re(1)-Cl(4)	174,80(3)
Cl(5)-Re(1)-Cl(4)	88,56(3)

**Tabla 9.3. 4:** Distancias y ángulos de enlace seleccionados para el compuesto (18).

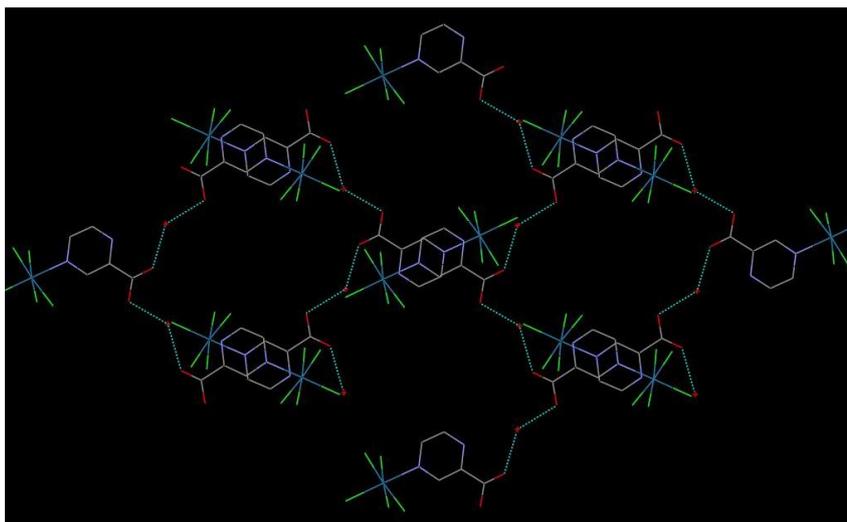
La distancia Cl $\cdots$ Cl entre aniones más corta es la Cl(5)-Cl(3a) = 4,706(1) Å,  $a = 1,5-x, -0,5+y, 1,5-z$ , la cual se muestra en la figura 9.3.3. Esta distancia permite interacciones Cl $\cdots$ Cl, como sucedía en los casos anteriores, que llevan a la formación de pseudo-dímeros a lo largo de la dirección  $a$ . Estos se ven rodeados de cationes tetrabutilamonio que los aíslan de los demás aniones, no permitiendo entre ellos otro tipo de interacciones adicionales.



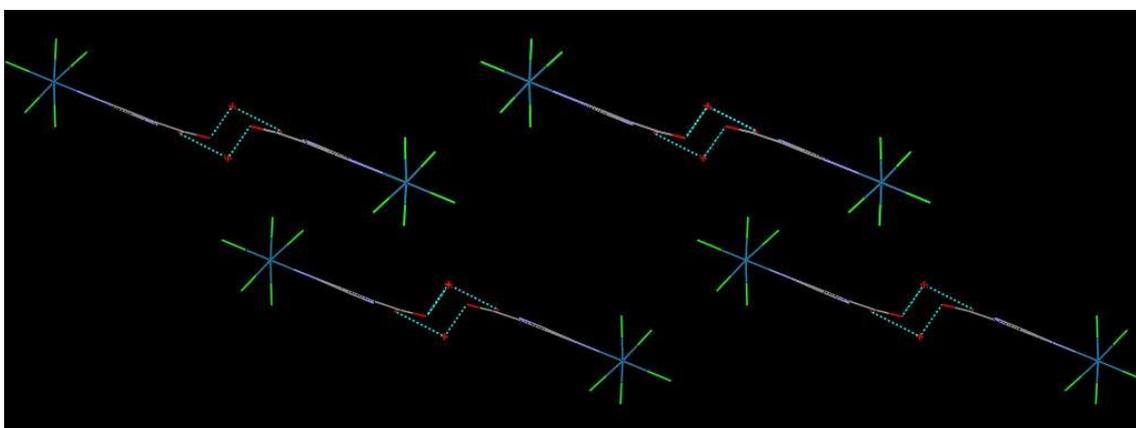
**Figura 9.3.3:** Distancia Cl . . . Cl más corta (celeste) para el compuesto (**18**). Se observa la formación de “dímeros” Re(1) – Re(1a),  $a = 1,5-x, -0,5+y, 1,5-z$ . Vista a lo largo de la dirección *a* y *b*, según se señala.

No existen para este compuesto interacciones entre los anillos de pirazina, a causa de que la distancia entre los mismos es grande. En los pseudo-dímeros estos se encuentran en una disposición alternada que no permite ningún tipo de interacción entre ellos.

Entre los grupos carboxilato de los aniones  $[\text{ReCl}_5(\text{pyzCO}_2\text{H})]^-$ , que se encuentran libres y las moléculas de agua de cristalización se establece una red de enlaces de hidrógeno, que estabiliza la estructura. Se muestra en la figura 9.3.4 una vista en la dirección *a* y en la figura 9.3.5 una vista en la dirección *b*, en la que se pueden ver los pseudo-dímeros ya mencionados (no se señalan las interacciones Cl . . . Cl) y los enlaces de hidrógeno entre ellos y las moléculas de agua, que se marcan en celeste.



**Figura 9.3. 4:** Vista en la dirección *a* de los enlaces de hidrógeno (líneas punteadas celestes) entre los aniones  $[\text{ReCl}_5(\text{pyzCO}_2\text{H})]^-$  y las aguas de cristalización.



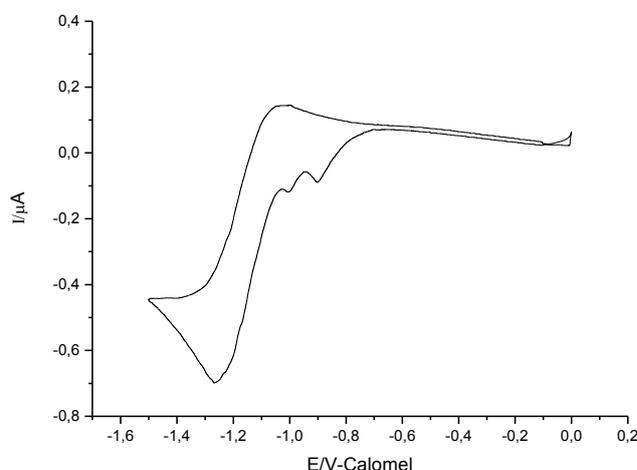
**Figura 9.3. 5:** Vista en la dirección *b* de los enlaces de hidrógeno (líneas punteadas celestes) entre los aniones  $[\text{ReCl}_5(\text{pyzCO}_2\text{H})]^-$  y las aguas de cristalización.

### Propiedades electroquímicas

El perfil voltamperométrico fue evaluado para un electrodo de oro en una disolución del compuesto (**18**) en acetonitrilo con perclorato de tetraetilamino 0,04 M como electrolito soporte. Las medidas se llevaron a cabo utilizando como electrodo de trabajo un disco de Au *pc*, una hoja de Pt como contraelectrodo y como referencia un electrodo de Calomel ( $E = 0,266$  V vs NHE). Todos los potenciales de esta sección están referidos a este electrodo. Se analizaron disoluciones 1 mM en el complejo (**18**) y 1 mM en el ligando.

Como rutina electroquímica se utilizaron barridos cíclicos de potencial a velocidades variables entre  $0,005 \text{ Vs}^{-1} \leq v \leq 0,10 \text{ Vs}^{-1}$  desde un potencial catódico  $E_c = -1,5 \text{ V}$  a un potencial anódico  $E_a = +1,0 \text{ V}$ .

El perfil voltamperométrico obtenido para el ligando se muestra en la figura 9.3.6. Se caracteriza por una contribución anódica a  $-1,05 \text{ V}$  y una contribución catódica a  $-1,25 \text{ V}$ , que involucran el intercambio de un electrón.



**Figura 9.3.6:** Perfil voltamperométrico de Au-pc en pyzCO<sub>2</sub>H 1 mM en perclorato de tetraetilamonio 0,04 M en acetonitrilo a una velocidad  $v = 0,050 \text{ Vs}^{-1}$ .

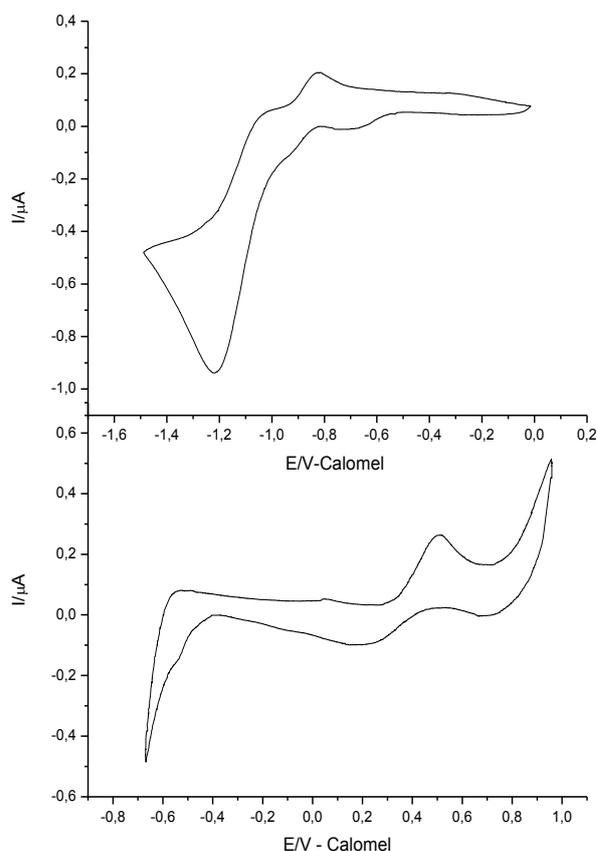
La figura 9.3.7 muestra el perfil voltamperométrico para el complejo (18). Para este compuesto se detecta la cupla Re(IV)/Re(III) localizada a  $-0,83 \text{ V}$ , mostrando una transferencia electrónica lenta mediante un mecanismo EC. Esto se puede establecer ya que la diferencia ( $E_{pc} - E_{pa}$ ) es aproximadamente igual a  $0,10 \text{ V}$ , la relación de las intensidades de corriente ( $I_{pa}/I_{pc}$ ) es levemente mayor que 1 a bajas velocidades de escaneo (pero tiende a 1 al aumentar la velocidad) y el valor del potencial de pico varía con la velocidad. Además, las especies electroactivas difunden sobre el electrodo, ya que existe una relación lineal entre  $I_p$  y  $v^{1/2}$ . Podemos suponer que a este potencial el electrodo de Au se encuentra cargado negativamente, tomando como referencia el valor reportado de  $E_{pzc} = -0,05 \text{ vs. Calomel}$ , en  $(\text{NEt}_4)\text{ClO}_4$   $0,002 \text{ M}$  en acetonitrilo [67], condiciones muy similares a las utilizadas en las experiencias aquí reportadas. El  $E_{pzc}$ , *Potential of Zero Charge*, es el potencial correspondiente al electrodo con carga nula o cero. Las cargas de las especies pueden considerarse intermedias, por lo que puede ocurrir que la propia densidad electrónica de los ligandos (con considerable deslocalización  $\pi$ ) se vea repelida por el Au cargado negativamente.

También se detecta la cupla Re(V)/Re(IV), sin cambios en la esfera de coordinación del complejo, es decir, sin pérdida de los ligandos, localizada a un potencial de  $0,49 \text{ V}$ . Se observa además que la especie reducida se adsorbe al electrodo, ya que existe una relación lineal entre  $I_{pc}$  y  $v$ . Esto puede explicarse si se considera el  $E_{pzc}$  del Au. A  $0,49 \text{ V}$  podemos suponer que el Au se encuentra cargado positivamente, por lo que

cuando el complejo se encuentra en su forma reducida y considerando además la densidad electrónica de los ligandos, tenderá a ser atraído por el electrodo. Sin embargo, cuando se encuentra en su forma oxidada, la densidad electrónica de los ligandos no alcanza para compensar la carga +4 proveniente del Re, por lo que el complejo es lo suficientemente positivo como para ser repelido por el electrodo, logrando difundir. Se observa una relación lineal entre  $I_{pa}$  y  $v^{1/2}$ .

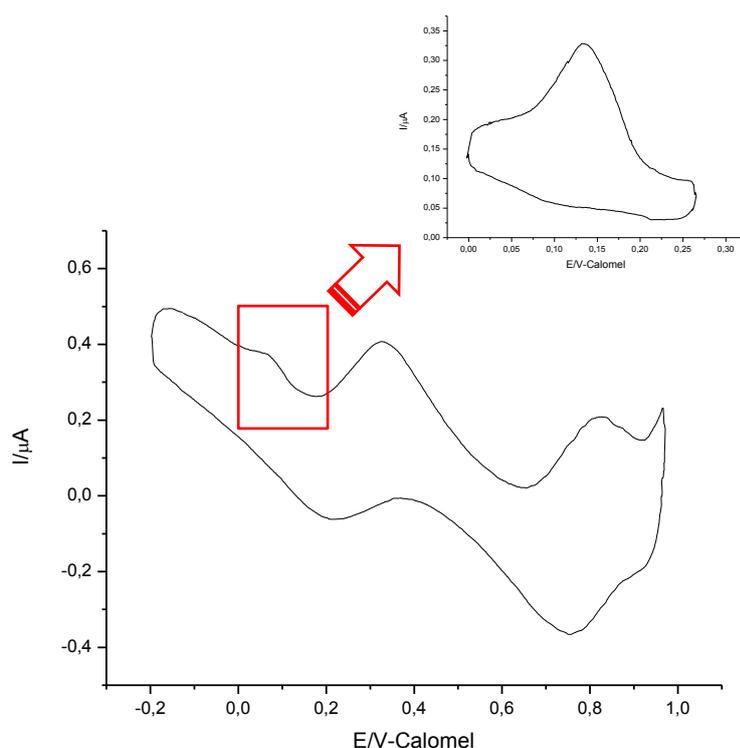
También se detecta un pico a -0,52 V, probablemente asociado a procesos redox del ligando  $\text{pyzCO}_2\text{H}$ . En este caso se observa una relación lineal de  $I_{pa}$  con  $v$  y de  $I_{pc}$  con  $v^{1/2}$ . Esto implica que las especies oxidadas del ligando se adsorben al electrodo, el cual se encuentra cargado negativamente en este potencial. El efecto de deslocalización de la carga presente en el ligando se ve de alguna forma contrarrestado por la oxidación, por lo que la especie no resulta repelida por el electrodo, sino que se adhiere al mismo. A su vez, al reducir la especie, que presentaba una considerable deslocalización de la carga negativa, este efecto se ve potenciado, y por tanto la especie es repelida por el electrodo y difunde.

Vale la pena hacer notar que para este compuesto el perfil voltamperométrico cambia en ciclos sucesivos. En el transcurso de los experimentos se detecta una nueva cupla, que involucra al perrenato,  $\text{Re(VII)}$ , y se evidencia además con la formación de un sólido blanco que se deposita en el fondo de la celda. Esta cupla se muestra en la figura 9.3.8.

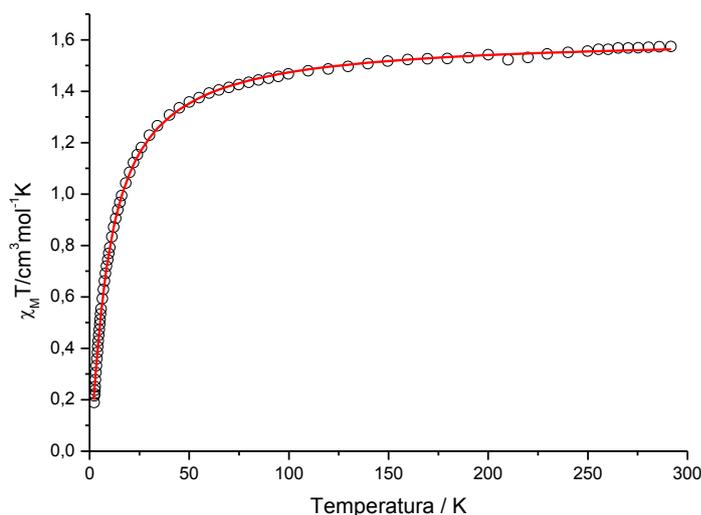


**Figura 9.3.7:** Perfil voltamperimétrico de Au-*pc* en (18)1 mM en perclorato de tetraetilamonio 0,04 M en acetonitrilo a una velocidad  $v = 0,050 \text{ Vs}^{-1}$ .

Además, con el tiempo aparece a potenciales positivos una segunda cupla, muy cercana a la ya descrita, como se muestra en la figura 9.3.8. Esta podría asignarse a la cupla  $\text{Re(VI)/Re(V)}$ , pero esto resulta poco probable ya que esta se separa de la cupla anterior  $\text{Re(V)/Re(IV)}$  por 0,5 V, mientras que la cupla  $\text{Re(IV)/Re(III)}$  se separa de esta por más de 1 V. Por lo general la separación entre las diferentes cuplas para una misma especie tiende a ser aproximadamente constante, de forma que esta nueva cupla difícilmente sea la mencionada  $\text{Re(VI)/Re(V)}$ . Lo más factible es que se trate de un nuevo compuesto formado en disolución, que implique otro par  $\text{Re(VI)/Re(V)}$ , situado a potenciales diferentes al de la cupla del complejo original, a causa del entorno de coordinación diferente para el metal.



**Figura 9.3.8:** Perfil voltamperimétrico de Au-*pc* en (18) 1 mM en perclorato de tetraetilamonio 0,04 M en acetonitrilo a una velocidad  $v = 0,050 \text{ Vs}^{-1}$ , al cabo de 30 minutos de experimentación. Se muestra aislado el pico correspondiente a la aparición de perrenato.

Propiedades magnéticas

**Figura 9.3.9:** Variación de  $\chi_M T$  vs. T para el compuesto (18). En línea sólida roja se muestra la curva de ajuste.

Se muestra la variación de  $\chi_M T$  vs. T en la figura 9.3.9. A temperatura ambiente el valor de  $\chi_M T$  es 1,57,  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ , lo que resulta muy cercano al valor esperado para un complejo mononuclear de Re(IV) magnéticamente aislado ( $\chi_M T = 1,60 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ ) [45]. Los valores de  $\chi_M T$  permanecen prácticamente constantes al enfriar hasta 70 K, decreciendo a temperaturas más bajas, tendiendo a un valor cercano a 0,18  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ . No se observa ningún máximo para la susceptibilidad en el rango de temperatura explorado.

Sin embargo, los valores observados para  $\chi_M T$  a una temperatura de 2,0 K son considerablemente más bajos que los esperados para complejos mononucleares de Re(IV) magnéticamente diluidos (0,9  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ ) lo que seguramente se origina en interacciones antiferromagnéticas entre los portadores de espín, al igual que se observó en los casos anteriores.

Cabe destacar que a causa de la similitud estructural del compuesto (18) con los complejos (15) a (17) se esperaba un comportamiento magnético muy similar al observado en esos casos, lo cual se verifica. La separación entre los aniones  $[\text{ReCl}_5(\text{pyzCO}_2\text{H})]^-$  paramagnéticos en la celda del compuesto (18) se ve asegurada por los cationes tetrabutilamonio. Sin embargo, las distancias  $\text{Cl} \cdots \text{Cl}$  más cortas (4,706 Å) parecen ser suficientemente cercanas como para que se dé un acoplamiento magnético significativo a través del espacio. A su vez, el comportamiento magnético observado es análogo al del compuesto  $(\text{NBu}_4)[\text{ReBr}_5(\text{pyzCO}_2\text{H})]$ , reportado por nuestro grupo de investigación [27].

Teniendo en cuenta estas consideraciones, se analizan los datos experimentales mediante la expresión teórica para la susceptibilidad magnética derivada del Hamiltoniano de la ecuación 8.4.4, que se muestra en las ecuaciones 9.2.1 [64].

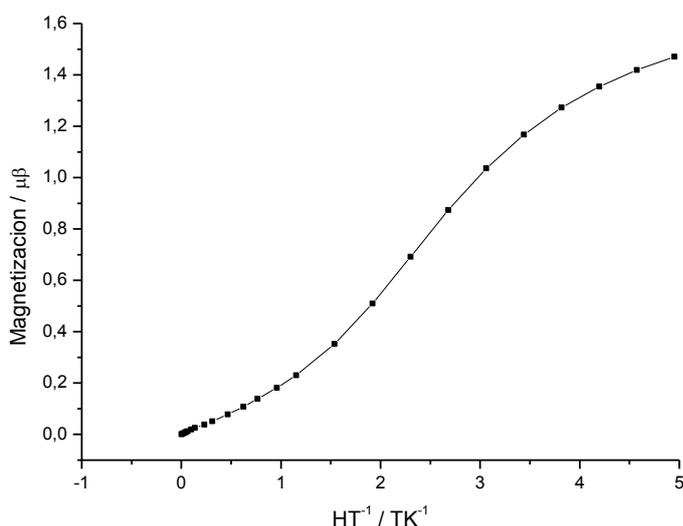
El ajuste mediante mínimos cuadrados de los valores experimentales para estos compuestos lleva a los parámetros que se muestran en la tabla 9.3.5.

Compuesto	$ 2D $ (cm <sup>-1</sup> )	$g_{Re}$	$\theta$ (K)	$R$
(18)	9,6	1,855	-9,5	$9,20 \times 10^{-5}$

**Tabla 9.3.5:** Parámetros obtenidos del ajuste de los datos experimentales de  $\chi_M T$  vs. T, para el compuesto (18).

Como se puede ver en el gráfico de la figura 9.3.9, la curva calculada reproduce muy bien el comportamiento de los datos experimentales en todo el rango de temperatura. El valor de  $|2D|$  obtenido del ajuste es un poco menor a los valores observados para otros complejos mononucleares que contienen ligandos bidentados, como se explicó pero similar a los obtenidos para los complejos con diazinas.

Se muestra en la figura 9.3.10 el gráfico correspondiente a la magnetización en función de H/T.



**Figura 9.3.10:** Magnetización en función de H/T para el compuesto (18). Las medidas se realizaron en el intervalo de temperatura 1,3 -1,6 K.

Este tipo de comportamiento se observa en compuestos que presentan interacciones intermoleculares apreciables a la temperatura de medida. Como se puede observar, a campos bajos existe cierta resistencia a alinearse con el campo aplicado. Luego, a medida que aumenta el campo, el comportamiento se asemeja más al esperado según Brillouin, que supone que no se dan interacciones entre los centros.

## COMPLEJOS DE Re(IV) CON ÁCIDOS PIRIDINCARBOXÍLICOS

### 9.4- $(\text{NBu}_4)[\text{ReCl}_5(\text{pyCO}_2\text{H})]$ , $\text{pyCO}_2\text{H} = \text{Hnic}$ (19), $\text{Hinic}$ (20)

La técnica de síntesis es muy similar para ambos complejos, utilizando el ácido piridincarboxílico correspondiente. La separación del compuesto deseado de la mezcla de reacción, varía según el caso, tal cual se indica a continuación.

#### Técnica de síntesis

Hexaclororrenato de potasio,  $\text{K}_2[\text{ReCl}_6]$  (72 mg, 0,15 mmol) y un exceso del ácido piridincarboxílico correspondiente (185 mg, 1,5 mmol) se suspenden en dmf previamente seca en tamices 4 Å. Se calienta la mezcla a 125 °C con agitación hasta alcanzar una coloración ámbar verdosa. Luego de enfriar, la solución se filtra y se evapora a 60 °C hasta completar la eliminación del disolvente. El residuo se extrae con MeCN, obteniéndose una disolución de color anaranjado.

#### $\text{pyCO}_2\text{H} = \text{Hnic}$

A la disolución en MeCN se le añade una solución saturada de  $(\text{NBu}_4)\text{Cl}$  (50 mg, 0,18 mmol en el mínimo volumen de disolvente). Se filtra y se evapora a presión reducida y temperatura ambiente. El residuo se extrae con el mínimo volumen de acetona y la solución resultante se vierte gota a gota, con agitación, sobre 15 mL de HCl 0,1 M. Se forma una emulsión verdosa de la cual se obtiene un sólido cristalino de color verde claro a los tres días, con un rendimiento de 35 %.

#### $\text{pyCO}_2\text{H} = \text{Hinic}$

La disolución en MeCN se filtra y se evapora a presión reducida y temperatura ambiente. El residuo se extrae con agua obteniendo una solución de color amarillo. Se añaden unas gotas de acetona para lograr una disolución total, obteniéndose luego una solución de color verde. Se filtra y se agrega gota a gota sobre  $(\text{NBu}_4)\text{Cl}$  (100 mg, 0,36 mmol) disuelto en agua (75 mL). Se obtiene una emulsión verde de la cual al cabo de tres-cuatro días precipita un sólido cristalino de color verde claro, con un rendimiento de 45 %.

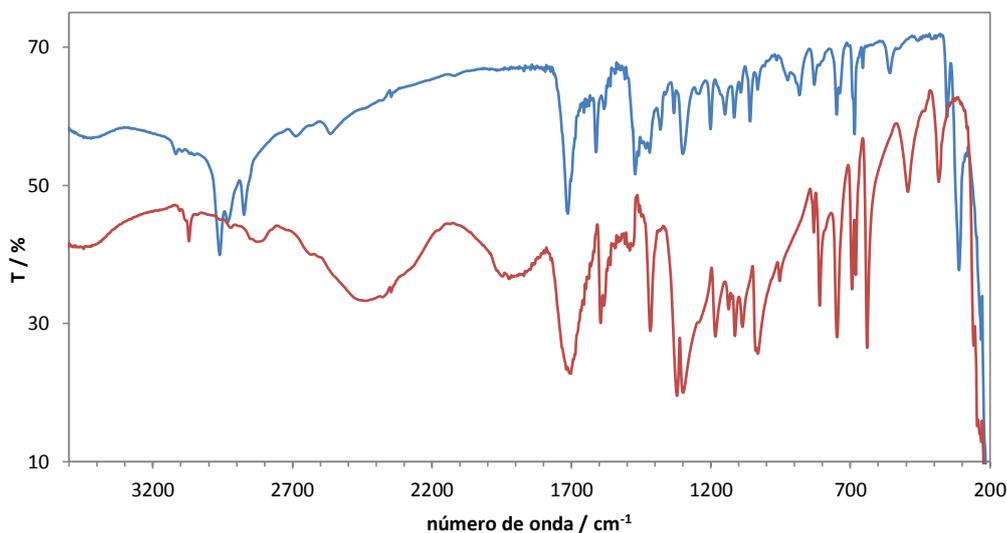
#### Caracterización estructural

Se caracterizan los compuestos mediante análisis elemental de elementos livianos, ajustando ambos a la fórmula  $(\text{NBu}_4)[\text{ReCl}_5(\text{Hnic})]$  y  $(\text{NBu}_4)[\text{ReCl}_5(\text{Hinic})]$ . Se muestran los resultados en la tabla 9.4.1.

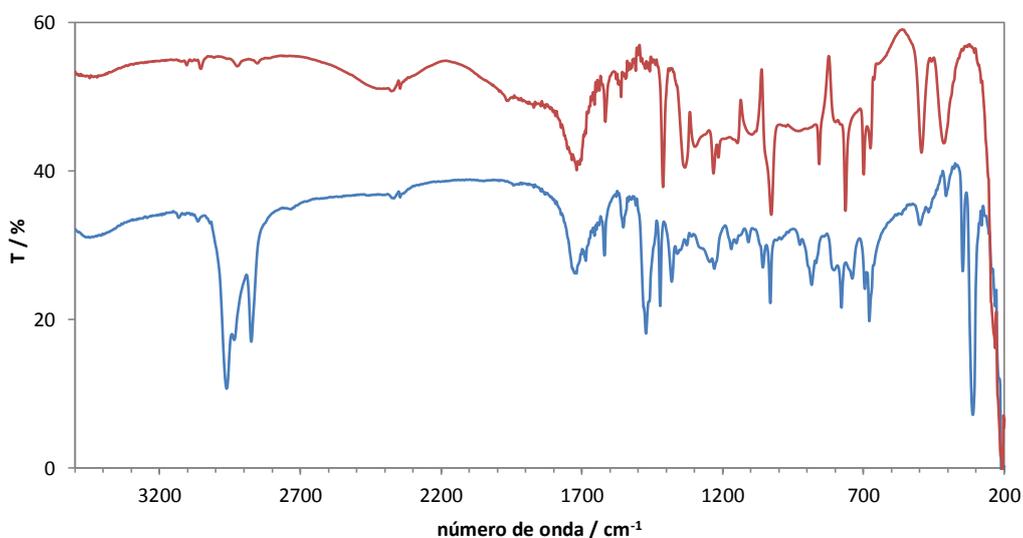
	Calculado (%)	Experimental (%)	
		(19)	(20)
N	3,8	3,6	3,9
C	36,2	36,4	35,9
H	5,7	6,0	5,5

**Tabla 9.4. 1:** Análisis elemental de elementos livianos para los compuestos (19) y (20).

Se muestran en las figuras 9.4.1 y 9.4.2 los espectros infrarrojos para los compuestos (19) y (20) respectivamente, comparados con los espectros infrarrojos de sus correspondientes ligandos libres.



**Figura 9.4.1:** Espectros FTIR para el compuesto (19) (azul) y el ácido nicotínico (rojo).



**Figura 9.4.2:** Espectros FTIR para el compuesto (20) (azul) y el ácido isonicotínico (rojo).

En ambos casos se observa presencia de las bandas del ligando en los complejos formados, corridas y con un patrón de intensidad diferente al observado en el ligando libre, lo que indica que tuvo lugar la coordinación. La banda característica del *stretching* asimétrico de los carboxilatos,  $\nu_{as}(C=O)$ , que se observa en el caso del compuesto (19) a  $1713\text{ cm}^{-1}$  corrida con respecto a su posición en el ligando libre, que es de  $1704\text{ cm}^{-1}$ . Para el compuesto (20) ocurre algo similar aunque la tendencia es menos marcada, ya que la banda aparece en el complejo a  $1719\text{ cm}^{-1}$  y en el ligando libre a  $1716\text{ cm}^{-1}$ . En ambos casos, los complejos presentan esta banda mucho más definida y fina.

Otra banda característica es la correspondiente al *stretching* del enlace Re-Cl, que aparece en ambos casos a  $311\text{ cm}^{-1}$ . Al igual que en los casos anteriores, se pueden observar las bandas características del catión tetrabutilamonio, que aparecen alrededor de  $2960$  y  $2870\text{ cm}^{-1}$ .

Se puede realizar una asignación tentativa de las principales bandas presentes en el espectro de los complejos obtenidos, la cual se muestra en la tabla 9.4.2 [66].

Ac. nic	Bandas ( $\text{cm}^{-1}$ )			Asignación
	Ac. inic	(19)	(20)	
3101w	3101w	3118w	3127w	$\nu_{(C-H)}$
3071w	3050w	3089w	3063w	
1704s	1716s	1713s	1719s	$\nu_{as}(C=O)$
1595m	1616m	1611m	1619m	$\nu_{(C=C)}$
		1471m	1472m	
		1459m		
1416s	1411s	1419m	1421m	
1321m	1333m	1332m	1380m	$\beta(OH)$
		311s	311s	$\nu_{(Re-Cl)}$

**Tabla 9.4. 2:** Asignación tentativa de las bandas presentes en el espectro FTIR de los complejos (19) y (20).

### 9.5- Consideraciones finales

Se ha logrado obtener seis nuevas especies mononucleares de Re(IV) capaces de actuar como ligandos complejos frente a otros metales.

En aquellos compuestos en los que se pudo resolver la estructura, se observó en todos los casos la sustitución de solamente uno de los cloros en el  $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ , lo que seguramente se debe a la inercia a la sustitución que presenta el Re(IV). Además, en todos se observó que los ligandos coordinan al metal mediante el nitrógeno aromático, incluso en el compuesto (**18**) en el que el grupo carboxilato del ligando queda libre. Esto sugiere que en los compuestos (**19**) y (**20**) la coordinación al Re podría darse mediante el nitrógeno del anillo de piridina, dejando el grupo carboxilato libre.

El magnetismo observado en los casos estudiados es similar al de todos los compuestos mononucleares de Re(IV) estudiados hasta el momento. Se destaca nuevamente la anisotropía magnética del Re(IV) la que se refleja en el valor del parámetro  $D$ .

En particular, en este trabajo de tesis se eligen los compuestos (**15**) y (**18**) como bloques de construcción de especies polinucleares heterobimetálicas que se discuten en el próximo capítulo.

*Referencias*

- [1] P. J. Steel, *Coord. Chem. Rev.*, vol. 106, p. 227, 1990.
- [2] J. Cano, G. De Munno, F. Lloret y M. Julve, *Inorg. Chem.*, vol. 39, p. 1611, 2000.
- [3] J. T. Maeyer, J. Johnson, A. K. Smith, B. D. Borne, R. D. Pike, W. T. Pennington, M. Krawiec y A. L. Rheingold, *Polyhedron*, vol. 22, p. 419, 2003.
- [4] R. Feyerherm, *J. Mag. Mag. Mat.*, vol. 256, p. 328, 2003.
- [5] N. Nédélec y F. D. Rochon, *Inorg. Chem.*, vol. 40, p. 5236, 2001.
- [6] A. Escuer, R. Vicente, F. A. Mautner, M. A. S. Goher y A. M. Abu-Youssef, *Chem. Commun.*, p. 64, 2002.
- [7] D. B. Losee, H. W. Richardson y W. E. Hatfield, *J. Chem. Phys.*, vol. 59, nº 7, p. 3600, 1973.
- [8] H. W. Richardson y W. E. Hatfield, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 98, nº 3, p. 835, 1976.
- [9] S. K. S. Kawata, H. Kumagai, S. Iwabuchi y M. Katada, *Inorg. Chim. Acta*, vol. 267, p. 143, 1998.
- [10] D. B. Leznoff, B. Y. Xue, C. L. Stevens, A. Storr, R. C. Thompson y B. O. Patrick, *Polyhedron*, vol. 20, p. 1247, 2001.
- [11] B. Q. Ma, S. Gao, T. Yi y G. X. Xu, *Polyhedron*, vol. 20, p. 1255, 2001.
- [12] B. Serli, E. Zangrando, E. Iengo y E. Alessio, *Inorg. Chim. Acta*, vol. 339, p. 265, 2002.
- [13] H. Kumagai, S. Kawata y S. Kitagawa, *Inorg. Chim. Acta*, vol. 337, p. 387, 2002.
- [14] M. Sommovigo, A. Ferretti, M. Venturi, P. Ceroni, C. Giardi y G. Denti, *Inorg. Chem.*, vol. 41, p. 1263, 2002.
- [15] H. N. Bordallo, L. Chapon, J. L. Manson, C. D. Ling, J. S. Qualls, D. Hall y D. N. Argyriou, *Polyhedron*, vol. 22, p. 2045, 2003.
- [16] C. H. Londergan y C. P. Kubiak, *J. Phys. Chem.*, vol. 107, p. 9301, 2003.
- [17] R. Chiozzzone, R. González, C. Kremer, M. F. Cerdá, D. Armentano, G. De Munno, J. Martínez-Lillo y J. Faus, *Dalton Trans.*, p. 653, 2007.
- [18] B. Machura, A. Jankowska, R. Kruszynski, J. Klak y J. Mrozin'ski, *Polyhedron*, vol. 25, p. 1348, 2006.

- [19] D. G. Tisley y R. A. Walton, *J. Chem. Soc. A*, p. 3409, 1971.
- [20] D. G. Tisley y R. A. Walton, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, vol. 7, p. 539, 1971.
- [21] Y. Ding, S. S. Lau, P. E. Fanwick y R. A. Walton, *Inorg. Chim. Acta*, vol. 300, p. 505, 2000.
- [22] C. J. O' Connor y E. Sinn, *Inorg. Chem.*, vol. 20, p. 545, 1981.
- [23] C. L. Klein, R. J. Majeste, L. M. Trefonas y C. J. O' Connor, *Inorg. Chem.*, vol. 21, p. 1891, 1982.
- [24] Y. C. Liang, M. C. Hong, J. C. Liu y R. Cao, *Inorg. Chim. Acta*, vol. 328, p. 152, 2002.
- [25] D. Huang, X. Zhang, C. Chen, F. Chen, Q. Liu, D. Liao, L. Li y L. Sun, *Inorg. Chim. Acta*, vol. 353, p. 284, 2003.
- [26] C. M. Liu, D. Q. Zhang, J. L. Luo, N. L. Wang, H. M. hu y D. B. Zhu, *Eur. J. Inorg. Chem.*, p. 3618, 2003.
- [27] A. Cuevas, C. Kremer, M. Hummert, H. Schumann, F. Lloret, M. Julve y J. Faus, *Dalton Trans.*, p. 342, 2007.
- [28] T. Wierenga y I. Legg, *Inorg. Chem.*, vol. 21, p. 2881, 1981.
- [29] J. C. Chang, L. E. Gerdorn, N. C. Baenziger y H. M. Goff, *Inorg. Chem.*, vol. 22, p. 1739, 1983.
- [30] X. He, J. W. Ye, J. N. Xu, Y. Fan, L. Wang, P. Zhang y Y. Wang, *J. Mol. Struct.*, vol. 749, p. 9, 2005.
- [31] G. Peng, Y. C. Qiu, Z. H. Liu, Y. H. Li, B. Liu y H. Deng, *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 11, p. 1409, 2008.
- [32] W. Lin, M. E. Chapman, Z. Wang y G. T. Yee, *Inorg. Chem.*, vol. 39, p. 4169, 2000.
- [33] C. W. Yeh, M. C. Suen, H. L. Hu, J. D. Chen y J. C. Wang, *Polyhedron*, vol. 23, p. 1947, 2004.
- [34] M. E. Champman, P. Ayyappan, B. Foxman, G. T. yee y W. Lin, *Cryst. Grow. Des.*, vol. 1, nº 2, p. 159, 2001.
- [35] J. Luo, F. Jiang, R. Wang, L. Han, Z. Lin, R. Cao y M. Hong, *J. Mol. Struct.*, vol. 707, p. 211, 2004.
- [36] J. Y. Lu y E. E. Kohler, *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 5, p. 600, 2002.

- [37] Y. Yao, Q. Cai, H. Kou, H. Li, D. Wang, R. Yu, Y. Chen y X. Xing, *Chem. Lett.*, vol. 33, nº 10, p. 1270, 2004.
- [38] A. M. Morsy y A. Youssef, *Polyhedron*, vol. 24, p. 1829, 2005.
- [39] H. J. Chen, Z. W. Mao, S. Gao y X. M. Chen, *Chem. Commun.*, p. 2320, 2001.
- [40] K. Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*, 5<sup>o</sup> ed., Nueva York, E.E.U.U.: Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, Inc., 1997.
- [41] S. Akyuz, *J. Mol. Struct.*, Vols. 61 de 651-653, p. 541, 2003.
- [42] M. A. S. Goher, N. A. Al-Salem y F. A. Mautner, *Polyhedron*, nº 20, p. 3575, 1996.
- [43] M. A. S. Goher, F. A. Mautner y A. Popotsch, *Polyhedron*, nº 21, p. 2557, 1993.
- [44] M. A. S. Goher, N. A. Al-Salem, F. A. Mautner y K. O. Klepp, *Polyhedron*, vol. 16, p. 825, 1997.
- [45] R. Chiozzzone, R. González, C. Kremer, G. De Munno, J. Cano, F. Lloret, M. Julve y J. Faus, *Inorg. Chem.*, vol. 38, p. 4745, 1999.
- [46] A. Cuevas, R. Chiozzzone, C. Kremer, L. Suescun, A. Mombrú, D. Armentano, G. De Munno, F. Lloret, J. Cano, M. Julve y J. Faus, *Inorg. Chem.*, vol. 43, p. 7823, 2004.
- [47] R. Chiozzzone, R. González, C. Kremer, G. DeMunno, D. Armentano, J. Cano, F. Lloret, M. Julve y J. Faus, *Inorg. Chem.*, vol. 40, p. 4242, 2001.
- [48] R. Chiozzzone, r. González, C. Kremer, G. DeMunno, D. Armentano, F. Lloret, M. Julve y J. Faus, *Inorg. Chem.*, vol. 42, p. 1064, 2003.
- [49] J. Martínez-Lillo, F. S. Delgado, C. Ruiz-Pérez, F. Lloret, M. Julve y J. Faus, *Inorg. Chem.*, vol. 46, p. 3523, 2007.
- [50] J. Martínez-Lillo, D. Armentano, G. De Munno, W. Wernsdorfer, M. Julve, F. Lloret y J. Faus, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, p. 14218, 2006.
- [51] A. Cuevas, C. Kremer, L. Suescun, S. Russi, A. W. Mombrú, F. Lloret, M. Julve y J. Faus, *Dalton Trans.*, p. 5305, 2007.
- [52] R. Chiozzzone, A. Cuevas, R. González, C. Kremer, D. Armentano, G. De Munno y J. Faus, *Inorg. Chim. Acta*, vol. 359, p. 2194, 2006.
- [53] J. Martínez-Lillo, D. Armentano, G. De Munno, F. Lloret, M. Julve y J. Faus, *Inorg. Chim. Acta*, vol. 359, p. 3291, 2006.

- [54] J. Martínez-Lillo, d. Armentano, G. De Munno, F. Lloret, M. Julve y J. Faus, *Inorg. Chim. Acta*, vol. 359, p. 4343, 2006.
- [55] J. Martínez-Lillo, D. Armentano, G. De Munno y J. Faus, *Polyhedron*, vol. 27, p. 1447, 2008.
- [56] W. A. Herrmann, W. R. Thiel y E. Herdtweck, *Chem. Ber.*, vol. 123, p. 271, 1990.
- [57] B. Machura, J. O. Dziegielewski, R. Kruszynski, T. J. Bartczak y J. Kusz, *Polyhedron* 22 (2003) 2573, vol. 22, p. 2573, 2003.
- [58] C. Pearson y A. L. Beauchamp, *Inorg. Chem.*, vol. 37, p. 1242, 1998.
- [59] j. Mrozinski, a. Kochel y T. Lis, *J. Mol. Struct.*, vol. 610, p. 53, 2002.
- [60] J. Martínez-Lillo, D. Armentano, G. De Munno, F. Lloret, M. Julve y J. Faus, *Dalton Trans.*, p. 40, 2008.
- [61] P. J. Wheatley, *Acta Cryst.*, vol. 10, p. 182, 1957.
- [62] G. De With, S. Harkema y D. Feil, *Acta Crystallogr., Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. Sect. B*, vol. 32, p. 3178, 1976.
- [63] D. Bougeard, N. Le Calve, A. Novak y N. B. Chanh, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 44, p. 113, 1978.
- [64] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, Nueva York, E.E.U.U.: VHC, 1993.
- [65] L. M. Zheng, X. Wang y A. J. Jacobson, *J. Sol. St. Chem.*, vol. 152, p. 174, 2000.
- [66] P. Koczón, J. C. Dobrowolski, L. W. y A. P. Mazurek, *J. Mol. Struct.*, vol. 655, p. 89, 2003.
- [67] R. Holze, «Electrochemistry,» *Numerical data and functional relationships in science and technology*, vol. 9, Berlín, Springer, 2007.

# CAPÍTULO X

## Compuestos heteropolinucleares de Re(IV) y metales de transición $3d$

---

### 10.1- Estrategia del ligando complejo

La estrategia del ligando complejo es una de las mejores rutas sintéticas racionales cuando el objetivo es la síntesis a medida de compuestos heterometálicos. El éxito de esta estrategia modular se puede observar por ejemplo en la variedad de arquitecturas derivadas del uso de especies mononucleares paramagnéticas inertes como  $[M(\text{ox})_3]^{(6-z)-}$  o  $[M(\text{CN})_6]^{(6-z)-}$  (M siendo un metal de transición  $3d$ ) como ligandos frente a iones metálicos totalmente solvatados o iones complejos cuya esfera de coordinación se encuentra insaturada. Este tipo de precursores tienen en común su carácter aniónico y la capacidad de los ligandos presentes en dichos complejos de mediar interacciones magnéticas cuando actúan como puentes en los complejos polinucleares resultantes.

La mayoría de los trabajos reportados utilizando esta ruta sintética corresponden a sistemas  $3d-3d$ , y su extensión a elementos más pesados (iones de los metales  $4d$ ,  $5d$  y  $4f$ ) ha cobrado importancia en las últimas décadas en el contexto del magnetismo molecular. En particular, estudios magnetoestructurales en sistemas heterometálicos que contengan elementos de la segunda y tercera serie de transición resultan muy atractivos a causa de la relativamente poca cantidad de compuestos de este tipo, la posibilidad de investigar los efectos en las propiedades magnéticas del mayor tamaño de los espines locales, el mayor carácter difuso de los orbitales magnéticos y el alto acoplamiento espín-órbita que se traduce en su mayor anisotropía. Como ejemplo, se pueden mencionar los complejos utilizados como bloques de construcción:  $[\text{Ru}(\text{ox})_3]^{3-}$  [1],  $[\text{ReCl}_4(\text{ox})]^{2-}$  [2-3],  $[\text{Re}(\text{triphos})(\text{CN})_3]^-$  (triphos = 1,1,1-tris(difenilfosfinoetil)metano) [4-5], *trans*- $[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2-}$  [6]. Su uso como ligandos ha llevado a la obtención de un buen número de sistemas heterometálicos, algunos de los cuales exhiben relajación lenta de la magnetización [3-4].

Con estos antecedentes, se intenta la síntesis de compuestos polinucleares heterobimetálicos utilizando como ligandos complejos:  $(\text{NBu}_4)[\text{ReCl}_5\text{pyz}]$  (**15**) y  $(\text{NBu}_4)[\text{ReCl}_5(\text{pyzCO}_2\text{H})]$  (**18**) junto a metales de transición  $3d$ , en presencia y ausencia de ligandos bloqueantes.

## COMPUESTOS HETEROBIMETÁLICOS A PARTIR DE $[\text{ReCl}_5\text{pyz}]^-$

### 10.2- $[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]_2[\text{Ni}(\text{cyclam})]$ , (21)

#### Técnica de síntesis

Una disolución de  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (18 mg, 0,05 mmol) en MeOH (10 mL) se agrega sobre una solución de (15) (70 mg, 0,1 mmol) en MeOH (5 mL) a la cual se agrega acetona hasta disolución total (4-5 gotas). Luego se agrega una disolución de cyclam (10 mg, 0,05 mmol) en MeOH (10 mL), obteniendo una solución anaranjada. Al cabo de dos horas precipita un sólido de color dorado el cual es filtrado y lavado con MeOH, rendimiento 40 %. Se obtienen monocristales de calidad para difracción de rayos X redisolviendo el sólido en MeCN y dejando evaporar lentamente la disolución a temperatura ambiente.

#### Caracterización estructural

El sólido obtenido se caracteriza mediante análisis elemental de elementos livianos, ajustando a la fórmula  $[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]_2[\text{Ni}(\text{cyclam})]$ . Se muestran los resultados en la tabla 10.2.1.

	Calculado (%)	Experimental (%)
N	9,8	9,8
C	18,9	19,1
H	2,8	2,8

**Tabla 10.2. 1:** Análisis elemental de elementos livianos para el compuesto (21).

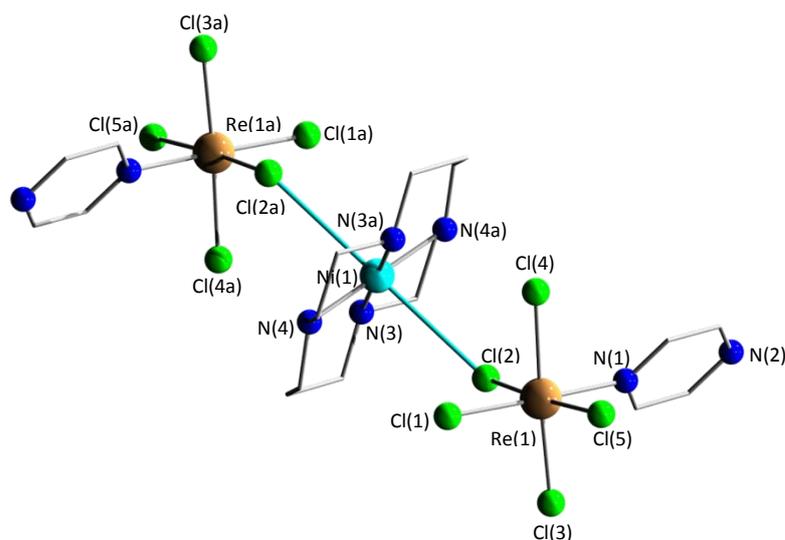
Se muestran en la tabla 10.2.2 las principales bandas del espectro FTIR y la asignación de algunas de ellas para el ligando complejo (15), el nuevo compuesto (21) y el ligando auxiliar cyclam.

cyclam	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )		Asignación
	(15)	(21)	
	3036m	3161m	$\nu_{\text{(CH)}}$
	1514m	1599m	$\nu_{\text{C=C}}, \nu_{\text{C=N}}$
1462s		1450m	
1460s		1433m	
	1415vs	1415vs	$\nu_{\text{anillo pyz}}$
1207s		1153m	$\nu_{\text{cyclam}}$
1128vs		1114m	
968m		968m	
831s		881w	
	810s	796s	$\delta_{\text{anillo pyz}}$
	417s	468s	$\gamma_{\text{anillo pyz}}$

**Tabla 10.2. 2:** Principales bandas en el espectro FTIR para el complejo precursor (15), el complejo (21) y el ligando cyclam.

En la tabla se puede visualizar que el compuesto (21) presenta algunas bandas correspondientes al complejo precursor y otras provenientes del ligando auxiliar cyclam. Una posible asignación de las mismas se muestra a la derecha [16-18].

Se conoce la estructura de (21) mediante difracción de rayos X. Se muestra en la figura 10.2.1 un esquema de la misma, en la tabla 10.2.3 los datos cristalográficos, y en la tabla 10.2.4 una selección de distancias y ángulos de enlace.



**Figura 10.2. 1:** Estructura de (21). Se muestran en celeste las interacciones Ni  $\cdots$  Cl, a = 1-x, 2-y, -z.

Compuesto	(21)
Formula	$C_9H_{16}Cl_5N_4Ni_{0,50}Re$
Peso fórmula	573,06
Sistema cristalino	triclínico
Grupo espacial	$P-1(2)$
a, b, c (Å)	8,4084(7); 8,5093(7); 12,2145(12)
$\alpha, \beta, \gamma$ (°)	83,76(0); 83,26(0); 72,77(0)
Relaciones de celda	a/b=0,9881 b/c=0,6967 c/a=1,4527
Volumen (Å <sup>3</sup> )	826,42(82)
Z	2
Densidad (g cm <sup>-3</sup> )	2,30278

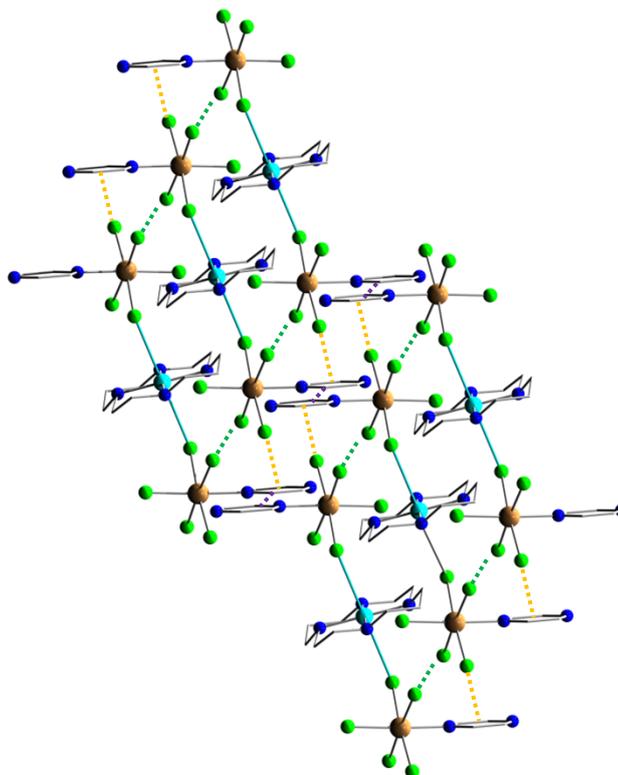
Tabla 10.2. 3: Datos cristalográficos para el compuesto (21).

En el compuesto (21) dos unidades de  $[ReCl_5(py_z)]^-$  y un  $[Ni(cyclam)]^{2+}$  interaccionan mediante fuerzas electrostáticas. Además, existen interacciones débiles debido a que un átomo de cloro, se aproxima al níquel con una distancia de interacción relativamente corta de 3,22 Å, que se muestra en celeste en la figura 10.2.1. Cada unidad de  $[ReCl_5(py_z)]^-$  exhibe el mismo entorno de coordinación alrededor del átomo de renio que el observado para el compuesto (15), no existiendo diferencias significativas en las distancias Re-Cl y Re-N, lo que está de acuerdo con lo reportado para compuestos de renio similares [6,12, 19-20]. En las unidades  $[Ni(cyclam)]^{2+}$  los átomos de Ni exhiben una geometría cuadrada plana ( $D_{4h}$ ) con el átomo metálico ubicado exactamente en el plano definido por los cuatro átomos de N de la molécula de cyclam, con un valor promedio de distancia de enlace Ni-N de 1,94 Å.

Los ligandos pirazina presentan las distancias de enlace esperadas, como se discutió oportunamente en el capítulo IX. Son prácticamente planos, con una desviación media del plano de 0,0027(1) Å. Estos presentan interacciones de apilamiento  $\pi$ - $\pi$ , con una distancia interplanar de 3,60 Å e interacciones Cl  $\cdots$   $\pi$ , con una distancia del Cl al plano del anillo de pirazina de 3,65 Å. Estas interacciones se muestran en la figura 10.2.2 [21].

Distancias de enlace (Å)			
Ni(1)-N(4)	1,944(3)	Re(1)-N(1)	2,174(4)
Ni(1)-N(4)	1,944(3)	Re(1)-Cl(1)	2,312(1)
Ni(1)-N(3)	1,945(4)	Re(1)-Cl(3)	2,324(1)
Ni(1)-N(3)	1,945(4)	Re(1)-Cl(5)	2,330(1)
Ni(1)-N(H <sub>3</sub> B)	2,359(1)	Re(1)-Cl(2)	2,357(1)
Ni(1)-N(H <sub>3</sub> B)	2,359(1)	Re(1)-Cl(4)	2,363(1)
Ni(1)-N(H <sub>4</sub> B)	2,371(21)	Ni(1)-N(H <sub>4</sub> B)	2,371(1)
Ángulos de enlace (°)			
N(4)-Ni(1)-N(4)	180,000	H(3B)-Ni(1)-H(3B)	180,000(3)
N(4)-Ni(1)-N(3)	92,7 (1)	H(3B)-Ni(1)-H(4B)	101,3(1)
N(4)-Ni(1)-N(3)	87,3(1)	H(3B)-Ni(1)-H(4B)	78,7(1)
N(4)-Ni(1)-H(3B)	89,8(1)	H(3B)-Ni(1)-H(4B)	78,7(1)
N(4)-Ni(1)-H(3B)	90,2(1)	H(3B)-Ni(1)-H(4B)	101,3(1)
N(4)-Ni(1)-H(4B)	158,4(1)	H(4B)-Ni(1)-H(4B)	180,000
N(4)-Ni(1)-H(4B)	21,6(1)	N(1)-Re(1)-Cl(1)	177,0(1)
N(4)-Ni(1)-N(3)	87,3(1)	N(1)-Re(1)-Cl(3)	88,3(1)
N(4)-Ni(1)-N(3)	92,7(1)	N(1)-Re(1)-Cl(5)	89,5(1)
N(4)-Ni(1)-H(3B)	90,3(1)	N(1)-Re(1)-Cl(2)	86,5(1)
N(4)-Ni(1)-H(3B)	89,8(1)	N(1)-Re(1)-Cl(4)	88,7(1)
N(4)-Ni(1)-H(4B)	21,6(1)	Cl(1)-Re(1)-Cl(3)	92,1(1)
N(4)-Ni(1)-H(4B)	158,4(1)	Cl(1)-Re(1)-Cl(5)	93,4(1)
N(3)-Ni(1)-N(3)	180,000	Cl(1)-Re(1)-Cl(2)	90,5(1)
N(3)-Ni(1)-H(3B)	21,8(1)	Cl(1)-Re(1)-Cl(4)	90,9(1)
N(3)-Ni(1)-H(3B)	158,2(1)	Cl(3)-Re(1)-Cl(5)	90,2(1)
N(3)-Ni(1)-H(4B)	91,1(1)	Cl(3)-Re(1)-Cl(2)	91,6(1)
N(3)-Ni(1)-H(4B)	88,9(1)	Cl(3)-Re(1)-Cl(4)	176,9(1)
N(3)-Ni(1)-H(3B)	158,2(1)	Cl(5)-Re(1)-Cl(2)	175,6 (1)
N(3)-Ni(1)-H(3B)	21,8(1)	Cl(5)-Re(1)-Cl(4)	89,1(1)
N(3)-Ni(1)-H(4B)	88,9(1)	Cl(2)-Re(1)-Cl(4)	89,0(1)
N(3)-Ni(1)-H(4B)	91,1(1)		

Tabla 10.2. 4: Distancias y ángulos de enlace seleccionados para el compuesto (21).



**Figura 10.2. 2:** Vista del empaquetamiento de (21) en la dirección  $[1\ 1\ 0]$ . Se muestran en celeste las interacciones Ni-Cl, el apilamiento  $\pi$ - $\pi$  en líneas punteadas violetas, las interacciones Cl  $\cdots$   $\pi$  en líneas punteadas anaranjadas y la mínima distancia Cl  $\cdots$  Cl en líneas punteadas verdes.

La estructura cristalina puede describirse como una red abierta extendida en tres dimensiones de aniones  $[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]^-$ . Existen numerosas interacciones de tipo C-H  $\cdots$  Cl entre la molécula de cyclam y átomos de Cl de los aniones  $[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]^-$ , que contribuyen para segregar a los cationes  $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$  dentro de los canales que se extienden en las direcciones  $a$  y  $b$ , como se muestra en la figura 10.2.3. Las distancias más cortas Cl  $\cdots$  Cl y Re  $\cdots$  Re son las Cl(1)  $\cdots$  Cl(1b) de 3,743(1) Å ( $b = 2-x, 1-y, -z$ ) y Re(1)  $\cdots$  Re(1c) de 6,328 (1) Å ( $c = 2-x, 1-y, -1-z$ ).

No obstante, un dato significativo es la ausencia de interacciones entre el nitrógeno libre de la pirazina coordinada al Re(IV) y los iones Ni(II), contrariamente a lo que se esperaba encontrar usando el compuesto (15) como precursor.

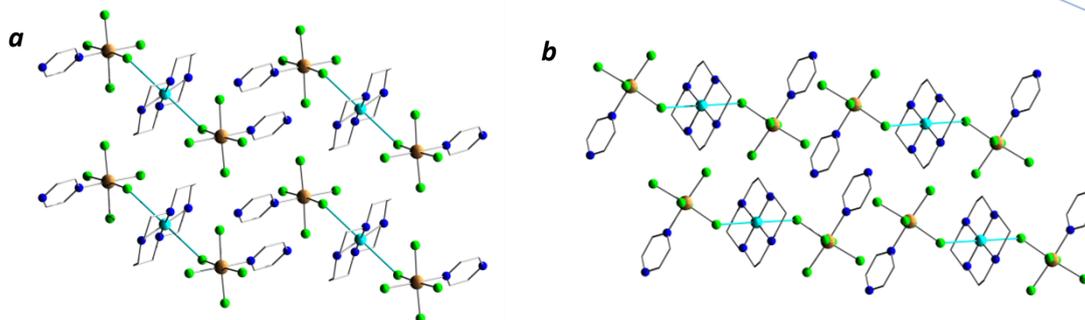


Figura 10.2. 3: Vistas del empaquetamiento en la red de (21) en las direcciones *a* y *b*.

### Caracterización magnética

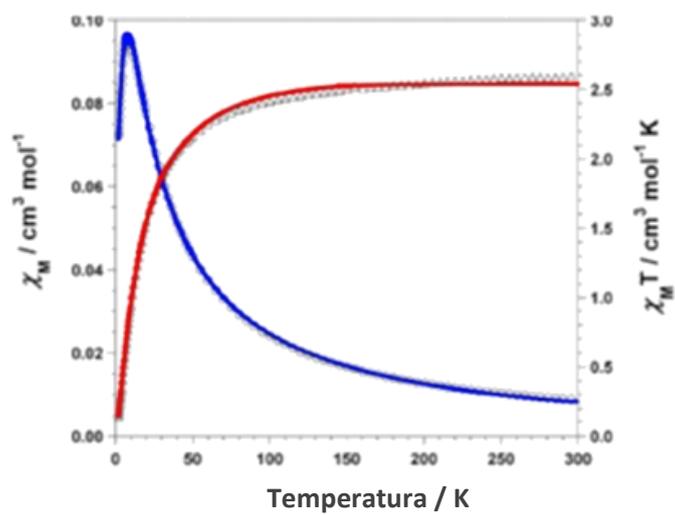
Se muestran las propiedades magnéticas del compuesto (21) en el gráfico de la figura 10.2.4. Se observa un valor de  $\chi_M T$  de  $2,6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a 300 K, y luego un decrecimiento al enfriar rápidamente, tendiendo a cero a temperaturas muy bajas. El valor de  $\chi_M T$  a temperatura ambiente indica la presencia de acoplamiento antiferromagnético entre los iones Re(IV). El comportamiento observado es consistente con un centro metálico Ni(II) diamagnético con una configuración de bajo espín ( $S_{\text{Ni}} = 0$ ) la cual tiene origen en la geometría cuadrada de su entorno de coordinación. Por esta causa el Ni(II) actúa en este caso solamente como contraión, bajo la forma de  $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ . Se encuentran en literatura algunos estudios de complejos con el ligando cyclam que contienen Ni(II) [22-30]. Estudios del complejo  $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$  y haluros muestran variaciones en las propiedades magnéticas, encontrándose que compuestos con cloruro y bromuro exhiben una configuración de alto espín, mientras que con yoduro se aprecia la configuración de bajo espín, diamagnética [23-25]. En el compuesto (21) las largas distancias  $\text{Ni} \cdots \text{Cl}$  llevan a una geometría  $D_{4h}$  junto con una configuración de bajo espín para el ión metálico.

La curva de  $\chi_M$  vs. *T* exhibe un máximo a 7,5 K, que revela un acoplamiento intermolecular antiferromagnético entre los iones Re(IV) causado por los contactos cortos  $\text{Re}-\text{Cl} \cdots \text{Cl}-\text{Re}$  entre unidades  $[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]^-$  adyacentes, ver figura 10.2.2.

Los datos se ajustan mediante la expresión de susceptibilidad magnética derivada del Hamiltoniano 8.4.4 ya utilizado en el capítulo anterior, ecuación 9.2.1, incluyendo un parámetro  $\theta$ . El mejor ajuste está dado por los parámetros que se muestran en la tabla 10.2.5. La curva de ajuste reproduce muy bien el comportamiento de los datos experimentales en el rango de temperatura explorado.

$ 2D $ (cm <sup>-1</sup> )	$g_{\text{Re}}$	$\theta$ (K)	$R \times 10^5$
10,0	1,90	-14,0	5,2

Tabla 10.2.5: Parámetros de ajuste de las propiedades magnéticas para el compuesto (21).



**Figura 10.2. 4:** Comportamiento magnético para el compuesto (21). Se muestran las gráficas de  $\chi$  (ajuste en azul) y  $\chi_M T$  (ajuste en rojo).

## COMPLEJOS HETEROBIMETÁLICOS A PARTIR DE $[\text{ReCl}_5(\text{pyzCO}_2\text{H})]$

10.3-  $[\text{ReCl}_5(\mu\text{-pyzCO}_2)\text{M}(\text{neo})_2] \cdot x\text{MeCN}$ ,  
 $M = \text{Co}$ ,  $x = 1$  (**22**),  $M = \text{Ni}$ ,  $x = 2$  (**23**)

### Técnica de síntesis

A una disolución de (**18**) (20 mg, 0,027 mmol) en MeCN (5 mL) se le añade un exceso de  $\text{M}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (100 mg, 0,27 mmol) disuelto en MeCN (2 mL), observando un cambio de color suave en ambos casos. Para finalizar se agrega a la mezcla una disolución de neocuproína (120 mg, 0,58 mmol) en MeCN (5 mL) observando un cambio de color inmediato y brusco. Al cabo de una hora precipita un sólido cristalino de color rojo con cobalto (**22**) o verde con níquel (**23**), con un rendimiento mayor al 95 %. Se separan monocristales adecuados para difracción de rayos X para ambos casos.

### Caracterización estructural

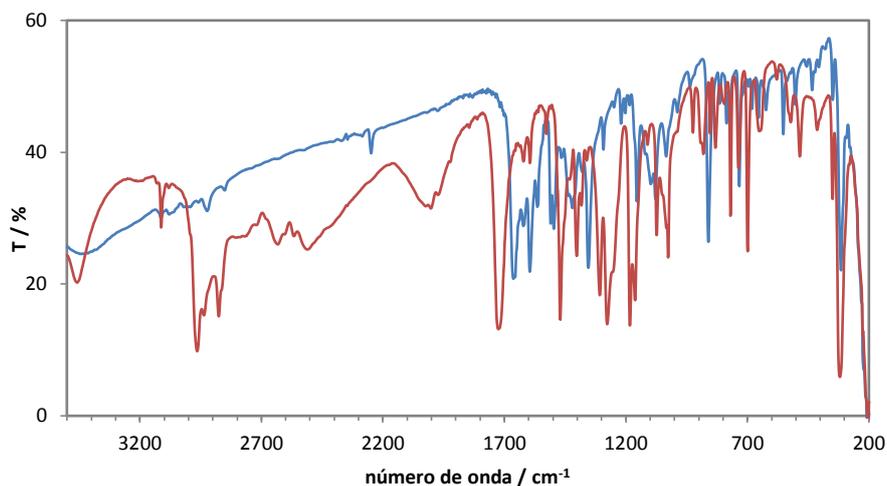
Se caracterizan la muestras mediante análisis elemental de elementos livianos y los datos ajustan a las fórmulas  $[\text{ReCl}_5(\mu\text{-pyzCO}_2)\text{Co}(\text{neo})_2] \cdot 3\text{MeCN}$  y  $[\text{ReCl}_5(\mu\text{-pyzCO}_2)\text{Ni}(\text{neo})_2] \cdot 2\text{MeCN}$ . Se muestran los resultados en la tabla 10.3.1.

	M = Co		M = Ni	
	Experimental (%)	Calculado (%)	Experimental (%)	Calculado (%)
<b>N</b>	11,1	11,6	10,4	10,7
<b>C</b>	43,5	43,1	42,4	42,5
<b>H</b>	3,6	3,3	3,1	3,2

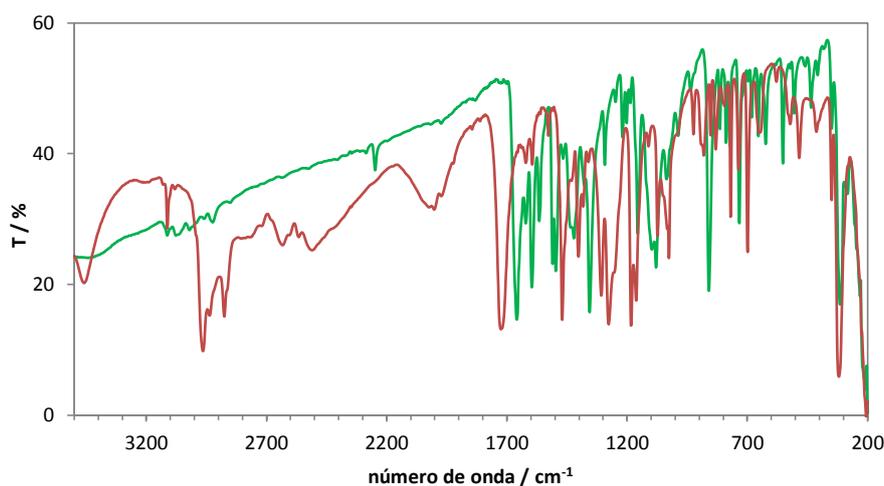
**Tabla 10.3. 1:** Análisis elemental de elementos livianos.

Se muestran los espectros infrarrojos de los compuestos (**22**) y (**23**) comparados con el espectro del precursor en las figuras 10.3.1 y 10.3.2 respectivamente.

Lo primero que salta a la vista es que los espectros de ambos compuestos son muy similares. Se observa en ambos la banda correspondiente al stretching asimétrico del carboxilato  $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$ , que experimenta un corrimiento a frecuencias menores, de su posición original en el compuesto (**18**) a  $1718 \text{ cm}^{-1}$  se observa a  $1655$  y  $1657 \text{ cm}^{-1}$  para (**22**) y (**23**) respectivamente. En cuanto al *stretching* simétrico  $\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})$  se observa a  $1307 \text{ cm}^{-1}$  en el precursor, mientras que en los complejos (**22**) y (**23**) aparece a  $1352$  y  $1356 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente.



**Figura 10.3.1:** Espectro FTIR para el compuesto (22) (azul) y para el compuesto (18) (rojo).



**Figura 10.3.1:** Espectro FTIR para el compuesto (23) (verde) y para el compuesto (18) (rojo).

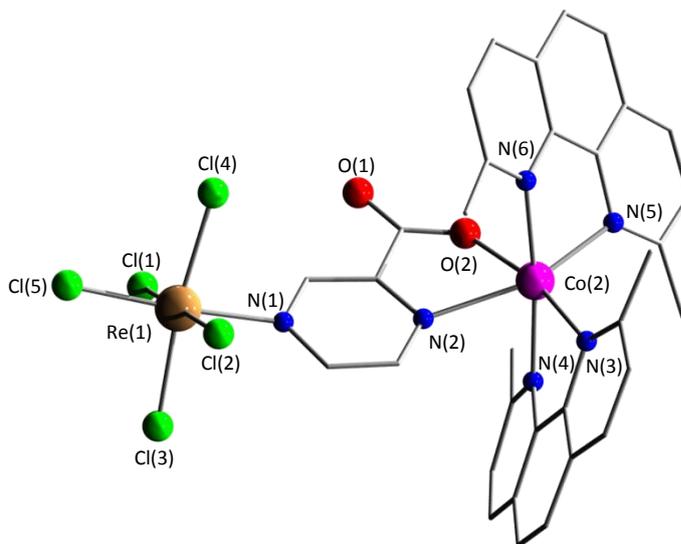
Este corrimiento tiene su causa en la desprotonación del grupo carboxilato debido a la coordinación al metal  $3d$ . En bibliografía se encuentra que en caso de coordinación mediante el grupo carboxilato, la banda asociada al  $\nu_s(\text{C-O})$  se desplaza a frecuencias mayores, mientras que la banda asociada al  $\nu_{as}(\text{C=O})$  se desplazara a frecuencias menores [16-18, 31-33].

El espectro vibracional del anillo de pirazina sufre pequeñas modificaciones, tal cual se señaló en el capítulo IX. Se observan además las bandas características del ligando auxiliar neocuproína. Al igual que en los casos anteriores, se observa la banda correspondiente a las tensiones  $\text{Re-Cl}$ , a  $319 \text{ cm}^{-1}$  para ambos complejos, misma posición que en el precursor. Se muestran en la tabla 10.3.2 las principales bandas para los nuevos compuestos comparadas con las del precursor, con sus correspondientes asignaciones tentativas [8, 12, 16-18].

número de onda (cm <sup>-1</sup> )			Asignación	
(18)	(22)	(23)		
3112 <i>m</i>	3115 <i>w</i>	3107 <i>w</i>	V <sub>(C-H)</sub>	anillo de pyz
1401 <i>s</i>	1394 <i>m</i>	1398 <i>m</i>	V <sub>anillo</sub>	
1073 <i>s</i>	1074 <i>m</i>	1078 <i>m</i>	V <sub>H-bend</sub>	
1026 <i>s</i>	1014 <i>m</i>	1020 <i>m</i>	V <sub>anillo</sub>	
769 <i>m</i>	766 <i>m</i>	766 <i>m</i>	δ <sub>anillo</sub>	
418 <i>w</i>	432 <i>m</i>	422 <i>m</i>	γ <sub>anillo</sub>	
1718 <i>vs</i>	1655 <i>s</i>	1657 <i>s</i>	V <sub>as(C=O)</sub>	carboxilato
1307 <i>s</i>	1352 <i>s</i>	1356 <i>s</i>	V <sub>s(C-O)</sub>	
	860 <i>s</i>	860 <i>s</i>	δ <sub>anillo</sub>	anillo neo
	733 <i>s</i>	733 <i>s</i>	δ <sub>anillo</sub>	
319 <i>s</i>	319 <i>s</i>	319 <i>s</i>	V <sub>Re-Cl</sub>	precursor

**Tabla 10.3. 2:** Bandas seleccionadas en el espectro FTIR para los compuestos (22) y (23) y sus correspondientes asignaciones.

La estructura del compuesto (22), corresponde a un nuevo compuesto dinuclear heterobimetálico de Re(IV)-Co(II) de fórmula [ReCl<sub>5</sub>(μ-pyzCO<sub>2</sub>)Co(neo)<sub>2</sub>].MeCN. La estructura de (22) resulta muy similar a la del compuesto análogo con bromo [ReBr<sub>5</sub>(μ-pyzCO<sub>2</sub>)Co(neo)<sub>2</sub>].2MeCN, ya reportados [12]. Se muestra un esquema de la misma en la figura 10.3.3 y los datos cristalográficos en la tabla 10.3.3.



**10.3.3:** Diagrama de la estructura de (22).

Compuesto	(22)
Formula	C <sub>35</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>5</sub> CoN <sub>6</sub> O <sub>2</sub> Re
Peso fórmula	960,99
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	C <sub>12</sub> /c <sub>1</sub> (15)
a, b, c (Å)	23,1037(16); 16,8733(16); 20,3593(13)
β (°)	101,58(0)
Relaciones de celda	a/b=1,3692, b/c=0,8288, c/a=0,8812
Volumen de celda (Å <sup>3</sup> )	7775,26(489)
Z	8
Densidad (g cm <sup>-3</sup> )	1,64179

Tabla 10.3. 3: Datos cristalográficos para el compuesto (22).

El empaquetamiento cristalino consiste en unidades neutras heterodinucleares [ReCl<sub>5</sub>(μ-pyzCO<sub>2</sub>)Co(neo)<sub>2</sub>] y moléculas de solvente de cristalización. Las principales distancias y ángulos de enlace se muestran en la tabla 10.3.4. Cada una de las unidades dinucleares contiene iones Re(IV) y Co(II) unidos mediante el ligando pirazincarboxilato que actúa como puente, coordinando al renio de forma monodentada mediante el N(4), tal cual se observaba en el compuesto (18), y al cobalto de forma bidentada mediante el N(1) y uno de los oxígenos del carboxilato, formando un anillo quelato de cinco miembros.

El átomo de renio se encuentra hexacoordinado, rodeado de cinco aniones cloruro y el nitrógeno del ligando puente, en una geometría octaédrica distorsionada. El entorno de coordinación es muy similar al observado en el compuesto precursor. La distancia Re-Cl promedio es de 2,339(2) Å lo que concuerda con lo observado para el compuesto (18). La distancia Re-N es de 2,179(5) Å, la cual es muy similar a la observada en el precursor, de 2,168(2) Å, por lo que no existen modificaciones significativas que se generen por la formación del compuesto dinuclear. El ángulo formado por el plano del anillo de pirazina y el plano ecuatorial principal alrededor del átomo de Re es de 41,5(4)°, un poco diferente del observado en (18) de 45,06(8)°.

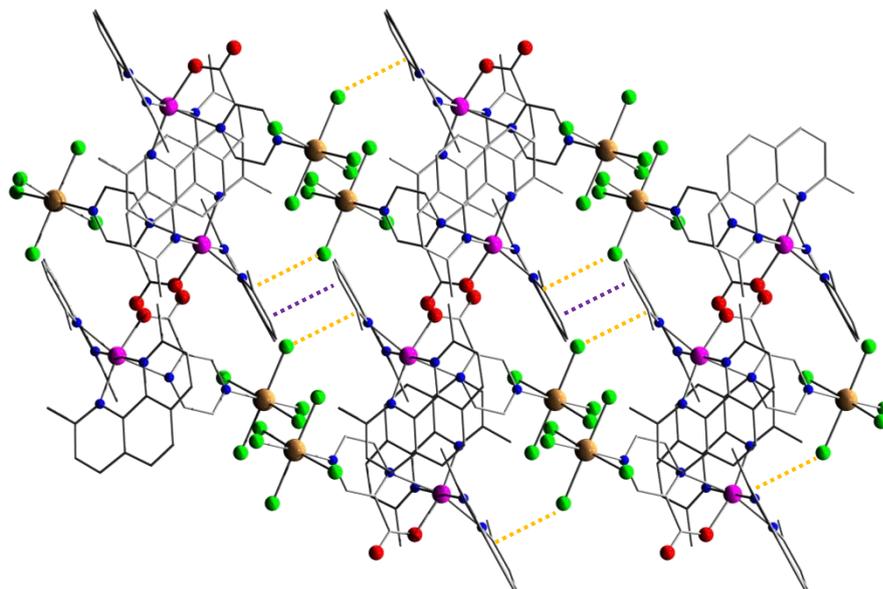
El entorno de coordinación del cobalto es un octaedro distorsionado. Se encuentra coordinado por cuatro átomos de nitrógeno de los ligandos bloqueantes neocuproína y otro nitrógeno y un oxígeno provenientes del pirazincarboxilato. La mayor contribución a la distorsión es el ángulo de mordida del pirazincarboxilato, O(2)-Co(2)-N(2), que se aparta bastante de los 90°, presentando un valor de 74,1(2)°. El mejor plano ecuatorial es el definido por N(2)-O(2)-N(5)-N(3). Los dos ligandos neocuproína son planos, y presentan entre ellos un ángulo diedro de 59,9(4)°. Las distancias de enlace Co-N varían en el rango entre 2,113(4) y 2,373(4) Å, siendo la distancia mayor la de enlace con el N(2) del pirazincarboxilato, y la menor con el nitrógeno *trans* al anterior, lo que se encuentra en concordancia con lo observado para especies dinucleares de este tipo. La

distancia Co-N(2) resulta un poco mayor a la generalmente observada con este tipo de ligandos, lo que genera un aporte a la distorsión del octaedro. La distancia Co-O(2) no difiere demasiado de la reportada para otros compuestos de Co-pyzCO<sub>2</sub>, aunque es levemente menor presentando un valor de 2,060 Å [8, 12]. El valor de la separación Re-Co es de 7,213(1) Å, lo que resulta muy similar a las distancias intermetálicas observadas en los compuestos análogos con bromo [12].

Distancias de enlace (Å)			
Re(1)-N(1)	2,179(5)	Co(2)-O(2)	2,060(4)
Re(1)-Cl(5)	2,328(2)	Co(2)-N(5)	2,113(37)
Re(1)-Cl(2)	2,331(2)	Co(2)-N(3)	2,127(4)
Re(1)-Cl(3)	2,340(2)	Co(2)-N(4)	2,145(5)
Re(1)-Cl(1)	2,347(2)	Co(2)-N(6)	2,182(5)
Re(1)-Cl(4)	2,349(2)	Co(2)-N(2)	2,373(4)
Ángulos de enlace (°)			
N(1)-Re(1)-Cl(5)	175,9(1)	Cl(1)-Re(1)-Cl(4)	92,2(6)
N(1)-Re(1)-Cl(2)	89,2(1)	O(2)-Co(2)-N(5)	87,0(2)
N(1)-Re(1)-Cl(3)	89,0(1)	O(2)-Co(2)-N(3)	166,8(2)
N(1)-Re(1)-Cl(1)	87,8 (1)	O(2)-Co(2)-N(4)	97,8(2)
N(1)-Re(1)-Cl(4)	83,9 (1)	O(2)-Co(2)-N(6)	80,2(2)
Cl(5)-Re(1)-Cl(2)	91,2 (7)	O(2)-Co(2)-N(2)	74,1(2)
Cl(5)-Re(1)-Cl(3)	95,1(6)	N(5)-Co(2)-N(3)	106,2(2)
Cl(5)-Re(1)-Cl(1)	91,9(6)	N(5)-Co(2)-N(4)	107,7(2)
Cl(5)-Re(1)-Cl(4)	92,0(6)	N(5)-Co(2)-N(6)	78,0(2)
Cl(2)-Re(1)-Cl(3)	89,4(7)	N(5)-Co(2)-N(2)	160,5(2)
Cl(2)-Re(1)-Cl(1)	176,5(6)	N(3)-Co(2)-N(4)	78,7(2)
Cl(2)-Re(1)-Cl(4)	89,2(7)	N(3)-Co(2)-N(6)	102,0(2)
Cl(3)-Re(1)-Cl(1)	88,8(7)	N(3)-Co(2)-N(2)	92,8(2)
Cl(3)-Re(1)-Cl(4)	172,8(6)	N(4)-Co(2)-N(6)	173,9(2)

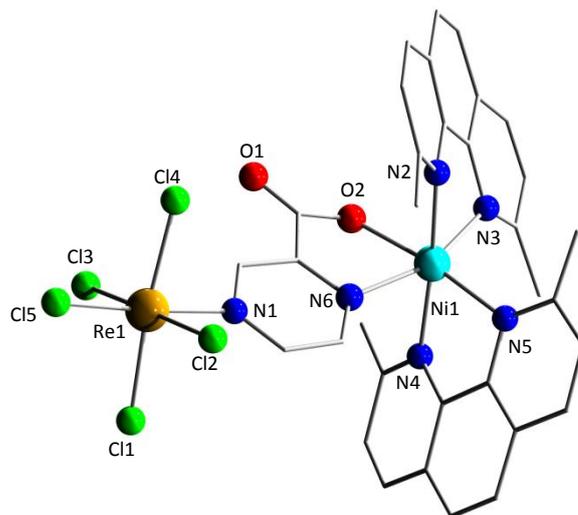
Tabla 10.3. 4: Distancias y ángulos de enlace seleccionados para el compuesto (22).

Las unidades heterodinucleares se mantienen unidas entre sí mediante interacciones de baja energía. Se observa, al igual que en el caso anterior, interacciones de apilamiento  $\pi$ - $\pi$  en la dirección  $a$  entre los ligandos neocuproína más lejanos a los renios. Además, se observan interacciones  $\text{Cl} \cdots \pi$  entre las mismas neocuproínas y los átomos Cl(1) de moléculas vecinas. Estas interacciones se muestran en la figura 10.3.4.



**Figura 10.3. 4:** Vista del empaquetamiento de (22) en la dirección  $b$ . Se muestran con línea punteada violeta las interacciones de apilamiento  $\pi$ - $\pi$  y con línea anaranjada las interacciones  $\text{Cl} \cdots \pi$ .

Para el compuesto (23) también se conoce la estructura, la cual corresponde a especies dinucleares análogas a (22)  $[\text{ReCl}_5(\mu\text{-pyzCO}_2)\text{Ni}(\text{neo})_2] \cdot 2\text{MeCN}$ . Se muestra en la figura 10.3.5 un esquema de su estructura. Los datos cristalográficos se muestran la tabla 10.3.5 y las principales distancias y ángulos de enlace en la tabla 10.3.6.



**Figura 10.3. 5:** Esquema de la estructura para el compuesto (23).

Compuesto	(23)
Formula	C <sub>38</sub> H <sub>33</sub> Cl <sub>5</sub> N <sub>8</sub> Ni O <sub>2</sub> Re
Peso fórmula	1043,87
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	C 1 2/c 1 (15)
a, b, c (Å)	23,0932(4); 16,9438(4); 20,6745(3)
β (°)	101,2(1)
Relaciones de celda	a/b=1,3629 b/c=0,8196 c/a=0,8953
Volumen de celda (Å <sup>3</sup> )	7935,48(159)
Z	8
Densidad calculada (g/cm <sup>3</sup> )	1,74403
RAll	0,0982

Tabla 10.3.5: Datos cristalográficos par el compuesto (23).

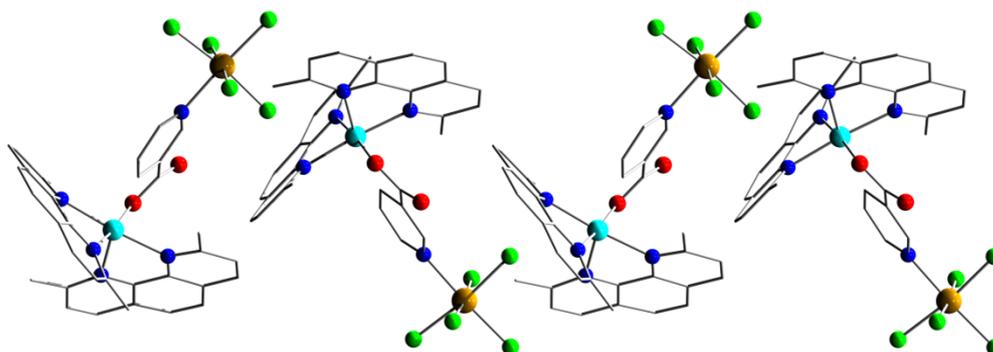
Distancias de enlace (Å)			
Re(1)-N(1)	2,196(7)	Ni(1)-O(2)	2,074(5)
Re(1)-Cl(5)	2,322(2)	Ni(1)-N(3)	2,087(5)
Re(1)-Cl(2)	2,336(2)	Ni(1)-N(3)	2,108(6)
Re(1)-Cl(1)	2,339(2)	Ni(1)-N(2)	2,124(7)
Re(1)-Cl(4)	2,343(2)	Ni(1)-N(4)	2,129(7)
Re(1)-Cl(3)	2,352(2)	Ni(1)-N(6)	2,216(7)
Ángulos de enlace (°)			
N(1)-Re(1)-Cl(5)	176,5(2)	O(2)-Ni(1)-N(3)	84,7(2)
N(1)-Re(1)-Cl(2)	89,5(2)	O(2)-Ni(1)-N(5)	172,1(2)
N(1)-Re(1)-Cl(1)	89,3(2)	O(2)-Ni(1)-N(2)	81,2(2)
N(1)-Re(1)-Cl(4)	83,7(2)	O(2)-Ni(1)-N(4)	96,9(2)
N(1)-Re(1)-Cl(3)	87,2(2)	O(2)-Ni(1)-N(6)	76,7(2)
Cl(5)-Re(1)-Cl(2)	90,7(9)	N(3)-Ni(1)-N(5)	103,0(2)
Cl(5)-Re(1)-Cl(1)	94,3(9)	N(3)-Ni(1)-N(2)	79,3(2)
Cl(5)-Re(1)-Cl(4)	92,8(8)	N(3)-Ni(1)-N(4)	105,1(2)
Cl(5)-Re(1)-Cl(3)	92,7(8)	N(3)-Ni(1)-N(6)	160,5(2)
Cl(2)-Re(1)-Cl(1)	90,0(9)	N(5)-Ni(1)-N(2)	102,1(2)
Cl(2)-Re(1)-Cl(4)	89,7(9)	N(5)-Ni(1)-N(4)	79,2(2)
Cl(2)-Re(1)-Cl(3)	176,08(8)	N(5)-Ni(1)-N(6)	95,9(2)
Cl(1)-Re(1)-Cl(4)	172,97(8)	N(2)-Ni(1)-N(4)	175,1(3)
Cl(1)-Re(1)-Cl(3)	87,7(8)	N(2)-Ni(1)-O(3)	91,9(3)
Cl(4)-Re(1)-Cl(3)	92,13(8)	N(4)-Ni(1)-N(6)	83,2(3)

Tabla 10.3.6: Distancias y ángulos de enlace seleccionados para el compuesto (23).

El empaquetamiento cristalino consiste en unidades neutras heterodinucleares  $[\text{ReCl}_5(\mu\text{-pyzCO}_2)\text{Ni}(\text{neo})_2]$  y moléculas del solvente acetonitrilo, de cristalización. Cada una de las unidades dinucleares contiene iones  $\text{Re}(\text{IV})$  y  $\text{Ni}(\text{II})$ , al igual que en (22) unidos mediante el ligando pirazincarboxilato que actúa como puente, coordinando al renio de forma monodentada mediante el O(1) y al níquel de forma bidentada mediante el otro nitrógeno del anillo y uno de los oxígenos del carboxilato, formando un anillo quelato de cinco miembros.

La distancia  $\text{Re-Cl}$  promedio es de  $2,338(2)$  Å lo que concuerda con lo observado para los compuestos (18) y (22). La distancia  $\text{Re-N}$  es de  $2,196(5)$  Å, la cual es similar a la observada en el precursor, de  $2,168(2)$  Å, aunque un poco más larga. El ángulo formado por el plano del anillo de pirazina y el plano ecuatorial principal alrededor del átomo de  $\text{Re}$  es de  $40,0(6)^\circ$ , menor aún que el observado para (22).

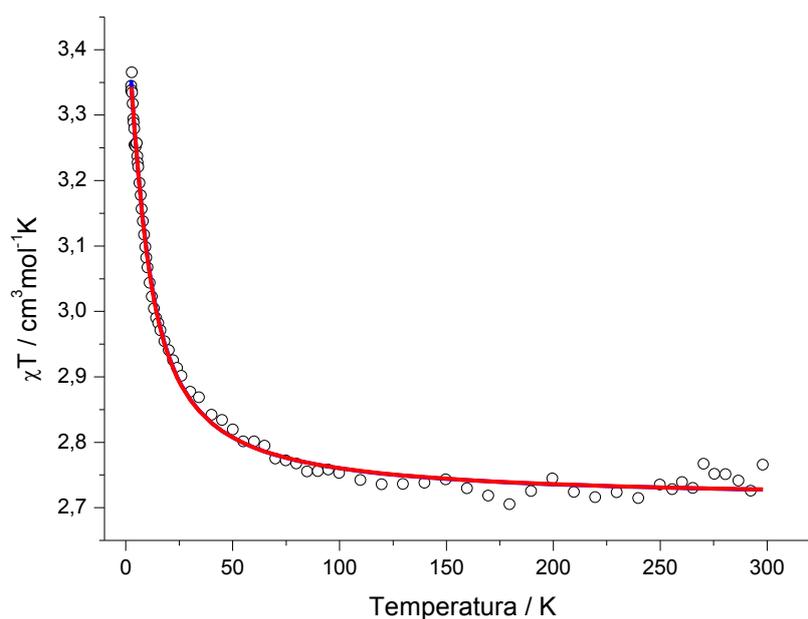
El entorno de coordinación del níquel es similar al observado para el cobalto en (22). Los dos ligandos neocuproína son planos, y presentan entre ellos un ángulo diedro de  $65,7(6)^\circ$ . Las distancias de enlace  $\text{Ni-N}$  varían en el rango entre  $2,087(5)$  y  $2,129(7)$  Å. El valor de la separación  $\text{Re} \cdots \text{Ni}$  es de  $7,107(1)$  Å, lo que resulta muy similar a las distancias intermetálicas observadas en los compuestos análogos de bromo [12]. Sin embargo, en este caso no se observan contactos cortos halógeno...halógeno, como se reportaron para el compuesto  $[\text{ReBr}_5(\mu\text{-pyzCO}_2)\text{Ni}(\text{neo})_2]$ , ya que por la forma de empaquetarse de las moléculas neutras, este tipo de contactos no puede tener lugar. Se muestra una vista de la estructura vista a lo largo del eje  $c$  en la figura 10.3.6.



**Figura 10.3. 6:** Empaquetamiento de las moléculas de (23) visto en la dirección  $c$ .

Caracterización magnética

Las propiedades magnéticas para el compuesto (23) se muestran en la figura 10.3.5 bajo la forma de gráfico  $\chi_M T$  vs. T, donde  $\chi_M T$  es la susceptibilidad magnética por mol de unidad heterobimetálica  $\text{Re}^{\text{IV}}\text{Ni}^{\text{II}}$ . A temperatura ambiente se observa un valor de  $\chi_M T$  que tiende a  $2,98 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}\text{K}$ , un valor esperado para un par  $\text{Re}^{\text{IV}}\text{Ni}^{\text{II}}$  que no interaccionan magnéticamente ( $S_{\text{Ni}} = 1$ ,  $g_{\text{Ni}} = 2,2$ ;  $\chi_M T = 2,90 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}\text{K}$ ). Al enfriar,  $\chi_M T$  se mantiene aproximadamente constante hasta una temperatura de 100 K, comenzando luego a aumentar hasta un valor cercano a  $3,35 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}\text{K}$  a 2 K.



**Figura 10.3.7:** Variación de  $\chi T$  con la temperatura para el compuesto (23). Se muestra en rojo el ajuste para un valor de D positivo y en azul para un valor de D negativo.

Este comportamiento indica en principio la presencia de interacciones  $\text{Re}(\text{IV})$ - $\text{Ni}(\text{II})$  de naturaleza ferromagnética.

Los datos se analizaron mediante el Hamiltoniano usualmente utilizado en estos casos:

$$H = -J S_{\text{Re}} \cdot S_{\text{Ni}} + D_{\text{Re}} [S_{z\text{Re}}^2 - 5/4] + D_{\text{Ni}} [S_{z\text{Ni}}^2 - 2/3] + \beta (S_{\text{Re}} g_{\text{Re}} + S_{\text{Ni}} g_{\text{Ni}}) \cdot H \quad 10.3.1$$

donde  $J$  es el parámetro de intercambio entre los espines locales del  $\text{Re}(\text{IV})$  y el  $\text{Ni}(\text{II})$ .  $2D$  del Re es la separación de energía entre los dobletes de Kramer  $M_s = \pm 3/2$  y  $M_s = \pm 1/2$  (desdoblamiento campo cero del Re), y  $D_{\text{Ni}}$  representa la separación entre los subniveles  $M_s = \pm 1$  y  $M_s = 0$ . El último término en la ecuación da cuenta del efecto Zeeman en los dos metales. Este es un Hamiltoniano de espín para iones metálicos en un entorno

octaédrico con términos fundamentales no degenerados. Esta condición es satisfecha por el Ni(II), que presenta un término fundamental  ${}^3A_{2g}$ .

Al realizar el ajuste se obtienen los valores mostrados en la tabla para los diferentes parámetros considerados en la ecuación 10.3.1.

Condiciones iniciales	$g_{Re}$	$g_{Ni}$	$D_{Re}$	$D_{Ni}$	$J$	$R \times 10^5$
$D_{Re} > 0$	1,87(1)	2,07(1)	6,1(1)	0,85(10)	2,0(1)	2,1
$D_{Re} < 0$	1,87(1)	2,07(1)	-5,7(1)	0,60(10)	2,0(1)	2,2

**Tabla 10.3.7:** Parámetros de ajuste de  $\chi_{MT}$  vs. T para el compuesto (23).

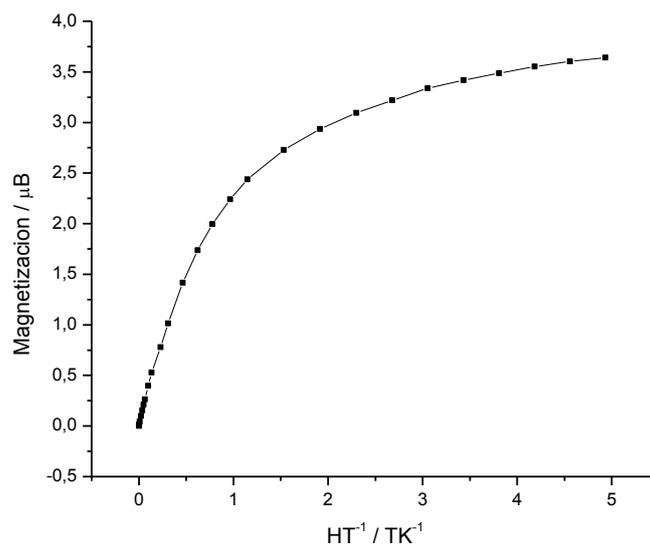
Partiendo de distintos valores iniciales y con distintos intervalos de prueba, se converge a soluciones ligeramente diferentes, con conjuntos de parámetros similares, y valores de R también muy parecidos. A su vez, si se grafican los distintos resultados las curvas prácticamente se superponen, como puede observarse en el gráfico de la figura 10.3.7. Este hecho sugiere que se está en presencia de un mínimo no muy estrecho en el entorno de estos números, o una función con un mínimo bastante “plano”.

El comportamiento magnético observado para este compuesto, es similar al observado para su análogo con bromo,  $[ReBr_5(\mu-pyzCO_2)Ni(neo)_2]$  [2] en el que también se observan interacciones ferromagnéticas entre ambos centros metálicos. Si se comparan los valores de  $J$  se observa que tanto para el compuesto (23) como para su análogo con Br, se obtienen valores positivos, para (23)  $J = +2 \text{ cm}^{-1}$  y para el análogo con Br  $J = +0,66 \text{ cm}^{-1}$ .

Sin embargo, en el compuesto con bromo, se observa que al bajar la temperatura se alcanza un máximo en  $\chi T$  y luego decrece. Este comportamiento no pudo explicarse considerando únicamente el desdoblamiento a campo cero de ambos metales y se requirió tener en cuenta la presencia de interacciones de intercambio magnético intermoleculares. A este respecto, en la estructura del compuesto con Br se observan contactos  $Br \cdots Br$  cortos entre unidades  $Re^{IV}Ni^{II}$  adyacentes (distancia  $Br \cdots Br$  de  $3,672(5) \text{ \AA}$ ), lo que da lugar a motivos tetranucleares.

En el caso de (23) no se observa una bajada de los valores de  $\chi T$ , sino que la tendencia observada es de aumento hasta las menores temperaturas registradas. Esto es debido a la ausencia de interacción magnética entre las especies dinucleares. En la estructura de (23), los cloros de unidades vecinas no se encuentran lo suficientemente cerca, por lo que puede considerarse que los complejos dinucleares se encuentran magnéticamente aislados entre sí. Esto es coherente con las observaciones anteriores.

En la figura 10.3.8 se muestra la curva de magnetización para (23) entre 1,3 y 1,5 K. La curva tiende a un valor de saturación cercano a  $4 \mu B$ .



**Figura 10.3.8:** Gráfico de magnetización para (23).

Para el compuesto (22) el ajuste es más complicado que para el caso anterior. Es un compuesto de Co(II), por lo que aparecen en el ajuste algunos parámetros diferentes a los utilizados hasta ahora, los que vale la pena mencionar en detalle. El estudio de las propiedades magnéticas de compuestos mononucleares de Co(II) de alto espín, hexacoordinados ( $S_{Co} = 3/2$ ), es generalmente complejo y no puede tratarse solamente mediante el formalismo spin-only. Esto ocurre a causa de la alta contribución orbital al momento magnético y por lo tanto a una alta anisotropía magnética. La contribución orbital proviene del término fundamental  ${}^4T_1$  para el cobalto(II) en un entorno cristalino cúbico. El Co(II) presenta una configuración electrónica  $3d^7$ , y el estado de menor energía es un término  ${}^4F$ . El primer estado excitado es un término  ${}^4P$ , con una separación aproximada de  $15000\text{ cm}^{-1}$  de energía ( $15B$ , siendo  $B$  el parámetro de Racah que toma en cuenta la repulsión bielectrónica). Este estado excitado se encuentra térmicamente despoblado a temperatura ambiente, por lo que puede descartarse su influencia en las propiedades magnéticas.

Para un octaedro ideal (simetría  $O_h$ ), el término  ${}^4F$  se desdobra en dos tripletes orbitales ( ${}^4T_{1g}$  y  ${}^4T_{2g}$ ) y un singulete ( ${}^4A_{2g}$ ), con el término  ${}^4T_{1g}$  de menor energía. Los términos excitados  ${}^4T_{2g}$  y  ${}^4A_{2g}$  se encuentran por lo menos unos  $8000\text{ cm}^{-1}$  por encima del fundamental y no están poblados térmicamente. Dada la naturaleza del término fundamental, este posee momento orbital de primer orden junto con momento angular de espín. Es así que tiene lugar un acoplamiento espín-órbita de primer orden, que desdobra el estado fundamental en un sexteto ( $J = 5/2$ )  $G' + E'_2$ , un cuatriplete ( $J = 3/2$ )  $G'$  y un doblete ( $J = 1/2$ )  $E'$ , donde este último es el de menor energía [3].

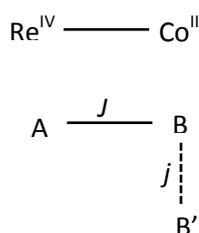
El Hamiltoniano que tiene en cuenta el acoplamiento espín-órbita puede definirse como  $H_{so} = -\alpha\lambda\mathbf{LS}$  donde  $\alpha$  se define como el producto de otros dos parámetros,  $\alpha = \kappa A$ . El parámetro  $\kappa$  es el factor de reducción orbital y se origina en la covalencia de los enlaces metal-ligando. Toma valores en el rango  $0 \leq \kappa \leq 1$ ; cuanto mayor es la covalencia, menor es su valor. Valores típicos para un Co(II) hexacoordinado de alto espín están en el rango 0,70 – 0,95 [3].

Los niveles  ${}^4T_1$  de los términos  ${}^4F$  y  ${}^4P$  interactúan entre sí pues poseen la misma simetría. Esta interacción causa una pequeña mezcla entre el nivel  ${}^4T_1(P)$  y el fundamental  ${}^4T_1(F)$ . Esta combinación es otra fuente de reducción orbital del triplete inferior y se expresa en función del parámetro  $A$ , variando entre  $3/2$  (campo débil) y  $1$  (campo fuerte) [3]. Como esta mezcla es causada por el campo de los ligandos, cuanto mayor sea este mayor será la mezcla y más grande la reducción orbital. Los valores del parámetro  $A$  pueden determinarse de forma independiente del espectro electrónico, o pueden utilizarse como variables, sumados a la variable  $\kappa$ . Algunos autores mantienen fijo el parámetro  $A = 3/2$  y consideran el factor  $\kappa$  como la única variable, fuente de ambas reducciones.

Por otra parte, en la mayoría de los complejos de Co(II) ocurren distorsiones de la geometría octaédrica ideal, que rompen la degeneración del estado triplete orbital  ${}^4T_{1g}$ . Si se considera una distorsión axial  $\Delta (D_{4h})$  cuando esta distorsión es similar en magnitud al acoplamiento espín-órbita ( $\lambda$ ), ambas perturbaciones deben ser tratadas simultáneamente [3]:

$$H = -\alpha\lambda\mathbf{LS} + \Delta[\mathbf{L}_z - 1/3L(L + 1)] \quad 10.3.4$$

Finalmente, la interacción de Zeeman se representa como  $H_{zeem} = [-\alpha\mathbf{L} + g_e\mathbf{S}]\beta H$ , con  $g_e = 2.0023$ . En estos casos, el momento angular orbital  $\mathbf{L}$  puede considerarse como un momento angular ficticio ( $L = 1$ ) con un factor de Landé efectivo definido como  $g_L = -\alpha$ . Al hacer esto cada ión Co(II) es tratado como un “dímero efectivo” B-B’ con valores de espín  $S = 1$  y  $S = 3/2$ , que interactúan con una constante efectiva de canje  $j = \alpha\lambda$  y cuyo centro  $S = 1$  presenta un desdoblamiento a campo cero representado por el parámetro  $\Delta$  (distorsión axial del triplete orbital). Cada “dímero efectivo” interactúa con otros iones paramagnéticos a través del centro con espín  $S = 3/2$ .



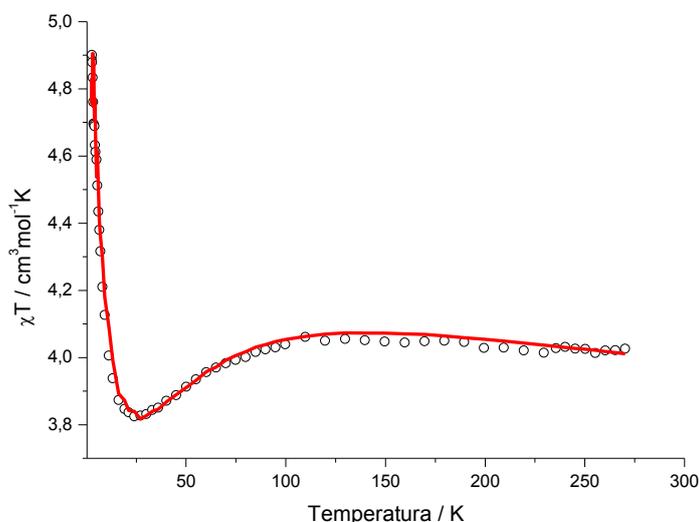
**Figura 10.3.9:** Esquema del modelo de acoplamiento utilizado para el ajuste de las propiedades magnéticas de (22).

De esta manera el compuesto (22) puede representarse con el esquema de la figura 10.3.9. En este esquema  $S_B = 3/2$ ,  $S_{B'} = 1$ ,  $J$  es el parámetro de canje entre los cuartetos de espín locales y  $j = \alpha\lambda$  corresponde al acoplamiento espín-órbita.

De acuerdo con la discusión anterior el Hamiltoniano utilizado en el ajuste es el que se muestra en la ecuación 10.3.5:

$$\mathbf{H} = -J\mathbf{S}_{Re}\mathbf{S}_B - j\mathbf{S}_B\mathbf{S}_{B'} + D_{Re} \left[ \mathbf{S}_{zRe}^2 - \frac{2}{3} \right] + \Delta \left[ \mathbf{S}_{zB'}^2 - \frac{2}{3} \right] + \beta H [g_{Re}\mathbf{S}_{Re} + g_e \mathbf{S}_B - \alpha\mathbf{S}_{B'}] \quad 10.3.5$$

Las propiedades magnéticas del compuesto heterodinuclear de  $\text{Re}^{\text{IV}}\text{Co}^{\text{II}}$  (22) bajo la forma de  $\chi_{\text{M}}T$  vs.  $T$  se muestran en la figura 10.3.10. A temperatura ambiente,  $\chi T$  tiene un valor de  $4 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ , cercano al valor esperado para un par  $\text{Re}(\text{IV})\text{-Co}(\text{II})$  no acoplados magnéticamente ( $S_{\text{Re}(\text{IV})} = 3/2$ ,  $S_{\text{Co}(\text{II})} = 3/2$ , para  $\text{Co}(\text{II})$  de alto espín). Al disminuir la temperatura,  $\chi T$  primero aumenta y luego decrece monótonamente hasta alcanzar un mínimo, a 25 K con un valor de  $\chi T = 3,83 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ . Luego se evidencia una subida pronunciada de la curva, alcanzando un valor de  $4,89 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$  a 2,7 K. El hecho de que el mínimo se encuentre por encima de la suma de los valores calculados para el doblete de Kramer fundamental para un  $\text{Co}(\text{II})$  en un entorno octaédrico de alto espín ( $S_{\text{ef}} = 1/2$  con  $g = 4,0 - 4,3$ ) y para el  $\text{Re}^{\text{IV}}$  (con  $S = 3/2$  y  $g = 1,8 - 1,9$ ) no interactuantes, da cuenta de la existencia de interacciones ferromagnéticas intramoleculares entre los centros  $\text{Co}(\text{II})$  y  $\text{Re}(\text{IV})$ . No se observa un máximo de la susceptibilidad por encima de 2,7 K.



**Figura 10.3.10:** Variación térmica de  $\chi_{\text{M}}T$  para (22). Se muestra en rojo la curva de ajuste teórico.

Los parámetros de ajuste obtenidos se muestran en la tabla 10.3.8

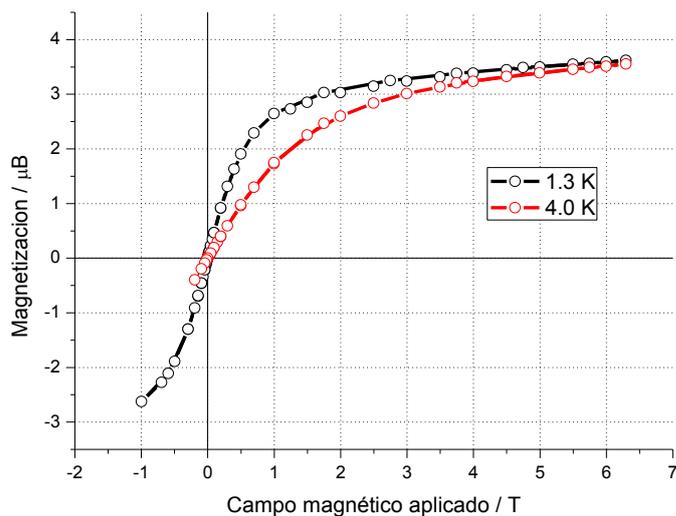
$g_{\text{Re}}$	$D_{\text{Re}} (\text{cm}^{-1})$	$\alpha (\text{cm}^{-1})$	$\Delta (\text{cm}^{-1})$	$\lambda (\text{cm}^{-1})$	$J (\text{cm}^{-1})$	$R \times 10^4$
1,81	-4,8	0,84	-450	-140	+1,9	1,48

**Tabla 10.3.8:** parámetros de ajuste de las propiedades magnéticas de (22).

Los valores de la tabla 10.3.8 confirman la presencia de interacciones ferromagnéticas entre renio y cobalto. Por otra parte, los valores de los parámetros  $\alpha$ ,  $\Delta$  y  $\lambda$  correspondientes al Co(II) están de acuerdo con los reportados para otros compuestos hexacoordinados del mismo ión metálico. A su vez, estos valores también son similares a los reportados para el compuesto  $[\text{ReBr}_5(\mu\text{-pyzCO}_2)\text{Co}(\text{neo})_2]$ , en el cual se encontró un valor de la constante de acoplamiento magnético de  $J_{\text{ReCo}} = +0,60 \text{ cm}^{-1}$  [8]. En este compuesto se observaron interacciones intermoleculares antiferromagnéticas, lo que no se da en el caso de (22) [2].

La naturaleza de la interacción magnética en las unidades heterobimetálicas Re(IV)-M(II) mediada por el pirazincarboxilato puente puede entenderse cualitativamente en base a consideraciones de simetría. Si se asume una simetría octaédrica para los iones metálicos interactuantes, Ni(II) ( $t_{2g}^6 e_g^2$ ) tiene dos electrones desapareados en orbitales  $e_g$ , ortogonales a los orbitales magnéticos  $t_{2g}$  parcialmente llenos del Re(IV) ( $t_{2g}^3$ ). En este caso la ortogonalidad entre los orbitales magnéticos interactuantes supone simetría ideal. Debido a dicha ortogonalidad, las interacciones bielectrónicas son ferromagnéticas, dando lugar a valores de  $J$  positivos.

Para el Co(II) hexacoordinado de alto espín ( $t_{2g}^5 e_g^2$ ), existe un electrón desapareado adicional en un orbital  $t_{2g}$ , y consecuentemente surge una contribución antiferromagnética que se opone al ferromagnetismo, dando lugar a valores de  $J$  levemente menos positivos. Las largas separaciones Re...M permite explicar la magnitud baja de los valores de  $J$ , y está de acuerdo con los valores ya reportados para el ligando pirazincarboxilato [12]. Sin embargo, si se compara estos valores con los reportados para otros ligandos puente como oxalato se observa que los valores de las constantes de acoplamiento son significativamente mayores:  $J_{\text{ReNi}} = +5,9 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_{\text{ReCo}} = +5,2 \text{ cm}^{-1}$  [8]. El que para el ligando oxalato las interacciones sean significativamente mayores, está de acuerdo con la menor distancia entre los metales interactuantes (5,5 Å para el caso de oxalato puente). El diferente set de átomos donores para el oxalato (cuatro carbonos) y para el pirazincarboxilato (un oxígeno del carboxilato y dos nitrógenos) así como los diferentes modos de coordinación de estos ligandos (bis-bidentado para el oxalato y bidentado/monodentado para el pirazincarboxilato) son también factores relevantes a la hora en la mediación de las interacciones electrónicas entre los centros paramagnéticos unidos. Es importante notar en este punto que la naturaleza ferromagnética del acoplamiento Re(IV)-M(II) que se predice solamente por consideraciones de simetría, se mantiene independientemente del ligando puente y de las separaciones metal-metal.



**Figura 10.3.11:** Magnetización en función del campo aplicado para (22), se muestran los datos correspondientes a medidas realizadas a 1,3 K y 4 K.

En la figura 10.3.11 se muestra el gráfico de magnetización en función del campo aplicado. Se observa que los valores parecen tender a un valor de magnetización de saturación cercano a 3,5  $\mu\text{B}$ , lo que es consistente con las interacciones ferromagnéticas que presenta este compuesto, como se explicó anteriormente.

#### 10.4- $\{[\text{ReCl}_5(\mu\text{-pyzCO}_2)]_2[\text{Mn}(\text{neo})_2\text{Mn}(\text{neo})]\}_n$ , (24)

##### Técnica de síntesis

Si se sigue un procedimiento análogo a la síntesis descrita en 10.3 pero utilizando  $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (100 mg, 0,28 mmol), se observa un comportamiento idéntico, y se obtiene un sólido cristalino de color amarillo anaranjado, con un rendimiento mayor al 95 %. Se separan monocristales adecuados para difracción de rayos X.

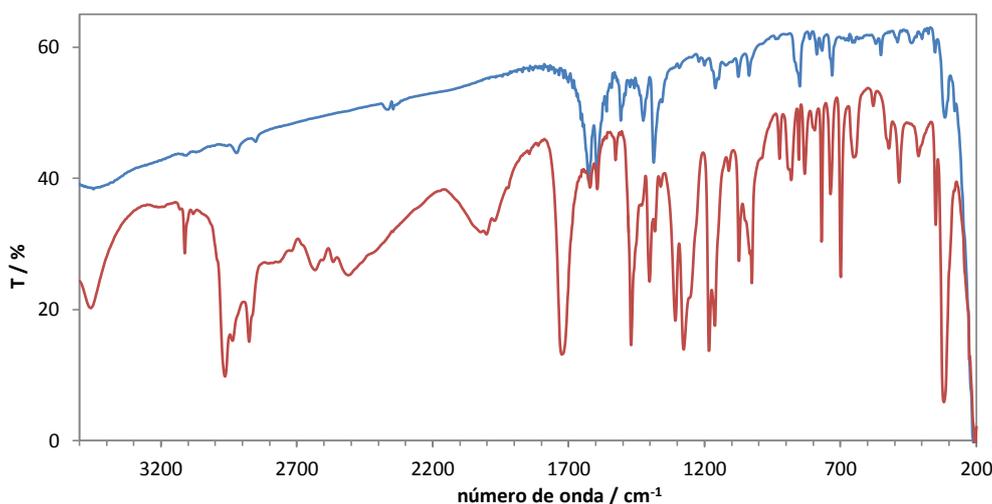
##### Caracterización estructural

Se caracteriza el compuesto mediante análisis elemental de elementos livianos, ajustando a la fórmula  $[\text{ReCl}_5(\mu\text{-pyzCO}_2)]_2[\text{Mn}(\text{neo})_2\text{Mn}(\text{neo})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Se muestran los resultados en la tabla 10.4.1.

	Experimental (%)	Calculado (%)
<b>N</b>	7,9	7,9
<b>C</b>	35,4	35,4
<b>H</b>	3,0	2,7

**Tabla 10.4 1:** Análisis elemental de elementos livianos.

Se caracteriza el compuesto mediante espectroscopía FTIR. Se muestra el espectro para (**24**), comparado con el espectro del complejo precursor (**18**) en la figura 10.4.1.



**Figura 10.4.1:** Espectro FTIR para el compuesto (**24**) (azul) comparado con el de (**18**) (rojo).

número de onda (cm <sup>-1</sup> )		Asignación	
(18)	(24)		
3112m	3093w	$\nu_{\text{(C-H)}}$	anillo de pyz
1401s	1389m	$\nu_{\text{anillo}}$	
1073s	1072m	$\nu_{\text{H-bend}}$	
1026s	1034m	$\nu_{\text{anillo}}$	
769m	766m	$\delta_{\text{anillo}}$	
418w	426w	$\gamma_{\text{anillo}}$	
1718vs	1616m-1589m	$\nu_{\text{as(C=O)}}$	carboxilato
1307s	1387s	$\nu_{\text{s(C-O)}}$	anillo neo
	879s	$\delta_{\text{anillo}}$	
	735s	$\delta_{\text{anillo}}$	
319s	312s	$\nu_{\text{Re-Cl}}$	precursor

**Tabla 10.4 2:** Principales bandas en el espectro FTIR de (**24**) comparadas con las de (**18**), y sus correspondientes asignaciones.

En el espectro FTIR del complejo (**24**) se observa la banda correspondiente al stretching asimétrico del carboxilato  $\nu_{as}(C=O)$ , que experimenta un corrimiento de su posición original en el compuesto (**18**) a  $1718\text{ cm}^{-1}$ , a frecuencias menores como un doblete a  $1616\text{-}1589\text{ cm}^{-1}$ . En cuanto al stretching simétrico  $\nu_s(C-O)$  se observa a  $1307\text{ cm}^{-1}$  en el precursor, mientras que en el nuevo complejo aparece a  $1387\text{ cm}^{-1}$ . Este corrimiento tiene su causa en la desprotonación del grupo carboxilato debido a la coordinación al metal  $3d$ , de la misma forma que ocurría en los casos anteriores. Como se explicó oportunamente la coordinación de este grupo hace que se produzca un desplazamiento de las bandas de forma que la banda asociada al  $\nu_s(C-O)$  se desplaza a frecuencias mayores, y la banda asociada al  $\nu_{as}(C=O)$  a frecuencias menores [16-18, 31-33]. Además, la aparición de un doblete para la banda de stretching asimétrico está de acuerdo con que la coordinación de cada uno de los dos oxígenos del carboxilato es diferente.

El espectro vibracional del anillo de pirazina sufre pequeñas modificaciones, de igual forma que se señaló anteriormente. Se observan además las bandas características del ligando auxiliar neocuproína. Al igual que en los casos anteriores, se observa la banda correspondiente a las tensiones Re-Cl, a  $312\text{ cm}^{-1}$ , corrida levemente a frecuencias menores de la posición que ocupa la misma en el espectro del precursor. Se muestran en la tabla 10.4.2 las principales bandas para los nuevos compuestos comparadas con las del precursor, con sus correspondientes asignaciones tentativas [8, 12, 16-18].

Se conoce la estructura mediante difracción de rayos X, la cual corresponde a un nuevo compuesto heterobimetálico de Re(IV)-Mn(II), en el que los iones se disponen en cadenas en zigzag que exhiben a ambos metales en forma alternada. Se muestra un esquema de la estructura en la figura 10.4.2.

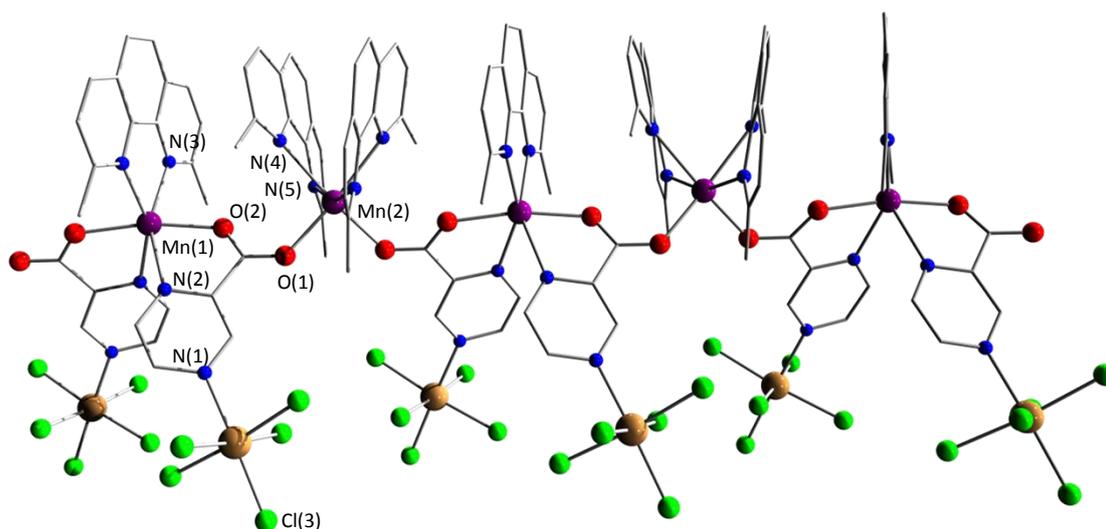


Figura 10.4.2: Estructura de (**24**) vista en la dirección  $c$ .

Compuesto	(24)
Formula	$C_{34,67}H_{29,33}Cl_{6,67}Mn_{1,33}N_{6,67}O_{2,67}Re_{1,33}$
Peso fórmula	1139,83
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	$C_{12}/c\ 1(15)$
a, b, c (Å)	10,852(3); 31,094(8); 19,249(6)
$\beta$ (°)	93,71(1)
Relaciones de celda	a/b=0,3490 b/c=1,6154 c/a=1,7738
Volumen (Å <sup>3</sup> )	6481,63(462) Å <sup>3</sup>
Z	6
Densidad (g cm <sup>-3</sup> )	1,75199

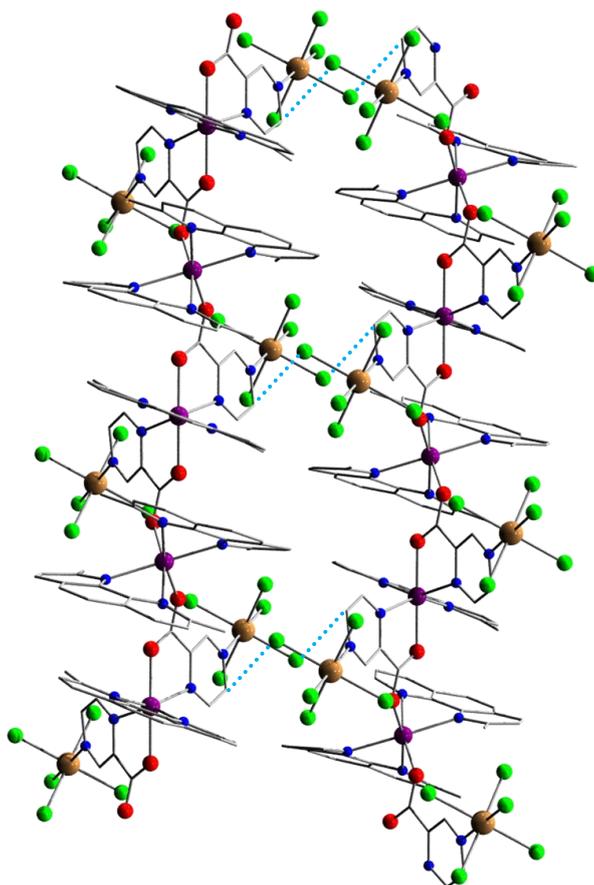
Tabla 10.4 3: Datos cristalográficos para el compuesto (24).

Se muestran los datos cristalográficos en la tabla 10.4.3 y las principales distancias de enlace en la tabla 10.4.4. Las cadenas de Re(IV)-Mn(II) del compuesto (24) presentan al renio en una geometría octaédrica distorsionada, muy similar a la presente en el compuesto precursor (18), al igual que en los casos anteriores. La distancia de enlace Re-Cl promedio es de 2,335(6) Å, muy similar a la observada para el precursor. De la misma forma, la distancia Re-Cl(3) es sensiblemente menor que el resto, siendo este el cloro en posición *trans* al anillo de pirazina. En cuanto al pirazincarboxilato el ángulo formado por éste con el plano ecuatorial principal es de 42,78(1) °, menor del observado en el caso del complejo libre. Además, el ligando pierde su planaridad característica, ya que el oxígeno O(1) se encuentra desplazado del plano del anillo formando un ángulo con éste de 18,8(2) °, mientras que el oxígeno O(2) forma con el plano un ángulo de 12,6(2) °.

En cuanto a los iones manganeso, éste presenta dos entornos diferentes dentro de la estructura. Uno de los átomos de manganeso, Mn(1), se encuentra coordinado por dos ligandos complejos  $[ReCl_5(pyzoCO_2)]^-$  que coordinan mediante los grupos carboxilato libre en el precursor, y el nitrógeno restante del anillo de pirazina, formando anillos quelato de cinco miembros. Las dos posiciones de coordinación restantes son ocupadas por una neocuproína, que coordina mediante los dos nitrógenos, formando un anillo de cinco miembros también. La geometría es octaédrica bastante distorsionada, como se puede ver en los ángulos mostrados en la tabla 10.4.4. Este átomo de manganeso se une a los siguientes, Mn(2), por medio del oxígeno restante de los grupos carboxilato de los ligandos complejos de renio, que actúan como puentes.

El Mn(2), se encuentra coordinado por dos neocuproínas, y los dos oxígenos de los carboxilatos que actúan como puentes, cada uno de ellos proveniente de ligandos complejos distintos y a su vez coordinados a Mn(1) diferentes. La geometría observada es octaédrica distorsionada. Esta estructura intrincada da origen a una cadena formada por los iones manganeso, quienes alternadamente son coordinados por ligandos complejos.

Las cadenas se mantienen unidas entre sí mediante fuerzas de Van Der Waals e interacciones de baja energía. Se orientan en la dirección *a* de forma alternada, y pueden observarse las neocuproínas apiladas, aunque no existen entre ellas interacciones de apilamiento  $\pi$ - $\pi$ , seguramente debido a las distorsiones presentes, que impiden un apilamiento de planos. Se observan entre cadenas interacciones de tipo  $\text{Cl} \cdots \pi$  entre los cloros de una de las cadenas y los anillos de pirazina de la cadena contigua, como puede verse en la figura 10.4.3. También se aprecian interacciones  $\text{Cl} \cdots \text{H}$ , entre los átomos de cloro de una de las cadenas y los átomos de hidrógeno de las neocuproínas de la cadena contigua.



**Figura 10.4. 3:** Empaquetamiento de las cadenas de (24) visto desde la dirección *b*. Se marcan en celeste las interacciones  $\text{Cl} \cdots \pi$ .

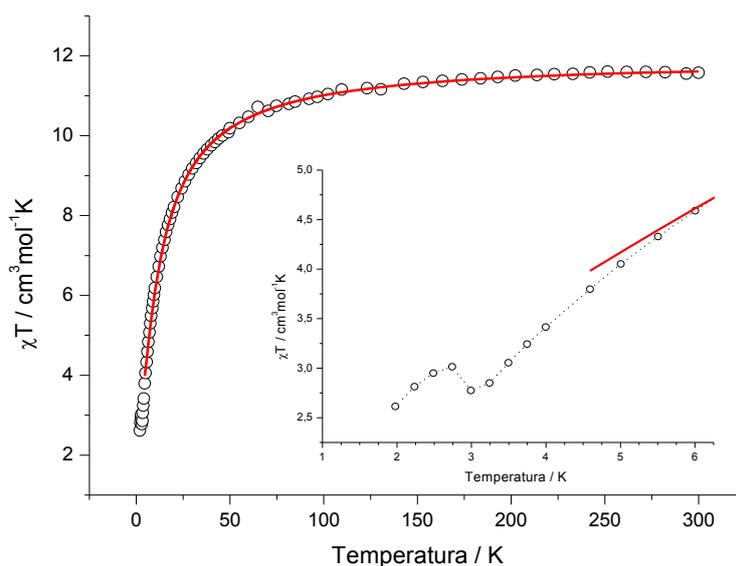
Distancias de enlace (Å)			
<b>Re(1)-N(1)</b>	2,163(1)	<b>Mn(1)-N(3)</b>	2,244(16)
<b>Re(1)-Cl(3)</b>	2,312(5)	<b>Mn(1)-N(2)</b>	2,405(13)
<b>Re(1)-Cl(5)</b>	2,331(6)	<b>Mn(1)-N(2)</b>	2,405(13)
<b>Re(1)-Cl(2)</b>	2,334(6)	<b>Mn(2)-O(1)</b>	2,124 (12)
<b>Re(1)-Cl(4)</b>	2,342(6)	<b>Mn(2)-O(1)</b>	2,124 (12)
<b>Re(1)-Cl(1)</b>	2,354(6)	<b>Mn(2)-N(5)</b>	2,285(16)
<b>Mn(1)-O(2)</b>	2,138(11)	<b>Mn(2)-N(5)</b>	2,285(16)
<b>Mn(1)-O(2)</b>	2,138(11)	<b>Mn(2)-N(4)</b>	2,382(15)
<b>Mn(1)-N(3)</b>	2,244(16)	<b>Mn(2)-N(4)</b>	2,382(15)
Ángulos de enlace (°)			
<b>N(1)-Re(1)-Cl(3)</b>	177,8(4)	<b>O(2)-Mn(1)-N(2)</b>	99,7(4)
<b>N(1)-Re(1)-Cl(3)</b>	88,8 (4)	<b>N(3)-Mn(1)-N(3)</b>	73,6(6)
<b>N(1)-Re(1)-Cl(3)</b>	87,6(4)	<b>N(3)-Mn(1)-N(2)</b>	153,9(5)
<b>N(1)-Re(1)-Cl(3)</b>	88,5(4)	<b>N(3)-Mn(1)-N(2)</b>	108,9 (5)
<b>N(1)-Re(1)-Cl(3)</b>	86,4 (4)	<b>N(3)-Mn(1)-N(2)</b>	108,9(5)
<b>N(1)-Re(1)-Cl(3)</b>	91,7(2)	<b>N(3)-Mn(1)-N(2)</b>	153,9(5)
<b>N(1)-Re(1)-Cl(3)</b>	91,9(2)	<b>N(2)-Mn(1)-N(2)</b>	80,5(4)
<b>N(1)-Re(1)-Cl(3)</b>	93,6(2)	<b>O(1)-Mn(2)-O(1)</b>	90,5 (4)
<b>N(1)-Re(1)-Cl(3)</b>	91,4(2)	<b>O(1)-Mn(2)-N(5)</b>	98,3(5)
<b>N(1)-Re(1)-Cl(3)</b>	176,2(2)	<b>O(1)-Mn(2)-N(5)</b>	97,1(5)
<b>N(1)-Re(1)-Cl(3)</b>	88,8(2)	<b>O(1)-Mn(2)-N(4)</b>	97,1(5)
<b>N(1)-Re(1)-Cl(3)</b>	91,1(2)	<b>O(1)-Mn(2)-N(4)</b>	166,7(5)
<b>N(1)-Re(1)-Cl(3)</b>	89,7(2)	<b>O(1)-Mn(2)-N(5)</b>	97,1(5)
<b>N(1)-Re(1)-Cl(3)</b>	90,1 (3)	<b>O(1)-Mn(2)-N(5)</b>	98,3(5)
<b>N(1)-Re(1)-Cl(3)</b>	174,9 (2)	<b>O(1)-Mn(2)-N(4)</b>	166,7(5)
<b>N(1)-Re(1)-Cl(3)</b>	168,8(4)	<b>O(1)-Mn(2)-N(4)</b>	97,1(5)
<b>N(1)-Re(1)-Cl(3)</b>	106,4(5)	<b>N(5)-Mn(2)-N(5)</b>	158,2(6)
<b>N(1)-Re(1)-Cl(3)</b>	82,8 (5)	<b>N(5)-Mn(2)-N(4)</b>	71,1(5)
<b>N(1)-Re(1)-Cl(3)</b>	99,7(4)	<b>N(5)-Mn(2)-N(4)</b>	91,6(6)
<b>N(1)-Re(1)-Cl(3)</b>	71,5(4)	<b>N(5)-Mn(2)-N(4)</b>	91,6(6)
<b>N(1)-Re(1)-Cl(3)</b>	82,8(5)	<b>N(5)-Mn(2)-N(4)</b>	71,1(5)
<b>O(2)-Mn(1)-N(3)</b>	106,4(5)	<b>N(4)-Mn(2)-N(4)</b>	77,6(5)
<b>O(2)-Mn(1)-N(2)</b>	71,5(4)	<b>O(2)-Mn(1)-N(2)</b>	99,7(4)

Tabla 10.4 4: Distancias y ángulos de enlace seleccionados para el compuesto (24).

Propiedades magnéticas

Las propiedades magnéticas para el compuesto (24) se muestran en el gráfico de la figura 10.4.4 bajo la forma  $\chi_M T$  vs T, donde  $\chi_M$  es la susceptibilidad por mol de unidad de construcción de la cadena,  $[\text{ReCl}_5(\mu\text{-pyzCO}_2)]_2[\text{Mn}(\text{neo})_2\text{Mn}(\text{neo})]$ .

A temperatura ambiente  $\chi_M T$  tiende a un valor de  $11,9 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ , comportamiento esperado para iones Mn(II) y Re(IV) magnéticamente aislados ( $S_{\text{Mn}} = 5/2$ ,  $g_{\text{Mn}} = 2,0$ ;  $\chi_M T = 12,4 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$  por unidad  $\text{Re}_2\text{-Mn}_2$ ). Al comenzar a disminuir la temperatura, se observa que los valores de  $\chi_M T$  se mantienen aproximadamente constantes hasta una temperatura de 75 K.



**Figura 10.4.4:** Variación de  $\chi_M T$  con T para el compuesto (24). Se muestra en rojo la curva de ajuste hasta 4,5 K.

Luego se observa un descenso que se hace más pronunciado a medida que disminuye la temperatura. A temperaturas muy bajas, por debajo de 4 K, se observa un leve aumento en los valores de  $\chi_M T$ , hasta alcanzar un máximo a 2,7 K observándose luego una disminución en los valores. Este comportamiento particular se discute más adelante.

Teniendo en cuenta la estructura descrita, se puede plantear el esquema de acoplamientos que se muestra en la figura 10.4.5. Sin embargo, es imposible llevar a cabo un ajuste de los datos en un sistema tan complejo.

Se supone entonces un escenario simplificado, en el que se estaría en presencia de una cadena regular de Mn(II) e iones mononucleares  $[\text{ReCl}_5(\text{pyzCO}_2)]^-$ , que no interactúan entre sí ni con los iones de Mn(II).

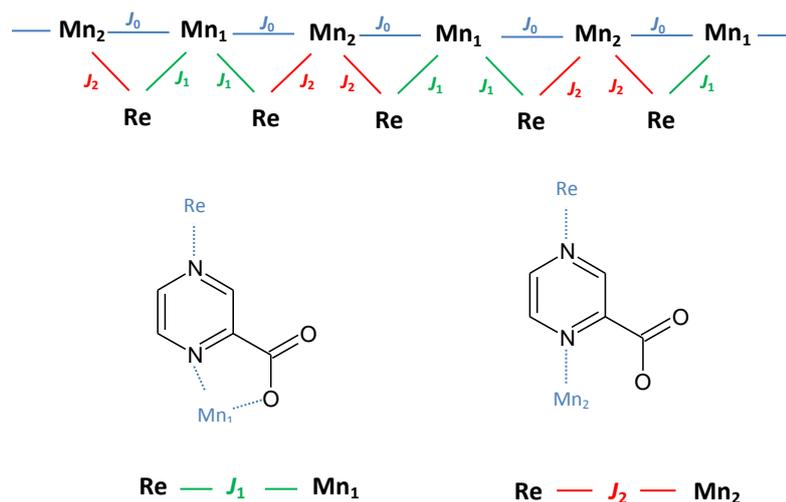


Figura 10.4.5: Esquema de las constantes de acoplamiento en la cadena.

Es así que se toma  $J_0 \gg J_1, J_2$  y se cumplirá que la susceptibilidad es simplemente la suma de dos contribuciones independientes:

$$\chi = \chi_{Mn} + \chi_{Re} \quad 10.4.1$$

$\chi_{Re}$  representa la susceptibilidad usual en compuestos de  $Re(IV)$ , con un valor de  $D$  y  $g$  promedio.  $\chi_{Mn}$  se calcula según la expresión introducida por Fisher y Bonner para compuestos en cadena con espines locales mayores a  $\frac{1}{2}$  [38], en condiciones en las que el espín puede tratarse como un vector clásico.

$$\chi = \frac{N g^2 \beta^2 S(S+1)}{3kT} \frac{1+u}{1-u} \quad 10.4.2$$

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

En la práctica esta expresión resulta bastante buena para  $S_A = 5/2$  y mayores y se ha utilizado usualmente para cadenas de  $Mn(II)$ , como es este caso.

Esta aproximación se basa en que todos los valores reportados de  $J$  para compuestos heteropolinucleares de  $Re(IV)$ - $Mn(II)$  son muy bajos, y más en presencia de puentes carboxilato, por lo que resultan despreciables al lado de los  $J$  entre los  $Mn(II)$ . Por ejemplo, se han reportado valores de  $J = -1,30 \text{ cm}^{-1}$  para el compuesto  $(NBu_4)[\{ReCl_4(\mu\text{-ox})\}_3Mn]$  [1],  $J = -1,1 \text{ cm}^{-1}$  para el compuesto  $(NBu_4)_2[\{ReBr_4(\mu\text{-ox})\}Mn(Him)_2]$  [2], y  $J = -0,1 \text{ cm}^{-1}$  para el compuesto  $[ReCl_4(\mu\text{-ox})Mn(neo)_2]$  [3], que presentan puentes oxalato. También se han reportado los valores de  $J = -1,9 \text{ cm}^{-1}$  y  $J = -2,6 \text{ cm}^{-1}$ , para los compuestos  $[ReBr_4(\mu\text{-mal})Mn(neo)_2]$  y  $[ReBr_4(\mu\text{-mal})Mn(neo)(H_2O)_2]$

respectivamente [4] y  $J = -1,8 \text{ cm}^{-1}$  para la cadena de Re(IV)-Mn(II)  $[\text{ReCl}_4(\mu\text{-mal})\text{Mn}(\text{neo})-(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  [5]. Es de esperar que los valores de  $J$  para compuestos con pirazincarcboxilato como ligando puente sean menores que en los casos con oxalato puente, tal como se observó previamente en los compuesto dinucleares (22) y (23).

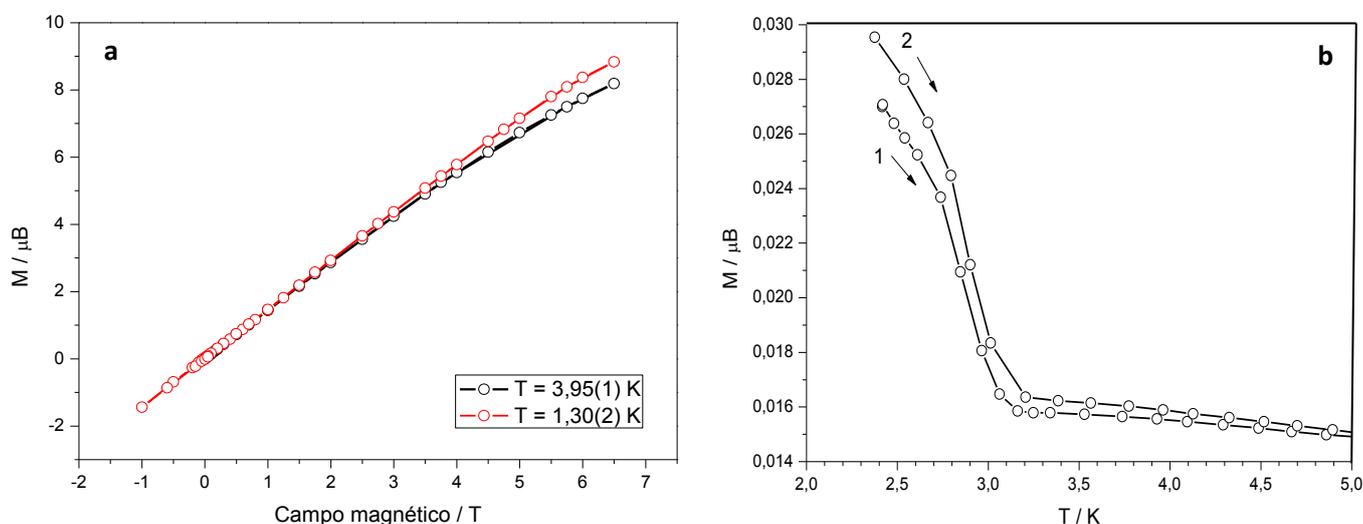
Con esta suposición se consigue un excelente ajuste por encima de 5 K, con los parámetros que se muestran en la tabla 10.4.5.

$g_{\text{Re}}$	$ D(\text{Re})  \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$J_o \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$R^2 \times 10^5$
1,840(4)	5,7(3)	-1,31(1)	3,15

**Tabla 10.4.5:** Parámetros de ajuste para el compuesto (24).

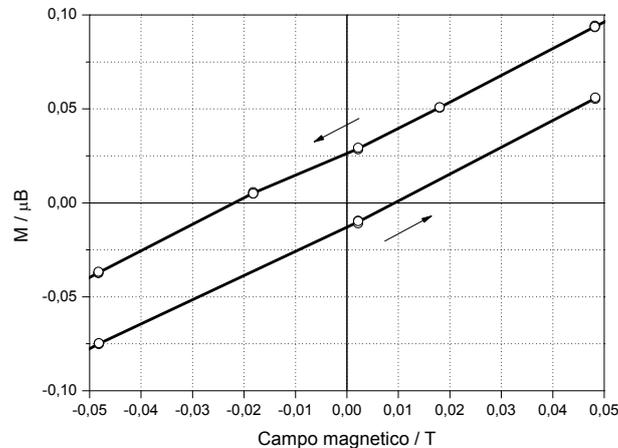
A temperaturas bajas, por debajo de 5 K se evidencia primero un descenso del valor de  $\chi_M T$  hasta alcanzar un mínimo a 3 K, pero al seguir enfriando se aprecia una subida, hasta alcanzar un máximo a 2,74 K. Este efecto observado previamente en otros compuestos de Re(IV) puede atribuirse a la presencia de ferromagnetismo débil y se origina en un fenómeno de *espín canting*, que consiste en que los espines antiparalelos no son estrictamente colineales en la red, sino que forman cierto ángulo entre ellos [7]. Este comportamiento se observa a campos externos bajos (0,01 T), cuando los efectos de saturación se ven minimizados.

Para confirmar esta suposición, se estudian las curvas de magnetización FC (*Field-Cooled Magnetization*) en función de la temperatura, que se muestran en la figura 10.4.7 b. En la misma se ve que partiendo de bajas temperaturas, la magnetización cae abruptamente al cuando la temperatura aumenta a 3,1 - 3,2 K. Esta temperatura constituye la temperatura de transición.



**Figura 10.4.7:** a) Gráfico de Magnetización en función del campo magnético aplicada para  $T = 3,95 \text{ K}$  y  $T = 1,30 \text{ K}$  y b) Gráfico FCM en función de la temperatura.

Finalmente, en la curva de magnetización que se muestra en la figura 10.4.7 a se observa que a 3,95 K no hay histéresis visible. Si se toman 5  $\mu\text{B}$  por cada Mn(II) y aproximadamente 1,8  $\mu\text{B}$  por cada Re(IV) (ver figura 9.3.10) se debería llegar a un valor de saturación de 13,6  $\mu\text{B}$ , del cual se está muy lejos aún a campos de 7 T. Sin embargo, a una temperatura de 1,3 K se observa una curva de histéresis con un campo coercitivo entre 100 y 200 G y una remanencia entre 0,012 y 0,025  $\mu\text{B}$ , como se muestra en la figura 10.4.8.



**Figura 10.4.8:** Gráfico de Magnetización en función del campo magnético aplicado para  $T = 1,30$  K.

En base a estos datos puede calcularse el ángulo de canting  $\alpha$  como

$$\sin \alpha = \frac{M_r}{M_s} \quad 10.4.3$$

Si se toma  $M_r = 0,025 \mu\text{B}$  y  $M_s = 13,6 \mu\text{B}$ , se obtiene un valor de  $\alpha \approx 0,1^\circ$ , que resulta un ángulo coherente con la magnitud del efecto observado.

10.5-  $(NBu_4)_2\{[ReCl_5(\mu-pyzCO_2)]_2M(H_2O)_2\}$ ,  
 $M(II) = Fe, Co, Ni, (25), (26), (27)$

Técnica de síntesis



Se prepara una disolución de **(18)** (56 mg, 0,075 mmol) en MeOH (3 mL). Se agrega  $Fe(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (10 mg, 0,028 mmol) disuelto en MeOH (2 mL) observando un cambio de color de amarillo verdoso a verde oscuro. A continuación se agrega isopropanol hasta la aparición de turbidez (aproximadamente 20 mL) y luego MeOH hasta que la solución vuelve a ser límpida. Se deja evaporar lentamente, y al cabo de tres días se obtienen cristales negros pequeños, con un rendimiento de 10 %. Se obtienen monocristales adecuados para difracción de rayos X.



Se prepara una disolución de **(18)** (56 mg, 0,075 mmol) en MeOH (3 mL). Se agrega  $Co(O_2CMe)_2$  (6 mg, 0,034 mmol) observando un cambio de color de amarillo verdoso a anaranjado fuerte. A continuación se agrega isopropanol hasta la aparición de turbidez (aproximadamente 20 mL) y luego MeOH hasta que la solución vuelve a ser límpida. Se deja evaporar lentamente, y al cabo de dos días se obtienen cristales pequeños de color amarillo verdoso en forma de erizos, con un rendimiento de 15 %. Se obtienen monocristales adecuados para difracción de rayos X.



Se prepara una disolución de **(18)** (47 mg, 0,063 mmol) en EtOH (10 mL). Se agrega  $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (8,5 mg, 0,023 mmol) disuelto en EtOH (8 mL). Se observa inmediatamente un cambio de color, de amarillo verdoso a anaranjado junto con un enturbiamiento. Se agregan unas gotas de MeCN hasta disolución total y se deja evaporar lentamente. Al cabo de una semana se obtienen cristales amarillos, con un rendimiento de 20 %.

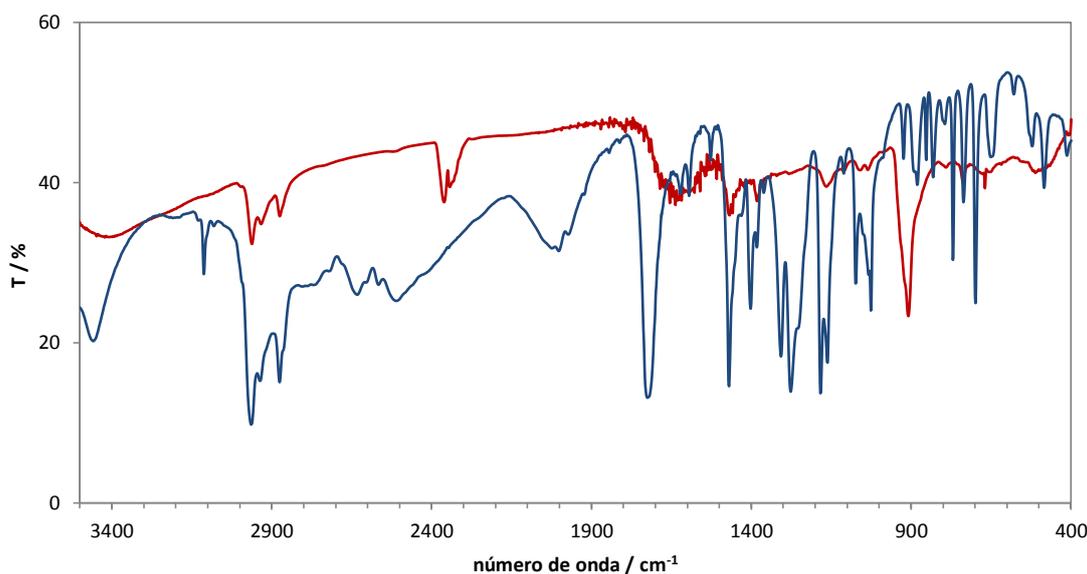
Caracterización estructural

Los resultados del análisis elemental de elementos livianos, para muestras tratadas en desecador de  $SiO_2$  a vacío durante 24 horas, se muestran en la tabla 10.5.1.

	(25)		(26)		(27)	
	Exp. (%)	Calc. (%)	Exp. (%)	Calc. (%)	Exp. (%)	Calc. (%)
<b>N</b>	5,1	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4
<b>C</b>	32,1	32,5	32,5	32,5	32,4	32,5
<b>H</b>	5,5	5,3	5,6	5,3	5,6	5,3

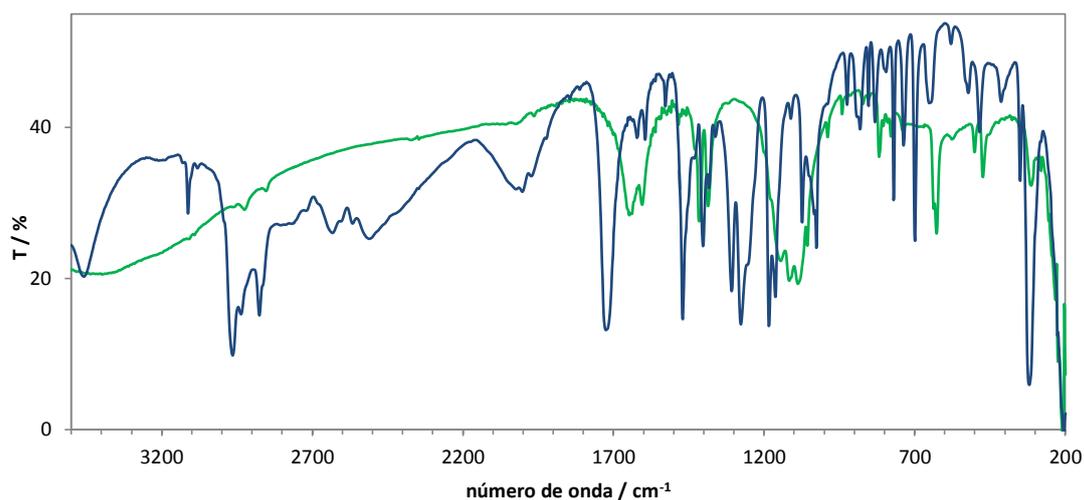
**Tabla 10.5. 1:** Análisis elemental de elementos livianos para los compuestos (25), (26) y (27).

Se caracterizan los sólidos mediante espectroscopía FTIR, se muestran en las figuras 10.5.1, 10.5.2 y 10.5.3 los espectros correspondientes a los tres complejos.

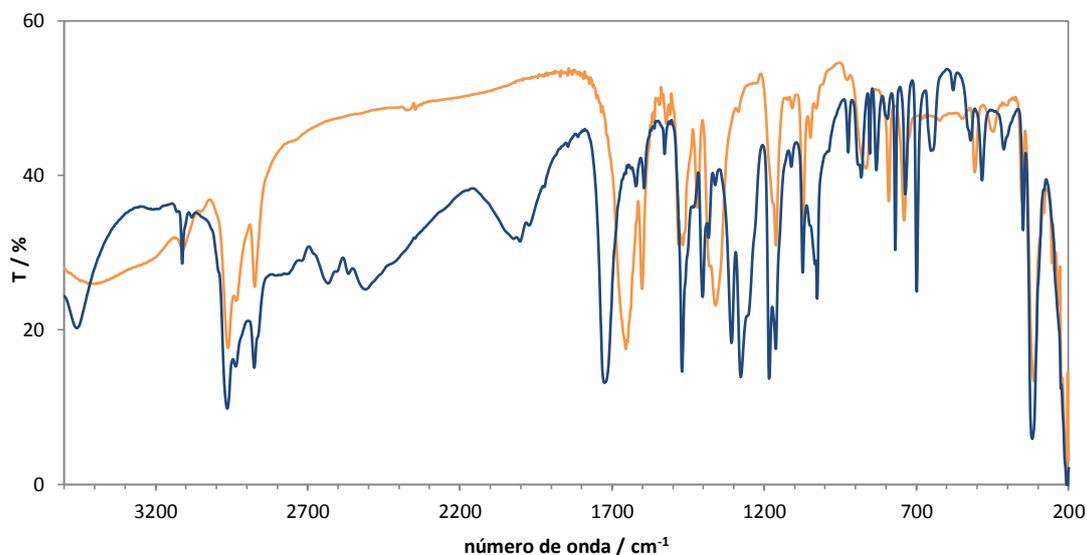


**Figura 10.5.1:** Espectro FTIR para el compuesto (25) (rojo) comparado con el de (18) (azul).

Los espectros de los tres compuestos son similares. Se observa la banda correspondiente al stretching asimétrico del carboxilato  $\nu_{as}(C=O)$ , que experimenta un corrimiento a frecuencias menores, de su posición original en el compuesto (18) a  $1718\text{ cm}^{-1}$ , observándose a  $1647\text{ cm}^{-1}$  en el caso de (26) y a  $1655\text{ cm}^{-1}$  en el caso de (27), mientras que en el compuesto (25) no se observa claramente. En cuanto al stretching simétrico  $\nu_s(C-O)$  se observa a  $1307\text{ cm}^{-1}$  en el precursor, mientras que en los complejos se observa a  $1329\text{ cm}^{-1}$  para (25),  $1386\text{ cm}^{-1}$  para (26) y  $1360\text{ cm}^{-1}$  para (27). Este corrimiento, como se mencionó en la sección 10.3, tiene su causa en la desprotonación del grupo carboxilato debido a la coordinación al metal  $3d$  [16-18, 31-33].



**Figura 10.5.2:** Espectro FTIR para el compuesto (26) (verde) comparado con el de (18) (azul).



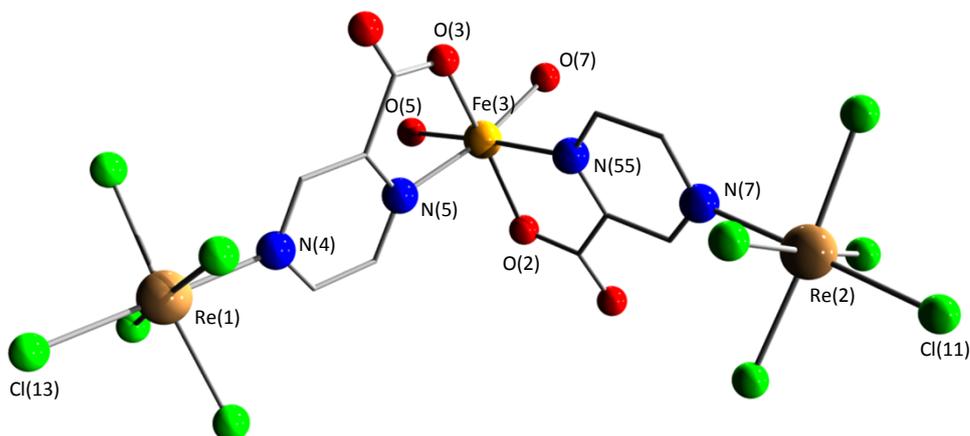
**Figura 10.5.3:** Espectro FTIR para el compuesto (27) (anaranjado) comparado con el de (18) (azul).

El espectro vibracional del anillo de pirazina sufre pequeñas modificaciones, tal cual se señaló anteriormente en el capítulo IX y en las secciones anteriores de este capítulo. Al igual que en los casos anteriores, se observa la banda correspondiente a las tensiones Re-Cl, a  $308\text{ cm}^{-1}$  para (25),  $313\text{ cm}^{-1}$  para (26), y  $314\text{ cm}^{-1}$  para (27), lo que difiere un poco de la posición en la que aparece en el precursor. Se muestran en la tabla 10.5.2 las principales bandas para los nuevos compuestos comparadas con las del precursor, con sus correspondientes asignaciones tentativas [8, 12, 16-18].

número de onda (cm <sup>-1</sup> )				Asignación	
(18)	(25)	(26)	(27)		
3112 <i>m</i>	3107 <i>w</i>	3106 <i>w</i>	3111 <i>w</i>	V <sub>(C-H)</sub>	anillo de pyz
1401 <i>s</i>	1410 <i>m</i>	1415 <i>s</i>	1419 <i>s</i>	V <sub>anillo</sub>	
1073 <i>s</i>	1082 <i>w</i>	1080 <i>m</i>	1072 <i>m</i>	V <sub>H-bend</sub>	
1026 <i>s</i>	1009 <i>w</i>	1054 <i>m</i>	1046 <i>m</i>	V <sub>anillo</sub>	
769 <i>m</i>	733 <i>m</i>	770 <i>m</i>	740 <i>m</i>	δ <sub>anillo</sub>	
418 <i>w</i>	420 <i>w</i>	473 <i>m</i>	447 <i>w</i>	γ <sub>anillo</sub>	
1718 <i>vs</i>	1680 - 1660	1647 <i>m</i>	1655 <i>m</i>	V <sub>as(C=O)</sub>	carboxilato
1307 <i>s</i>	1329 <i>m</i>	1386 <i>m</i>	1360 <i>m</i>	V <sub>s(C-O)</sub>	
319 <i>s</i>	308 <i>s</i>	313 <i>s</i>	314 <i>s</i>	V <sub>Re-Cl</sub>	precursor

**Tabla 10.5. 2:** Principales bandas para los compuestos (18), (25), (26) y (27), con sus correspondientes asignaciones tentativas.

Se conoce la estructura de los compuestos (25) y (26) mediante difracción de rayos X. Ambos resultan compuestos no reportados hasta el momento. Se muestran en las figuras 10.5.4 y 10.5.5 esquemas de las estructuras de los mismos, en la tabla 10.5.3 los datos cristalográficos, y en las tablas 10.5.4 y 10.5.5 distancias y ángulos de enlace seleccionados para ambos.



**Figura 10.5. 3:** Esquema de la estructura del anión en (25).

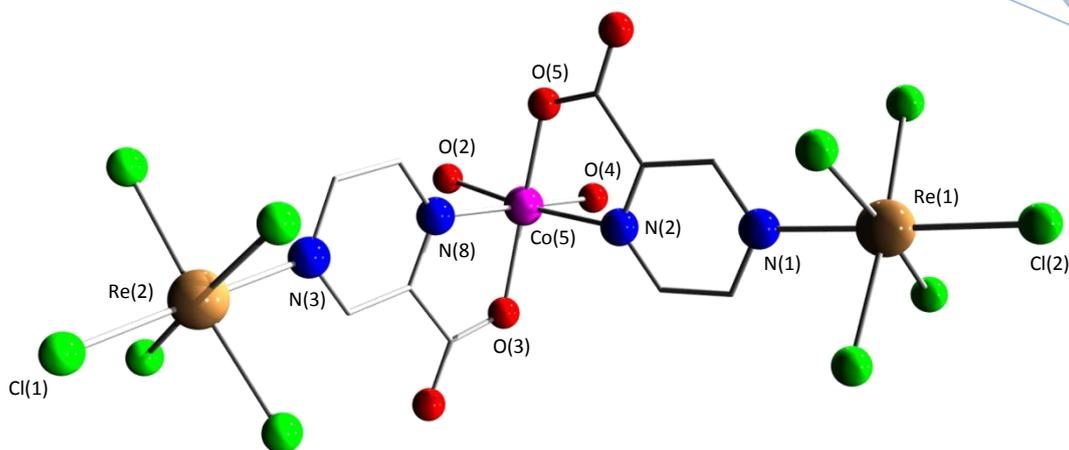


Figura 10.5. 4: Esquema de la estructura del anión en (26).

En ambos casos se está en presencia de compuestos heterotrinucleares, que presentan al metal de transición  $3d$  en una geometría de coordinación octaédrica distorsionada, coordinado a dos ligandos complejos  $[\text{ReCl}_5(\text{pyzCO}_2)]^-$  y a dos moléculas de agua en posición *cis* entre sí. Los primeros, coordinan de forma bidentada, a través de uno de los átomos de oxígeno del grupo carboxilato, y el nitrógeno más cercano a este grupo del anillo de pirazina, formando anillos quelato de cinco miembros. La geometría total de la molécula es angular.

Datos cristalográficos	(25)	(26)
Formula	$\text{C}_{80}\text{H}_{80}\text{Cl}_{10}\text{FeN}_{10}\text{O}_{10}\text{Re}_2$	$\text{C}_{80}\text{H}_{80}\text{Cl}_{10}\text{CoN}_{10}\text{O}_{10}\text{Re}_2$
Peso Fórmula	2124,22	2127,37
Sistema cristalino	triclínico	triclínico
Grupo espacial	$P-1(2)$	$P-1(2)$
a, b, c (Å)	10,5273(6); 19,0832(11); 19,0985(9)	10,5463(11); 19,082(2); 19,082(2)
$\alpha, \beta, \gamma$ (°)	77,4(0); 80,57(0); 80,47(0)°	77,75; 80,96(0); 80,96(0)
Relaciones de celda	a/b=0,5517, b/c=0,9992, c/a=1,8142	a/b=0,5527 b/c=1,0000 c/a=1,8094
Volumen de celda (Å <sup>3</sup> )	3660,06(211)	3675,49(154)
Z	2	2
Densidad (g cm <sup>-3</sup> )	1,20089	1,92212

Tabla 10.5. 3: Datos cristalográficos para los compuestos (25) y (26).

La esfera de coordinación de los iones renio es de geometría octaédrica distorsionada. La distancia de enlace Re-Cl promedio es de 2,336(3) Å, muy similar a la observada para el precursor, al igual que ocurría en los compuestos anteriores. De la misma forma, la distancia Re-Cl con el Cl *trans* al nitrógeno del anillo de pirazina es

sensiblemente menor que el resto. En cuanto a los pirazincarboxilatos el ángulo formado por éstos con el plano ecuatorial principal es de  $40,9(7)^\circ$  promedio para el compuesto (25) y  $41,7(8)^\circ$  para (26), menores que los observados en el caso del complejo libre. En ambos complejos estos ligandos mantienen su planaridad característica.

Distancias de enlace (Å)			
Re(1)-N(4)	2,175 (8)	Re(2)-Cl(1)	2,342(3)
Re(1)-Cl(13)	2,314(3)	Re(2)-Cl(9)	2,345(3)
Re(1)-Cl(4)	2,339(2)	Re(2)-Cl(5)	2,348(3)
Re(1)-Cl(2)	2,340(3)	Fe(3)-O(3)	2,071(7)
Re(1)-Cl(3)	2,342(2)	Fe(3)-O(2)	2,082(6)
Re(1)-Cl(12)	2,346(3)	Fe(3)-O(5)	2,087(7)
Re(2)-N(7)	2,183(7)	Fe(3)-O(7)	2,102(6)
Re(2)-Cl(11)	2,309(3)	Fe(3)-N(55)	2,189(7)
Re(2)-Cl(10)	2,330(4)	Fe(3)-N(5)	2,191(8)
Ángulos de enlace ( $^\circ$ )			
N(4)-Re(1)-Cl(13)	179,1(2)	Cl(11)-Re(2)-Cl(5)	92,8(1)
N(4)-Re(1)-Cl(4)	87,9(2)	Cl(10)-Re(2)-Cl(1)	90,4(1)
N(4)-Re(1)-Cl(2)	87,0(2)	Cl(10)-Re(2)-Cl(9)	90,6(1)
N(4)-Re(1)-Cl(3)	86,0(2)	Cl(10)-Re(2)-Cl(5)	173,7(1)
N(4)-Re(1)-Cl(12)	87,0(2)	Cl(1)-Re(2)-Cl(9)	176,2(1)
Cl(13)-Re(1)-Cl(4)	92,9(1)	Cl(1)-Re(2)-Cl(5)	88,8(1)
Cl(13)-Re(1)-Cl(2)	93,6(1)	Cl(9)-Re(2)-Cl(5)	89,7(1)
Cl(13)-Re(1)-Cl(3)	93,4(1)	O(3)-Fe(3)-O(2)	158,5(2)
Cl(13)-Re(1)-Cl(12)	92,3(1)	O(3)-Fe(3)-O(5)	97,4(3)
Cl(4)-Re(1)-Cl(2)	89,8(1)	O(3)-Fe(3)-O(7)	95,7(2)
Cl(4)-Re(1)-Cl(3)	89,9(1)	O(3)-Fe(3)-N(55)	87,5(3)
Cl(4)-Re(1)-Cl(12)	174,6(1)	O(3)-Fe(3)-N(5)	76,8(3)
Cl(2)-Re(1)-Cl(3)	173,0(1)	O(2)-Fe(3)-O(5)	98,6(3)
Cl(2)-Re(1)-Cl(12)	88,5(1)	O(2)-Fe(3)-O(7)	98,3(2)
Cl(3)-Re(1)-Cl(12)	91,2(1)	O(2)-Fe(3)-N(55)	76,6(3)
N(7)-Re(2)-Cl(11)	178,5(2)	O(2)-Fe(3)-N(5)	90,5(3)
N(7)-Re(2)-Cl(10)	87,3(2)	O(5)-Fe(3)-O(7)	90,9(3)
N(7)-Re(2)-Cl(1)	89,0(2)	O(5)-Fe(3)-N(55)	175,0(3)
N(7)-Re(2)-Cl(9)	87,4(2)	O(5)-Fe(3)-N(5)	84,9(3)
N(7)-Re(2)-Cl(5)	86,5(2)	O(7)-Fe(3)-N(55)	88,6(3)
Cl(11)-Re(2)-Cl(10)	93,5(1)	O(7)-Fe(3)-N(5)	170,8(3)
Cl(11)-Re(2)-Cl(1)	92,3(1)	N(55)-Fe(3)-N(5)	96,3(3)
Cl(11)-Re(2)-Cl(9)	91,3(1)		

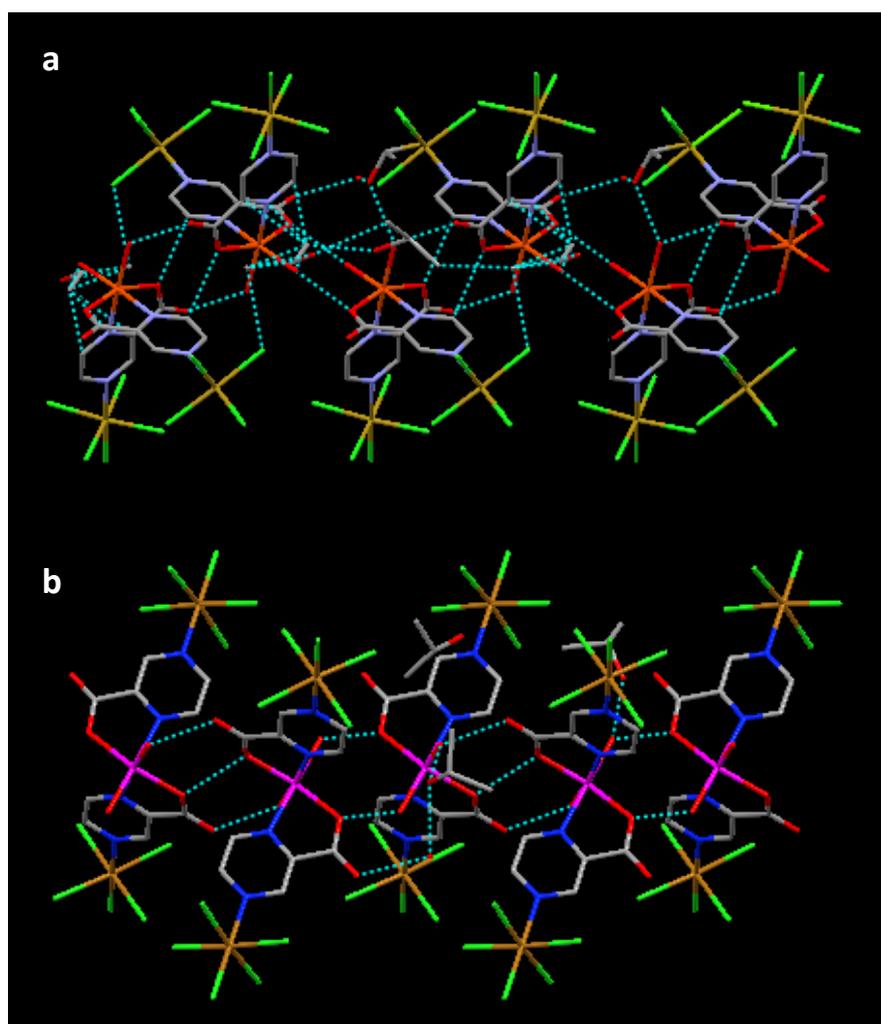
Tabla 10.5. 4: Distancias y ángulos de enlace seleccionados para el compuesto (25).

Distancias de enlace (Å)			
Re(1)-N(1)	2,179(1)	Re(2)-Cl(11)	2,338 (4)
Re(1)-Cl(2)	2,320(4)	Re(2)-Cl(15)	2,350(3)
Re(1)-Cl(4)	2,330(3)	Re(2)-Cl(12)	2,362(3)
Re(1)-Cl(3)	2,343(3)	Co(5)-O(5)	2,052(8)
Re(1)-Cl(5)	2,353 (3)	Co(5)-O(4)	2,055(7)
Re(1)-Cl(7)	2,359(2)	Co(5)-O(3)	2,062(7)
Re(2)-N(3)	2,189(8)	Co(5)-O(2)	2,084(8)
Re(2)-Cl(1)	2,315(3)	Co(5)-N(8)	2,171(8)
Re(2)-Cl(13)	2,324(3)	Co(5)-N(2)	2,184(9)
Ángulos de enlace (°)			
N(1)-Re(1)-Cl(2)	178,5(3)	Cl(1)-Re(2)-Cl(12)	92,3(1)
N(1)-Re(1)-Cl(4)	88,3(3)	Cl(13)-Re(2)-Cl(11)	90,4(1)
N(1)-Re(1)-Cl(3)	86,5(3)	Cl(13)-Re(2)-Cl(15)	176,3(1)
N(1)-Re(1)-Cl(5)	87,4(2)	Cl(13)-Re(2)-Cl(12)	89,2(1)
N(1)-Re(1)-Cl(7)	86,3(2)	Cl(11)-Re(2)-Cl(15)	90,5(1)
Cl(2)-Re(1)-Cl(4)	92,6(1)	Cl(11)-Re(2)-Cl(12)	173,3(1)
Cl(2)-Re(1)-Cl(3)	92,7(1)	Cl(15)-Re(2)-Cl(12)	89,6(1)
Cl(2)-Re(1)-Cl(5)	93,9(1)	O(5)-Co(5)-O(4)	94,7(3)
Cl(2)-Re(1)-Cl(7)	92,5(1)	O(5)-Co(5)-O(3)	157,2(3)
Cl(4)-Re(1)-Cl(3)	174,7(1)	O(5)-Co(5)-O(2)	97,6(3)
Cl(4)-Re(1)-Cl(5)	89,9(1)	O(5)-Co(5)-N(8)	86,8(3)
Cl(4)-Re(1)-Cl(7)	89,8(1)	O(5)-Co(5)-N(2)	77,9(3)
Cl(3)-Re(1)-Cl(5)	88,7(1)	O(4)-Co(5)-O(3)	102,1(3)
Cl(3)-Re(1)-Cl(7)	91,0(1)	O(4)-Co(5)-O(2)	90,0(3)
Cl(5)-Re(1)-Cl(7)	173,7(1)	O(4)-Co(5)-N(8)	176,8(3)
N(3)-Re(2)-Cl(1)	178,3(3)	O(4)-Co(5)-N(2)	85,8(3)
N(3)-Re(2)-Cl(13)	88,7(2)	O(3)-Co(5)-O(2)	97,6(3)
N(3)-Re(2)-Cl(11)	86,9(3)	O(3)-Co(5)-N(8)	77,2(3)
N(3)-Re(2)-Cl(15)	87,8(2)	O(3)-Co(5)-N(2)	88,0(3)
N(3)-Re(2)-Cl(12)	86,4(3)	O(2)-Co(5)-N(8)	87,0(3)
Cl(1)-Re(2)-Cl(13)	92,3(1)	O(2)-Co(5)-N(2)	173,6 (3)
Cl(1)-Re(2)-Cl(11)	94,5(1)	N(8)-Co(5)-N(2)	97,301(3)
Cl(1)-Re(2)-Cl(15)	91,2 (1)		

Tabla 10.5. 5: Distancias y ángulos de enlace seleccionados para el compuesto (26).

En cuanto al metal  $3d$ , éste presenta una distancia promedio de coordinación  $M-O_{\text{agua}}$  de 2,094(6) Å para (25) y de 2,070(8) Å para (26) y una distancia de enlace promedio  $M-O_{\text{pirazincarboxilato}}$  de 2,076(6) Å y 2,057(8) para (25) y (26) respectivamente. Los planos correspondientes a los dos pirazincarboxilatos forman entre sí un ángulo de 96,3(3) en el caso de (25) y de 88,6(7)° para (26).

Las moléculas trinucleares se mantienen unidas con los cationes por fuerzas electrostáticas y entre sí mediante fuerzas de Van Der Waals e interacciones de baja energía, tanto entre ellas como con las moléculas de solvente de hidratación. Se observa una intrincada red de enlaces de hidrógeno entre las moléculas de solvente (isopropanol y agua), los grupos carboxilato y las moléculas de agua coordinadas al metal  $3d$  (hierro o cobalto, según el caso), como se muestra en la figura 10.5.5.

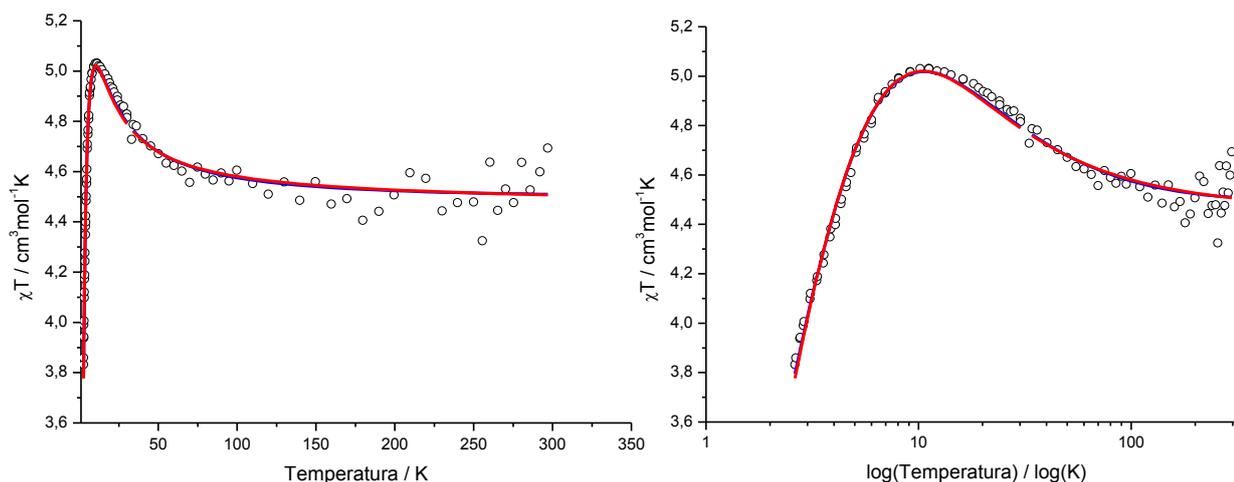


**Figura 10.5. 5:** Vista en la dirección  $c$  de los enlaces de hidrógeno para a) (25) y b) (26).

Como se puede apreciar en la figura 10.5.5 existen interacciones mediante enlaces de hidrógeno entre las aguas coordinadas al metal  $3d$  de una de las moléculas, con uno de los grupos carboxilato de uno de los  $[\text{ReCl}_5\text{pyzCO}_2]$  de la molécula vecina, estableciendo una serie de cadenas de compuestos trinucleares unidos por enlaces de hidrógeno en la dirección  $a$  en ambos casos.

### Caracterización magnética

De estos tres compuestos, se analizan las propiedades magnéticas para el compuesto (27), las que se muestran en la figura 10.3.5 bajo la forma de gráfico  $\chi_M T$  vs.  $T$ , donde  $\chi_M T$  es la susceptibilidad magnética por mol de unidad  $\text{Re}^{\text{IV}}\text{Ni}^{\text{II}}\text{Re}^{\text{IV}}$ .



**Figura 10.5.6:** Variación de  $\chi T$  con la temperatura para el compuesto (27). Se muestra en rojo el ajusta para un valor de  $D$  positivo y en azul (coincidente con la curva roja) para un valor de  $D$  negativo.

condiciones iniciales	$g_{\text{Re}}$	$g_{\text{Ni}}$	$D_{\text{Re}} (\text{cm}^{-1})$	$D_{\text{Ni}} (\text{cm}^{-1})$	$J (\text{cm}^{-1})$	$\theta (\text{K})$	$R \times 10^4$
$D_{\text{Re}} > 0$	1,85	2,23	6,8	0,03	3,1	-2,4	1,17
$D_{\text{Re}} < 0$	1,87	2,20	-3,8	2,1	3,3	-3,2	1,28

**Tabla 10.5.6:** Parámetros de ajuste para el compuesto (27).

A temperatura ambiente se observa un valor de  $\chi_M T$  cercano a  $4,70 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , un valor esperado para un complejo trinuclear  $\text{Re}^{\text{IV}}\text{Ni}^{\text{II}}\text{Re}^{\text{IV}}$  cuyos centros metálicos no interaccionan magnéticamente ( $S_{\text{Ni}} = 1$ ,  $g_{\text{Ni}} = 2,2$ ;  $\chi_M T = 4,71 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ). Al enfriar,  $\chi_M T$  se mantiene aproximadamente constante hasta una temperatura de 100 K, comenzando luego a aumentar, hasta alcanzar un máximo alrededor de 9 K, donde  $\chi_M T = 5,02 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ . Luego, a temperaturas menores,  $\chi_M T$  decrece, alcanzando un valor de  $3,77 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , como se puede evidenciar en el gráfico con escala de temperatura logarítmica. Se trabajó en base al Hamiltoniano usual en estos casos, que considera únicamente la interacción isotrópica, tiene en cuenta el desdoblamiento a campo cero de

ambos iones, y se completa con el término Zeeman. Por simetría, los dos renios se consideran equivalentes, lo que implica que hay un único valor de  $D_{Re}$  y un único valor de  $J$  ( $J_1 = J_2$ ;  $J_{Re-Re} = 0$ ). La expresión para el Hamiltoniano utilizado en el ajuste se muestra en la ecuación 10.5.1.

$$H = -J_1 \mathbf{S}_{Re1} \cdot \mathbf{S}_{Ni} - J_2 \mathbf{S}_{Re2} \cdot \mathbf{S}_{Ni} + D_{Re1} [S_{zRe1}^2 - 5/4] + D_{Re2} [S_{zRe2}^2 - 5/4] + D_{Ni} [S_{zNi}^2 - 2/3] \\ + \beta (\mathbf{S}_{Re1} g_{Re1} + \mathbf{S}_{Re2} g_{Re2} + \mathbf{S}_{Ni} g_{Ni}) \cdot \mathbf{H}$$

10.5.1

Las interacciones son ferromagnéticas débiles, al igual que se observó para los compuestos heterodinucleares.

Se realizan los ajustes tomando como condiciones iniciales valores de  $D_{Re}$  positivos en un caso y negativos en el otro. Se observa que los parámetros de ajuste obtenidos son muy similares en los dos casos, tanto para  $g$  como para  $J$ . En este caso se consideró además un parámetro  $\theta$ , para las interacciones antiferromagnéticas intermoleculares, responsables de la caída por debajo de 9 K. A diferencia de lo observado para el compuesto (23), el conjunto de parámetros con  $D_{Re} < 0$  origina un valor que a simple vista parece demasiado alto para  $D_{Ni}$ .

*Referencias*

- [1] A. Bienko, J. Klak, R. Kruszynski, D. C. Bienko y R. Boca, *Polyhedron*, vol. 27, p. 2464, 2008.
- [2] A. Tomkiewicz, J. Mrozinski, B. Korybut-Daszkiewicz, I. Brudgan y H. Hartl, *Inorg. Chim. Acta*, vol. 358, p. 2135, 2005.
- [3] J. Martínez-Lillo, D. Armetano, G. De Munno, F. Lloret, M. Julve y J. Faus, *Dalton Trans.*, vol. 40, p. 4818, 2011.
- [4] J. Martínez-lillo, T. F. Mastropietro, G. De Munno, F. lloret, M. Julve y J. Faus, *Inorg. Chem.*, vol. 50, p. 5731, 2011.
- [5] J. Martínez-Lillo, F. S. Delgado, C. Ruiz-Pérez, F. lloet, M. Julve y J. Faus, *Inorg. Chem.*, vol. 46, p. 3523, 2007.
- [6] R. Chiozzone, R. González, C. Kremer, G. De Munno, J. Cano, F. Lloret, M. Julve y J. Faus, *Inorg. Chem.*, vol. 38, p. 4745, 1999.
- [7] R. Chiozzone, R. González, C. Kremer, G. De Munno, D. Armentano, J. Cano, F. Lloret, M. Julve y J. Faus, *Inorg. Chem.*, vol. 40, p. 4242, 2001.
- [8] R. Chiozzone, R. González, C. Kremer, G. De Munno, D. Armentano, F. Lloret, M. Julve y J. Faus, *Inorg. Chem.*, vol. 42, p. 106, 2003.
- [9] J. Martínez-Lillo, D. Armentano, G. De Munno, F. Lloret, M. Julve y J. Faus, *Dalton Trans.*, p. 40, 2008.
- [10] R. Chiozzone, R. González, C. Kremer, D. Armentano, G. De Munno, M. Julve y F. Lloret, *Inorg. Chim. Acta*, vol. 370, p. 394, 2011.
- [11] A. Cuevas, R. Chiozzone, C. Kremer, L. Suescun, A. Mombru, D. Armentano, G. De Munno, F. Lloret, J. Cano y J. Faus, *Inorg. Chem.*, vol. 43, p. 7823, 2004.
- [12] A. Cuevas, C. Kremer, M. Hummert, H. Schumann, F. Lloret, M. Julve y J. Faus, *Dalton Trans.*, p. 342, 2007.
- [13] J. Martínez-Lillo, D. Armentano, G. De Munno, W. Wernsdorfer, J. M. Clemente-Juan, J. Krzystek, F. lloret, M. Julve y J. Faus, *Inorg. Chem.*, vol. 48, p. 3027, 2009.
- [14] D. E. Freedman, D. M. Jenkins, A. T. Iavarone y J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, p. 2884, 2008.
- [15] T. D. Harris, M. V. Bennett, R. Clérac y J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, p. 3980,

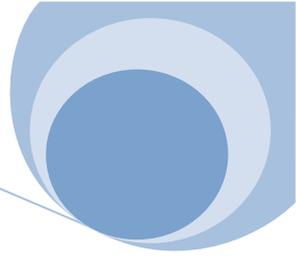
2010.

- [16] M. A. S. Goher, N. A. Al-Salem y F. A. Mautner, *Polyhedron*, nº 20, p. 3575, 1996.
- [17] M. A. S. Goher, F. A. Mautner y A. Popotsch, *Polyhedron*, nº 21, p. 2557, 1993.
- [18] M. A. S. Goher, N. A. Al-Salem, F. A. Mautner y K. O. Klepp, *Polyhedron*, vol. 16, p. 825, 1997.
- [19] R. Chiozzone, A. Cuevas, R. González, C. Kremer, D. Armentano, G. De Munno y J. Faus, *Inorg. Chim. Acta*, vol. 359, p. 2194, 2006.
- [20] R. Chiozzone, R. González, C. Kremer, M. F. Cerdá, D. Armentano, G. De Munno, J. Martínez-Lillo y J. Faus, *Dalton Trans.*, p. 653, 2007.
- [21] B. L. Schottel, H. T. Chifotides y K. R. Dunbar, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 37, p. 68, 2008.
- [22] D. H. L. Goodgame y L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, p. 616, 1963.
- [23] D. H. L. Goodgame y L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, p. 5909, 1963.
- [24] B. Bosnich, M. L. Tobe y G. A. Webb, *Inorg. Chem.*, vol. 4, p. 1109, 1965.
- [25] A. Escuer, R. Vicente, J. Ribas, M. S. El Fallah y X. Solans, *Inorg. Chem.*, vol. 32, p. 1033, 1993.
- [26] H. Oshio, *Inorg. Chem.*, vol. 32, p. 4123, 1993.
- [27] S. Ferlay, T. Mallah, J. Vaissermann, F. Bartolome, P. Veillet y M. Verdaguer, *Chem. Commun.*, p. 2481, 1996.
- [28] F. Bellouard, M. Clemente-Léon, E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. Giménez-Sáiz, C. J. Gómez-García y T. Woike, *Polyhedron*, vol. 20, p. 1615, 2001.
- [29] W. F. Yeung, P. H. Lau, T. C. Lau, H. Y. Wei, H. L. Sun, S. Gao, Z. D. Chen y T. Wong, *Inorg. Chem.*, vol. 44, p. 6579, 2005.
- [30] J. Yamauchi, H. Tsuji, N. Sakai y Y. Kawamura, *Chem. Lett.*, vol. 32, p. 368, 2003.
- [31] Y. C. Liang, M. C. Hong, J. C. Liu y R. Cao, *Inorg. Chim. Acta*, vol. 328, p. 152, 2002.
- [32] K. Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*, 5<sup>o</sup> ed., Nueva York, E.E.U.U.: Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, Inc., 1997.
- [33] L. M. Zheng, X. Wang y A. J. Jacobson, *J. Sol. St. Chem.*, vol. 152, p. 174, 2000.



# Conclusiones

---



# CAPÍTULO XI

## Consideraciones finales

---



## 11.1- En suma...

En esta tesis se planteó como objetivo general la síntesis y caracterización de nuevos compuestos polinucleares de hierro(III) y renio(IV) con metales de la primera serie de transición. En este marco se obtuvieron 24 nuevos compuestos, de los cuales 18 resultaron especies polinucleares y 17 pudieron caracterizarse completamente. En particular:

- Se sintetizaron 11 compuestos polinucleares de hierro de nuclearidad variada. Se caracterizaron completamente 7 de los mismos. Los que se indican con \* presentan resolución estructural. Además, se realizó caracterización electroquímica para los compuestos (3) y (5). Se indican a continuación los compuestos obtenidos:
  - $(PPh_4)[Fe_4O_2(O_2CPh)_7(pic)_2] \cdot 2H_2O$ , (3)\*
  - $(PPh_4)[Fe_4O_2(O_2CC(Me)_3)_7(pic)_2]$ , (4)
  - $[Fe_8Na_4O_4(O_2CPh)_{16}(pic)_4(H_2O)_4]$ , (5)\*
  - $[Na_2(H_2O)_8][Fe_4O_2(O_2CPh)_7(pic)_2]_2$ , (6)\*
  - $[Fe_8K_4O_4(O_2CPh)_{16}(pic)_4(H_2O)_4]$ , (7)
  - $[Fe_8Na_4O_4(O_2CC(Me)_3)_{16}(pic)_4(H_2O)_4]$ , (8)
  - $[Fe_8K_4O_4(O_2CC(Me)_3)_{16}(pic)_4(H_2O)_4]$ , (9)
  - $[Fe_3O(bz)_6(NO_2)(H_2O)(dmf)]$ , (11)\*
  - $[Fe_6O_2Cl_2(dpk \cdot OH)_2(pyO)_2(pic)_2(O_2C(Me)_3)_2]$ , (12)\*
  - $[Fe_6O_2(dpk \cdot O)_2(pic)_4 O_2CC(Me)_3]_6$ , (13)\*
  - $[Fe^{II}Fe^{III}(H_2O)_2(mpko)_3(NO_3)]NO_3$ , (14)\*

No pudieron obtenerse nuevos compuestos con polialcoholes y poliaminoalcoholes como ligandos, a causa de la baja afinidad los mismos respecto al hierro(III). Con el resto de los ligandos planteados se obtuvieron compuestos de diversas nuclearidades. Se observó una especial afinidad del hierro por ligandos con grupos carboxilato coordinantes.

En cuanto a la caracterización magnética de los compuestos obtenidos, en todos los casos se observaron acoplamientos de tipo antiferromagnético entre los portadores de espín.

- Se sintetizaron 6 nuevos compuestos mononucleares de renio, los cuales presentan el potencial de actuar como ligandos complejos frente a otros metales. Cuatro de ellos se caracterizaron completamente, los que se indican con \*, realizándose un estudio estructural, electroquímico y magnético de los mismos. Los compuestos (15) y (18) se ensayaron exitosamente como ligandos complejos.

- $(\text{NBu}_4)[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]$ , (**15**)\*
- $(\text{NBu}_4)[\text{ReCl}_5(\text{pym})]$ , (**16**)\*
- $(\text{NBu}_4)[\text{ReCl}_5(\text{pyd})]$ , (**17**)\*
- $(\text{NBu}_4)[\text{ReCl}_5(\text{pyzCO}_2\text{H})]$ , (**18**)\*
- $(\text{NBu}_4)[\text{ReCl}_5(\text{nic})]$  (**19**)
- $(\text{NBu}_4)[\text{ReCl}_5(\text{inic})]$  (**20**)

- Se sintetizaron 7 compuestos heteropolinucleares de renio y metales de transición *3d*. Todos ellos fueron caracterizados desde el punto de vista estructural y magnético. Los que se indican con \* presentan resolución estructural.

- $[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]_2[\text{Ni}(\text{cyclam})]$ , (**21**)\*
- $[\text{ReCl}_5(\mu\text{-pyzCO}_2)\text{Co}(\text{neo})_2]$ , (**22**)\*
- $\text{ReCl}_5(\mu\text{-pyzCO}_2)\text{Ni}(\text{neo})_2$ , (**23**)\*
- $\{[\text{ReCl}_5(\mu\text{-pyzCO}_2)]_2[\text{Mn}(\text{neo})_2\text{Mn}(\text{neo})]\}_n$ , (**24**)\*
- $(\text{NBu}_4)_2\{[\text{ReCl}_5(\mu\text{-pyzCO}_2)]_2\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2\}$ , (**25**)\*
- $(\text{NBu}_4)_2\{[\text{ReCl}_5(\mu\text{-pyzCO}_2)]_2\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\}$ , (**26**)\*
- $(\text{NBu}_4)_2\{[\text{ReCl}_5(\mu\text{-pyzCO}_2)]_2\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2\}$ , (**27**)

Las especies (**15**) y (**18**) fueron utilizadas como ligandos complejos frente a metales de transición *3d*. En el caso de (**15**), no resultó un buen ligando complejo, ya que el compuesto heterobimetálico (**21**), resultó ser una sal en la que se observan puentes Cl, y no puentes pirazina, como se esperaba. El compuesto (**18**) en cambio, resultó un excelente ligando complejo, permitiendo la obtención de especies hetero -dinucleares y -trinucleares.

Como excepción puede mencionarse la obtención de la cadena de Mn(II)-Re(IV) sintetizada en condiciones similares a las de obtención de los compuestos heterodinucleares. Esto pudo haber ocurrido a causa de la tendencia a formar compuestos extendidos, de este tipo, que presenta el manganeso.

En lo referente a las estrategias de síntesis, ambas resultaron efectivas. Ya sea la mezcla directa de sales de metales y los ligandos así como la síntesis de bloques de construcción que luego se hacen reaccionar para obtener estructuras polinucleares. Igualmente, de todo el trabajo puede concluirse que la estrategia convencional, de uso de bloques de construcción, resulta más amigable a la hora de planificar lo que se desea obtener. Mediante la estrategia de síntesis por mezcla directa y autoensamblaje se obtuvieron compuestos polinucleares muy interesantes, de arquitecturas variadas, pero no se logró controlar ni la nuclearidad ni la arquitectura. Utilizando especies mononucleares como bloques de construcción, en cambio, la síntesis resultó mucho más controlada, pudiendo planificarse de antemano la arquitectura a obtener. Esta estrategia fue adecuada para la obtención de especies heteropolinucleares, ya que permitió anticipar como se darían las uniones en los productos, la estequiometría, que ligandos estarían presentes en el compuesto final. Igualmente, la conclusión que puede extraerse es que cada estrategia resultó efectiva para el sistema en que se utilizó.

En lo que refiere a las propiedades magnéticas, se realizó un estudio a la luz de la información estructural disponible, estableciendo comparaciones con situaciones similares reportadas en bibliografía, lo que permitió avanzar en la comprensión teórica de este tipo de sistemas.

Se obtuvieron compuestos que presentan acoplamiento antiferromagnético de los portadores de espín, los que comprenden a la mayoría de los compuestos sintetizados en esta tesis. Para los mismos se realizó un análisis teórico, logrando explicar el comportamiento observado.

También se obtuvieron sistemas que presentan acoplamiento débilmente ferromagnético entre los portadores de espín, como es el caso de los compuestos (22), (23) y (27). Estos sistemas también se estudiaron satisfactoriamente pudiendo interpretar teóricamente el comportamiento observado.

Además, algunos sistemas presentaron un estado fundamental con  $S \neq 0$ , como es el caso de los compuestos (11) y (14). Los mismos pudieron estudiarse satisfactoriamente. A su vez, se obtuvo un compuesto que presenta una propiedad magnética muy interesante y no tan común, como es el espín canting que se observa en el compuesto (24).

De todo lo anterior se concluye que en este trabajo de tesis se avanzó en el estudio y la comprensión de las propiedades magnéticas de este tipo de sistemas, así como en el desarrollo de estrategias de síntesis de compuestos polinucleares.



# Apéndice

---

# APÉNDICE I

## Materiales y métodos

---

#### 4.1- Reactivos

##### 4.1.1- Hierro (III)

Como fuente de hierro se han utilizado las siguientes sales de hierro (III), calidad puro para análisis, de fuentes comerciales:

- $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Y los siguientes compuestos de coordinación de baja nuclearidad, preparados según se reporta en bibliografía:

- El  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CPh})(\text{H}_2\text{O})_3](\text{O}_2\text{CPh})$ , se prepara a partir de ácido benzoico (10,0 g, 0,082 mol) disuelto en agua (120 mL) al que se adiciona lentamente  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (5,4 g, 0,02 mol) disuelto en agua (20,0 mL). El precipitado color carne así obtenido se lava con agua y se seca a 40 °C durante 24 horas [1].
- El  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCMe})(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}$ , se prepara de forma análoga al anterior, a partir de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (2,5 g, 0,01 mol) disuelto en agua (10,0 mL) y una disolución de ácido pivalico (1,84 g, 0,02 mol) y NaOH (0,72 g, 0,02 mol) en agua (60 mL). El sólido obtenido se filtra, se lava con agua, y se seca en desecador de  $\text{SiO}_2$  a vacío por 24 horas (análisis elemental:  $\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{Fe}_3\text{ClO}_{16} \cdot \text{H}_2\text{O}$ : calculado C, 40,1; H, 7,0. experimental C, 40,0; H, 7,2%).

Como ligandos se utilizan los siguientes compuestos, calidad puro para análisis, de fuentes comerciales, salvo se indique lo contrario:

- Ácido picolínico (Hpic)
- Picolinato de sodio (Npic), preparado como  $\text{Npic} \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$  según se reporta en bibliografía: haciendo reaccionar ácido picolínico (5,0 g, 0,04 mol) disuelto en etanol (5,0 mL) con NaOH (1,60 g, 0,04 mol) disuelto en agua (5,0 mL). Se agrega a continuación éter dietílico (120 mL) y se coloca la mezcla en baño de agua-hielo. El precipitado obtenido se filtra, se lava con una mezcla  $\text{EtOH}:\text{Et}_2\text{O}$  1:1 v/v y luego con  $\text{Et}_2\text{O}$ , y se seca en desecador de  $\text{SiO}_2$  a vacío [2].
- Trietanolamina (tea)
- Propilenglicol (pdH<sub>2</sub>)
- Etilenglicol (edH<sub>2</sub>)
- Dipiridilcetona (dpk)
- Oxima de la metilpiridilcetona (Hmpko), preparada según [3]
- Tris(hidroximetil)aminometano (trizma)
- Aminopropanol
- Azida de sodio

Se utilizan además Cloruro de tetrafenilfosfonio, ( $\text{PPh}_4\text{Cl}$ ) que aporta un catión voluminoso de calidad puro para análisis, de fuentes comerciales.

En los casos en que se requiere desprotonar a los ligandos y/o alcalinizar el medio, se utiliza hidróxido sodio ( $\text{NaOH}$ ), calidad puro para análisis, de fuente comercial:

Las síntesis se realizan en los siguientes disolventes, de fuente comercial:

- Agua ( $\text{H}_2\text{O}$ )
- Acetonitrilo ( $\text{MeCN}$ )
- Metanol ( $\text{MeOH}$ )
- Etanol ( $\text{EtOH}$ )
- *N,N*-dimetilformamida (*dmf*)

#### 4.1.2- Renio (IV)

Se utiliza como precursor el compuesto  $\text{K}_2[\text{ReCl}_6]$ , preparado a partir de perrenato de potasio ( $\text{KReO}_4$ ) según se reporta en [4-5].

Para la síntesis de (**18**) se utiliza el compuesto  $(\text{NBu}_4)[\text{ReCl}_5(\text{dmf})]$  como precursor, preparado a partir de  $\text{K}_2\text{ReCl}_6$  (0,329 mg, 0,69 mmol) en *dmf* (4,0 mL) a reflujo durante 5 horas. La disolución se filtra y se agrega sobre  $(\text{NBu}_4)\text{Cl}$  (0,72 mg, 2,6 mmol) disueltos en agua (30,0 mL). El sólido obtenido se filtra, se lava con agua y se seca al aire [6].

En cuanto a los ligandos, se utilizan los siguientes compuestos, de calidad puro para análisis, de fuente comercial:

- Ácido pirazincarboxílico ( $\text{pyzCO}_2\text{H}$ )
- Ácido nicotínico ( $\text{Hnic}$ )
- Ácido isonicotínico ( $\text{Hisonic}$ )

Como contraión se utiliza cloruro de tetrabutilamonio ( $\text{NBu}_4\text{Cl}$ ), de calidad puro para análisis, de fuente comercial:

Los disolventes utilizados son, de fuente comercial:

- *N,N*-dimetilformamida (*dmf*)
- Metanol ( $\text{MeOH}$ )
- Etanol ( $\text{EtOH}$ )
- Isopropanol (*i-prOH*)
- Acetonitrilo ( $\text{MeCN}$ )
- Agua ( $\text{H}_2\text{O}$ )

En los casos que se considera necesario, los mismos se secan con tamices moleculares de 4 Å.

### 4.1.3- Compuestos heterobimetálicos

Se utilizará el compuesto de Re(IV) con ácido pirazincarboxílico como ligando complejo.

Como fuente de metales *3d* se utilizarán los percloratos, de calidad puro para análisis, adquiridos comercialmente:

- $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Cuando es necesario se utiliza 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina (neocuproína, neo) como ligando bloqueante, de calidad puro para análisis, adquirida comercialmente.

Los disolventes utilizados son, de fuente comercial:

- Acetonitrilo (MeCN)
- Metanol (MeOH)
- Etanol (EtOH)
- Isopropanol (i-prOH)

En los casos que se considera necesario, los mismos se secan con tamices moleculares de 4 Å.

### 4.2- Métodos físicos

- Los espectros infrarrojos de transformada de Fourier (FTIR) se realizan en pastillas de KBr en un espectrofotómetro Bomem MB 102 FTIR, en el rango de 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$ .
- Los análisis elementales de elementos livianos se llevan a cabo en analizadores elementales Carlo Erba modelo 1108, y Thermo Scientific Flash 2000, pertenecientes a la Facultad de Química, Universidad de la República.
- La determinación cualitativa de elementos pesados se lleva a cabo en un microscopio electrónico de barrido Jeol 5900-Low Vacuum, con equipamiento de microanálisis por rayos X incorporado (microsonda Vantage (Noran), con ventana ultrafina NORVAR para elementos livianos).
- Los espectros de masa ESI-MS para iones negativos se realizan en disolución de MeCN utilizando un espectrómetro de masas Q-TOF (Bruker Daltonics) con fuente ESI, de la Facultad de Química, Polo Tecnológico de Pando.
- Los perfiles voltamperimétricos se realizan en un potenciostato Princeton Applied Research (PAR) modelo 362 en disoluciones 1 mM de los compuestos en MeCN, con  $\text{NEt}_4\text{ClO}_4$  0,04 M como electrolito soporte. Las medidas se llevan a

cabo en celdas de un compartimiento cónicas, utilizando un electrodo de disco de Au policristalino (PC) de 3 mm de diámetro de trabajo, un electrodo de hoja de Pt como auxiliar, y un electrodo de referencia de Ag/AgNO<sub>3</sub> 0,1 M en el electrolito soporte (E = 0,60 V *versus* NHE) como referencia para el caso de los compuestos (3), (4), (15), (16) y (17), un electrodo de Calomel (E = 0,266 V *versus* NHE) en el caso del compuesto (18). Los voltagramas se obtienen a velocidades de barrido  $v$  en el rango  $0,0025 \text{ V s}^{-1} \leq v \leq 0,050 \text{ V s}^{-1}$ . No se realiza eliminación de O<sub>2</sub> de las disoluciones a medir, puesto que las mismas se preparan y se miden inmediatamente. Por la experiencia previa en el trabajo con disoluciones de compuestos de coordinación similares a los sintetizados en esta tesis, se conoce que la no eliminación de oxígeno no es una fuente sustancial de error.

- Las medidas de las propiedades magnéticas para los compuestos (3), (5), (18), (22), (23) y (27) se llevan a cabo en muestras policristalinas en un magnetómetro SQUID Cryogenics SX600. El equipo se calibra con muestras de granate YFe, referencia NIST.. Las mismas fueron realizadas en el Instituto da Física, Universidade Federal do Río de Janeiro, Brasil. Muestran en la tabla AI las condiciones de medida para casa caso.
- Las medidas de las propiedades magnéticas para el resto de los compuestos se realizan en un magnetómetro SQUID, Quantum Design. El equipo se calibra con (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Mn(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O. Las mismas fueron realizadas en el Instituto de Ciencia Molecular (ICMol) de la Universitat de Valencia, España. Muestran en la AI tabla las condiciones de medida para casa caso.

Compuesto	Condiciones de medida	
	T (K)	H (T)
(3), (5)	2,4 - 300	0,0960
(11)	1,98 - 50 / 50 - 300	0,0500 / 1,0
(12)	1,98 - 50 / 50 - 300	0,0250 / 1,0
(13)	1,98 - 20 / 20 - 300	0,0250 / 0,50
(14)	2,0 - 20 / 20 - 300	0,01 / 1,0
(15), (21)	1,9 - 50 / 50 - 300	0,0250 / 1,0
(16), (17)	1,9 - 25 / 25 / 300	0,0250 / 1,0
(18)	2,3 - 290	0,0953
(22)	2,7 - 270	0,0959
(23)	2,5 - 300	0,0956
(24)	1,98 - 20 / 20 - 300	0,0100 / 1,00
(27)	2,6 - 297	0,0981

**Tabla AI:** Condiciones de medida de las propiedades magnéticas.

- Los ajustes de las curvas correspondientes a las propiedades magnéticas de los compuestos obtenidos, se realizan utilizando diferentes herramientas informáticas de cálculo: el programa de cálculo Mathematica®, y los programas específicos para magnetismo MAGPACK [7-8] y Susfitacc [9].
- La determinación de la estructura cristalina del compuesto (3) se realiza en el Laboratorio de Cristalografía, estado sólido y Materiales (CRISSMAT Lab) de la Facultad de Química, UdelaR. Se utiliza un difractómetro Rigaku AFC-7S con monocromador de grafito, automático, a temperatura ambiente, con radiación de Mo-K $\alpha$  ( $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$ ), en el modo de escaneo  $\theta/2\theta$ . Las estructuras se resuelven por el método estándar de Patterson y posteriormente mediante el método de transformada de Fourier. Tanto la resolución como el refinamiento de las estructuras se lleva a cabo con el programa SHELX-97 [10-11]. El cálculo de la geometría final se lleva a cabo con el programa PLATON [12].
- La determinación de las estructuras cristalinas de los compuestos (1), (2), (5) y (6) se realiza durante el *American Crystallographic Association Summer Course 2008*, Indiana University of Pensilvania, E. E. U. U. Para los compuestos (1) y (2) se utiliza un difractómetro Rigaku SCXmini, con fuente de tubo sellado de grafito, a temperatura ambiente. Se utiliza un modo de escaneo  $\omega$ . Para los compuestos (5) y (6) se utiliza un difractómetro a Bruker APEXII CCD equipado con monocromador de grafito y radiación y con radiación de Mo-K $\alpha$  ( $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$ ), a 77 K, que opera en un modo de escaneo  $\chi$ . La estructura se resuelve por el método estándar de Patterson y posteriormente mediante el método de transformada de Fourier. Las estructuras se refinan en el Laboratorio de Cristalografía, estado sólido y Materiales (CRISSMAT Lab) de la Facultad de Química, UdelaR usando métodos directos de estructura invariante y posteriormente el método de transformada de Fourier. Tanto la resolución como el refinamiento de la estructura se lleva a cabo con el programa SHELX-97 [10-11]. El cálculo de la geometría final se lleva a cabo con el programa PLATON [12].
- Las determinaciones de las estructuras cristalinas de los compuestos del (13) al (26) fueron realizadas en el Departamento di Chimica, Università degli Studi della Calabria, Cosenza, Italia, en un difractómetro Bruker R3m/V automático, a temperatura ambiente, con radiación de Mo-K $\alpha$  ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ). Las estructuras se resuelven por el método estándar de Patterson y posteriormente mediante el método de transformada de Fourier. La resolución y el refinamiento se llevan a cabo con el programa SHELXTL NT [13]. Los cálculos finales se realizan con el programa PARST [14].
- Las determinaciones de las estructuras cristalinas de los compuestos (11) y (12) fueron realizadas en Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, Brasil, en un difractómetro Bruker X8 Kappa APEX II CCD equipado con monocromador de grafito y tubo sellado de rayos X de Mo K $\alpha$  ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ). Los cristales fueron montados con resina epoxi en fibras de

vidrio finas (aprox. 100  $\mu\text{m}$ ) y las intensidades se midieron usando un  $\omega = 0,5^\circ$  y escaneos de  $\varphi$  hasta alcanzar al menos una multiplicidad de escaneos de cuatro. Las estructuras fueron resueltas utilizando el paquete de programas SHELXTL [13] mediante el método de *full-matrix least-squares* usando  $F^2$ . Los átomos de hidrógeno enlazados a los átomos de carbono se posicionaron utilizando restricciones geométricas. Los átomos de hidrógeno de grupos hidroxilo se refinaron permitiendo torsión rotacional, y las moléculas de agua se refinaron como grupos rígidos.

- Para representar las estructuras se utilizan los programas Diamond 3.1 [15] y Mercury 3.0 [16]. Se utiliza el código de colores que se muestra en la tabla AII.

Átomo	Color
Fe	Anaranjado
Re	Marrón
Mn	Violeta
Co	Rosado
Ni	Turquesa
O	Rojo
N	Azul
C	Gris
Cl	Verde limón
Na	Verde claro

**Tabla AII:** Código de colores utilizado en la representación de las estructuras.

- Las simulaciones teóricas para el compuesto (3) se llevaron a cabo utilizando el código SIESTA [17-19] que adopta una combinación lineal de orbitales atómicos numéricos como sets de base para la descripción de los electrones de valencia, y pseudopotenciales normales, conservativos, no locales para el core atómico. Los pseudopotenciales se construyen usando el esquema de Trouiller y Martins [20] que describe interacciones entre los electrones de valencia y el core atómico. Para todos los átomos de carbono, se eligen como base sets de valencia dividida de doble  $\xi$  con orbitales de polarización. La extensión de los orbitales se determina por medio de confinamiento, usando una variación de energía de 50 meV, debido a la localización. La energía total se calcula mediante el método de Perdew - Burke - Ernzerhof (PBE) a partir de la aproximación del gradiente generalizado GGA xc-potencial [21-22]. La red de espacio real utilizada para representar la densidad de carga y funciones de onda resulta equivalente a la obtenida de una onda plana de corte de 600 Ry. Las posiciones atómicas se mantienen fijas en las coordenadas cristalográficas experimentales. Como el modelo fue elaborado para un ión aislado solo se utilizan puntos Gamma para muestrear toda la zona de Brillouin. Todos estos parámetros permiten la convergencia de la energía total, la que corresponde a una solución antiferromagnética en todos los casos. De esta manera, se realizan cálculos DFT de energía para los diferentes arreglos de espín, de forma de determinar los

valores teóricos para  $J_{ac}$  y  $J_{cc}$  para el compuesto (3), siguiendo el procedimiento descrito en bibliografía [23]. Solo se necesitan tres cálculos para completar la determinación de las dos constantes de intercambio, pero se continúa con otros dos arreglos de espín, de forma de optimizar valores para las dos constantes.

*Referencias*

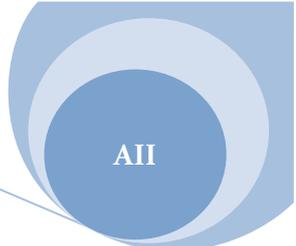
- [1] R. F. Weinland y A. Herz, «Ber. Der. Deustch. Chem. Ges.,» vol. 45, p. 2662, 1912.
- [2] E. Libby, J. K. Mc. Cusker, E. A. Schmidt, K. Folting, D. N. Hendrickson y G. Christou, *Inorg. Chem.*, vol. 30, p. 3486, 1991.
- [3] P. Chaudhuri, T. Weyhermüller, R. Wagner, S. Khanra, B. Biswas, E. Bothe y E. Bill, *Inorg. Chem.*, vol. 46, p. 9003, 2007.
- [4] R. Chiozzone, Síntesis, caracterización y propiedades magnéticas de complejos de renio (IV), Tesis de Doctorado en Química, Montevideo, Uruguay, 2000.
- [5] C. Rulfs y R. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 77, p. 4505, 1955.
- [6] J. Martínez-Lillo, D. Armentano, G. De Munno, F. Lloret, M. Julve y J. Faus, *Inorg. Chim. Acta*, vol. 359, p. 3291, 2006.
- [7] J. J. Borrás-Almenar, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado y B. S. Tsukerblat, *Inorg. Chem.*, vol. 38, p. 6081, 1999.
- [8] J. J. Borrás-Almenar, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado y B. S. Tsukerblat, *J. Comput. Chem.*, vol. 22, p. 985, 2001.
- [9] C. d. Q. Inorgánica, «Susfitacc,» Universitat de Valencia, Valencia, España.
- [10] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, vol. A46, p. 467, 1990.
- [11] G. M. Sheldrick, SHELX-97 Program for Structure Refinement, Göttingen, Alemania: University of Göttingen, 1997.
- [12] A. Speck, L PLATON A Multipurpose Christallografic Tool, Utrcht, Holanda: Utrecht University, 2003.
- [13] Inc., Bruker Analytical X-ray Instruments, SHELX NT versión 5.10, Madison, WI, USA, 1998.
- [14] M. Nardelli, *Comput. Chem.*, vol. 7, p. 95, 1983.
- [15] GbR CRYSTAL IMPACT, Diamond 3.1, Bonn, Alemania, 2005.
- [16] The Cambridge Crystallographic Data Center,, «Mercury 3.0,» Cambridge, Inglaterra, 2012.
- [17] P. Ordejón, E. Artacho y J. M. Soler, *Phys. Rev.*, vol. B 53, p. R10441, 1996.

- [18] D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, E. Artacho y J. M. Soler, *Int. J. Quantum Chem.*, vol. 65, p. 453, 1997.
- [19] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón y D. Sánchez-Portal, *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 14, p. 2745, 2002.
- [20] N. Troullier y J. L. Martins, *Phys. Rev.*, vol. B 43, p. 1993, 1991.
- [21] J. P. Perdew, K. Burke y M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, p. 3865, 1996.
- [22] J. P. Perdew, K. Burke y M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, p. 1396, 1997.
- [23] T. Cauchy, E. Ruiz y S. Alvarez, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, p. 15722, 2006.

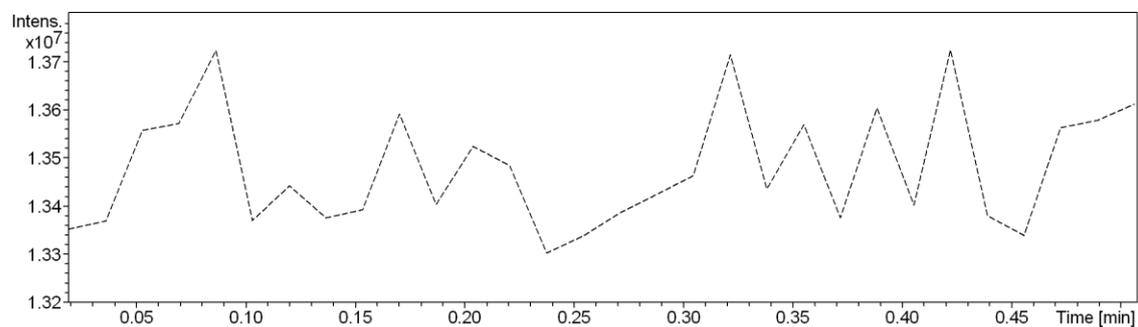
# APÉNDICE II

## Espectros ESI-MS

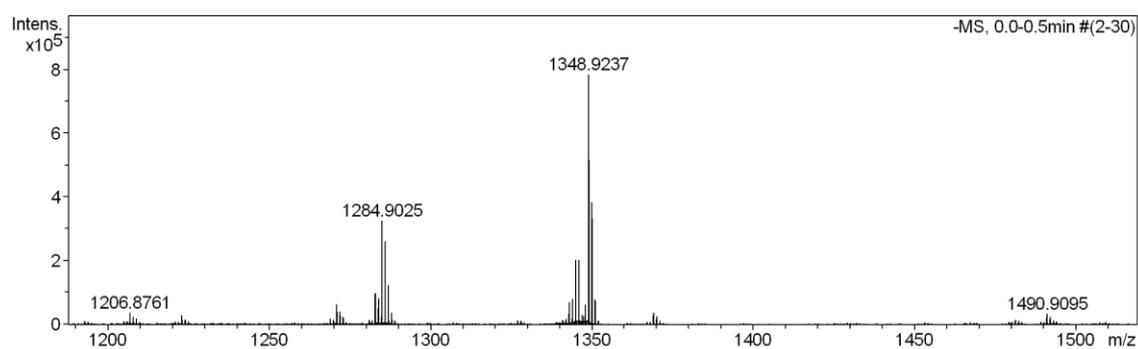
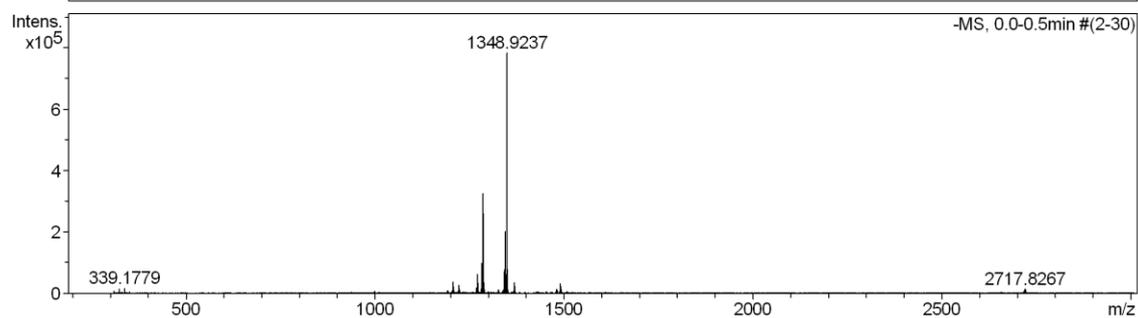
---

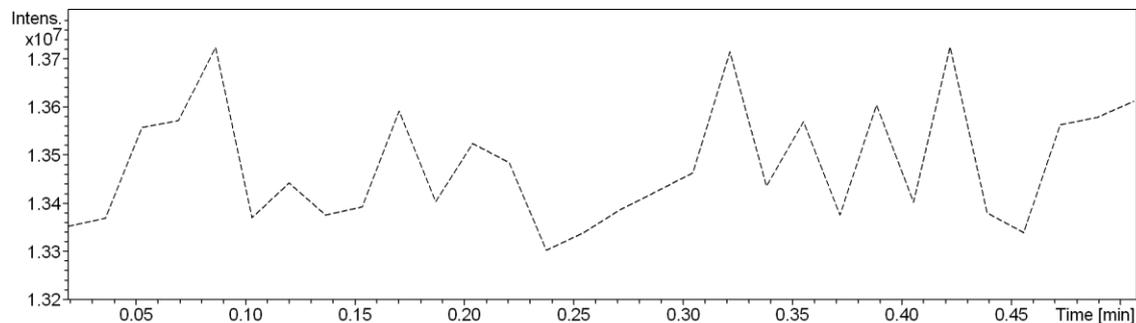
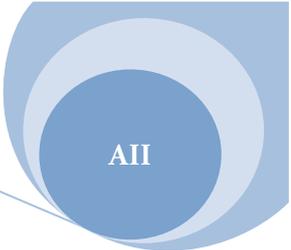


*Espectros ESI-MS para el compuesto (3)*

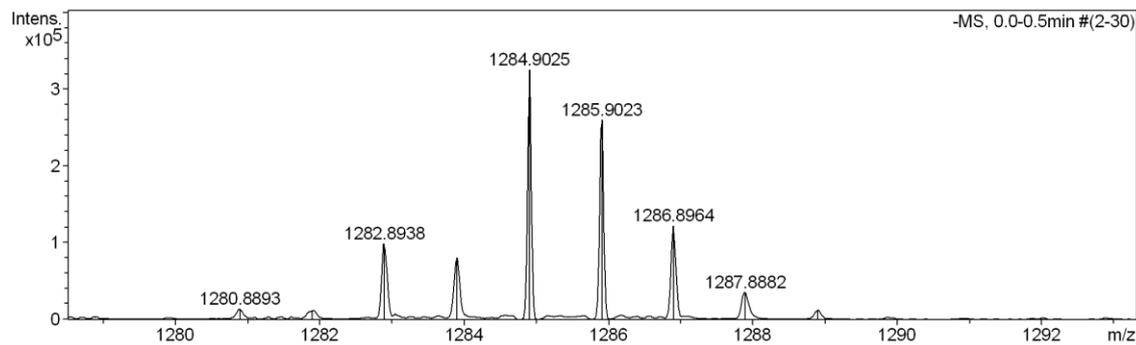
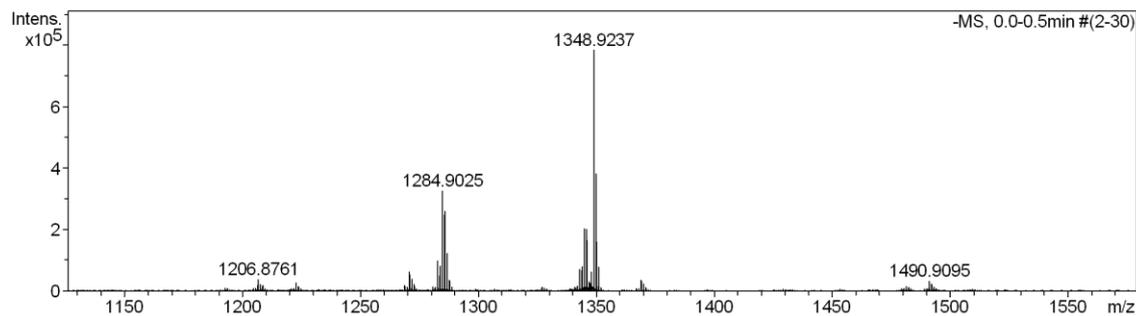


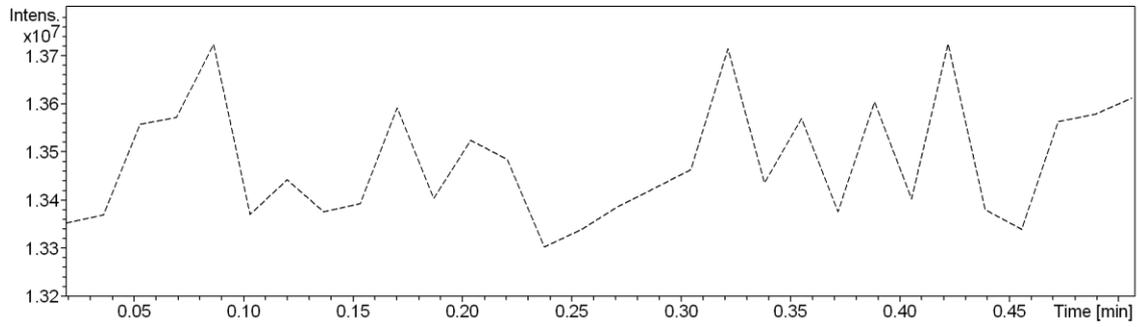
---- TIC -All MS



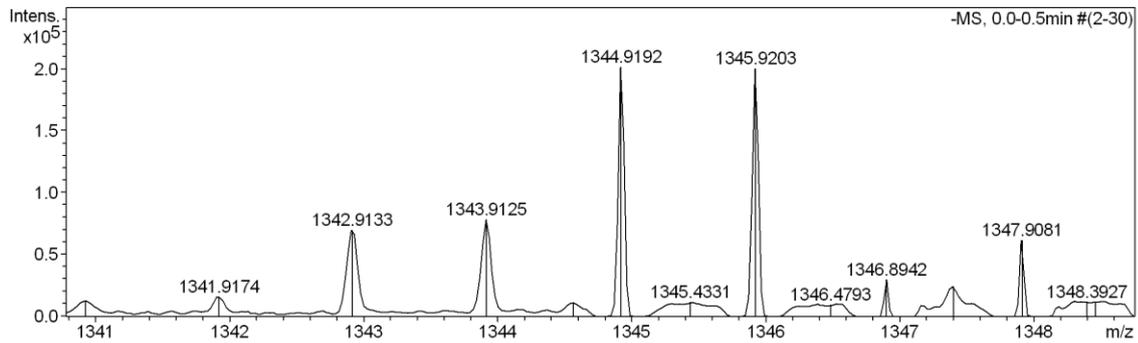
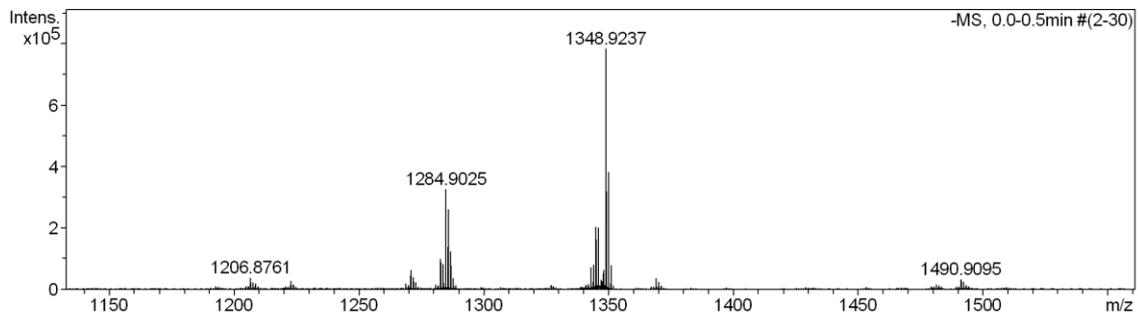


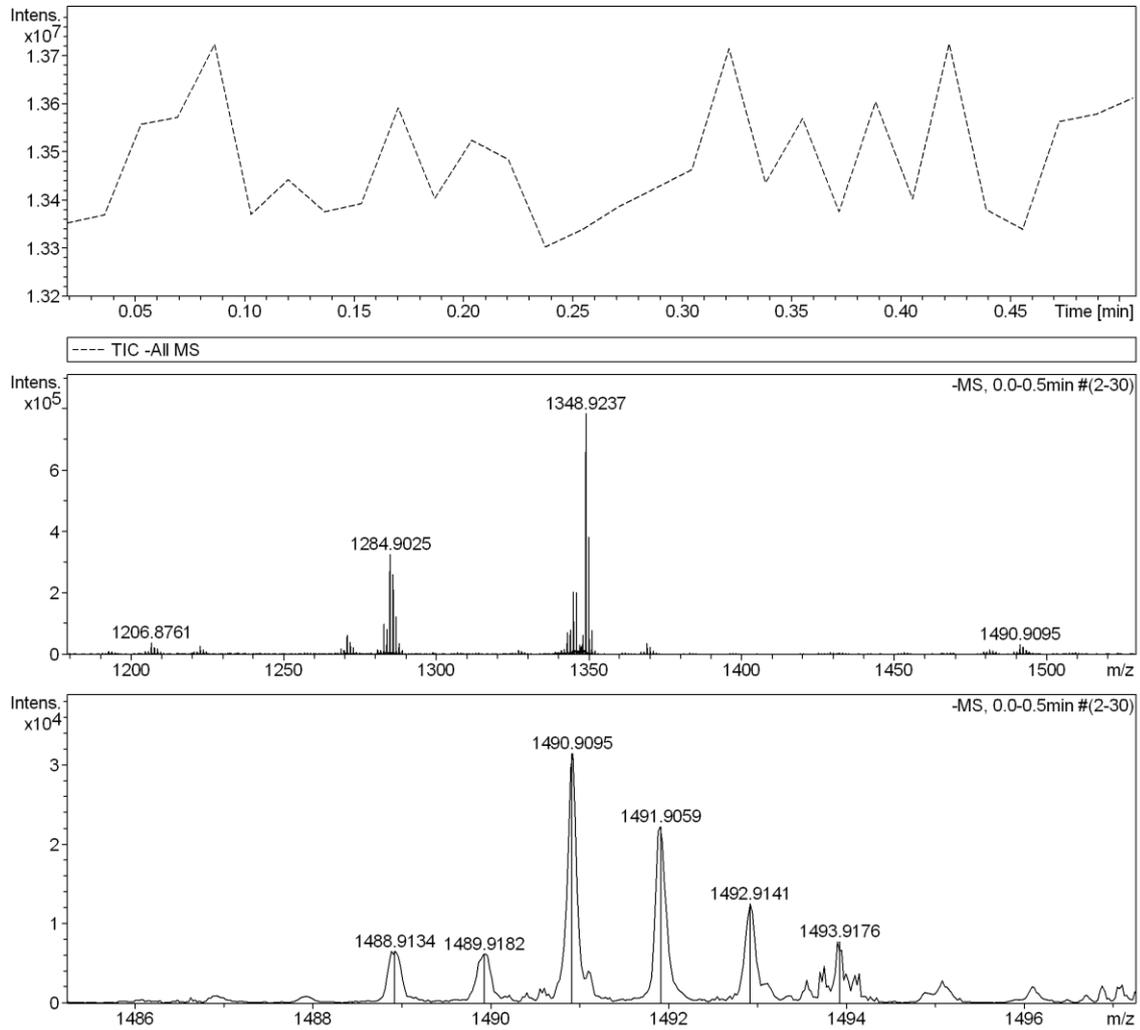
--- TIC -All MS



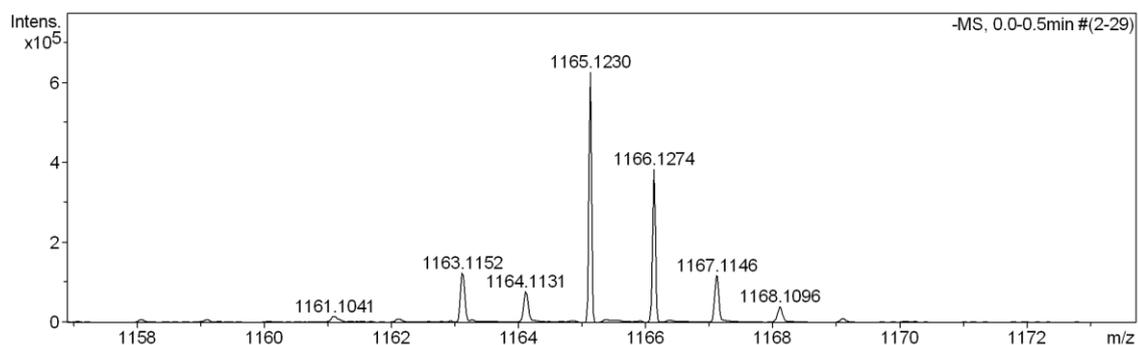
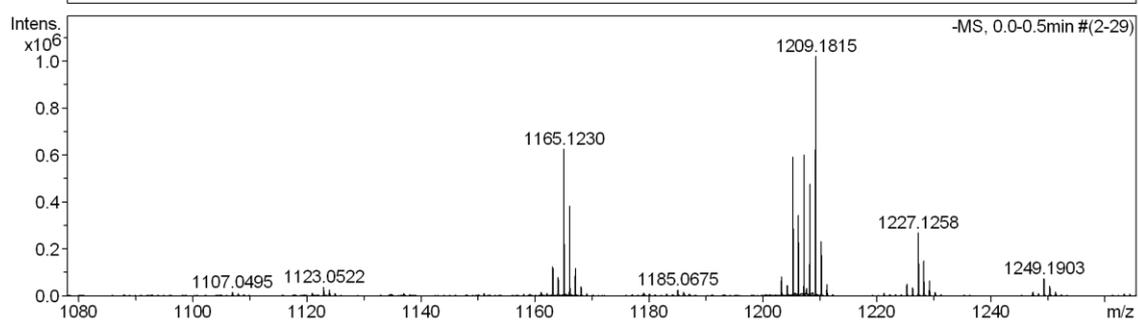
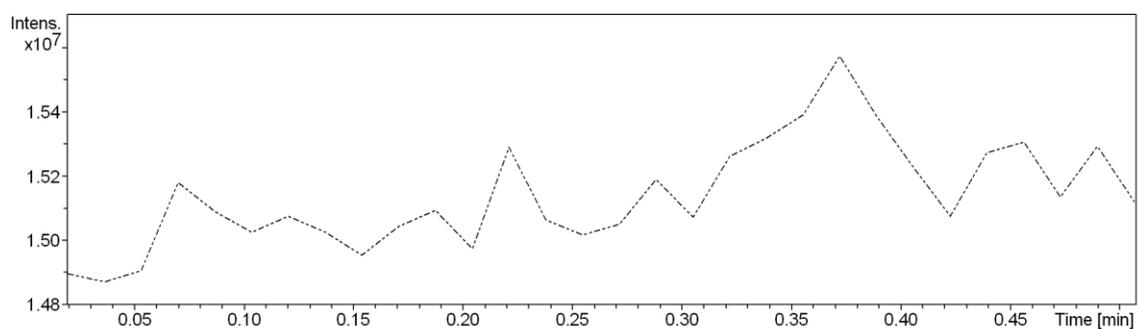


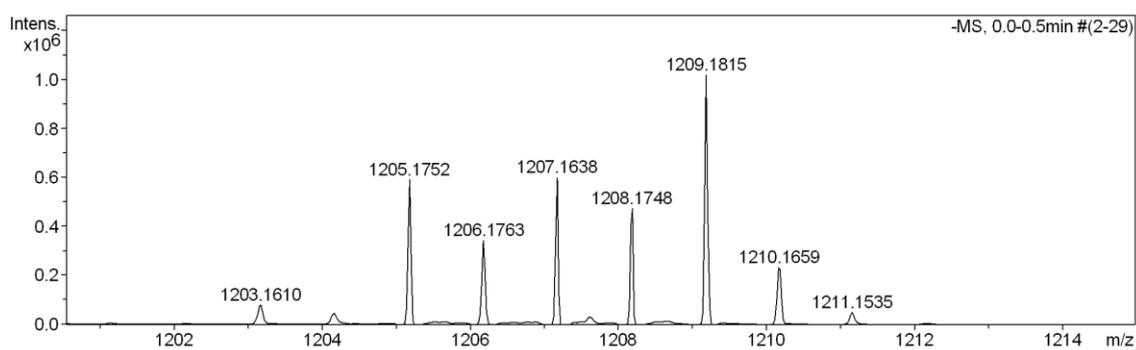
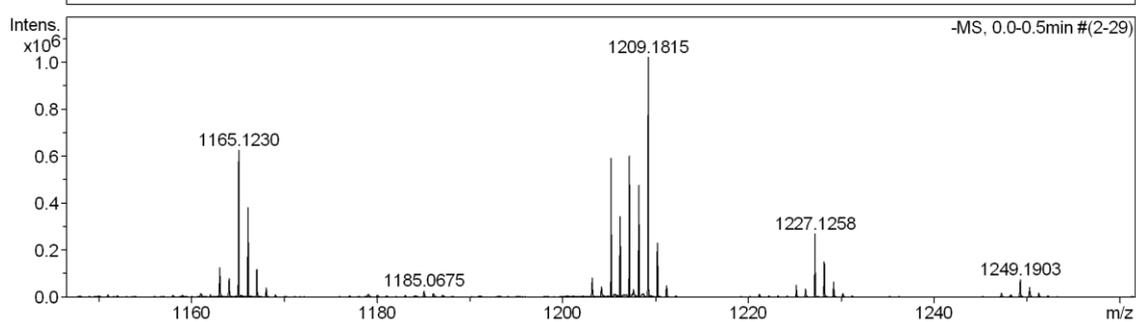
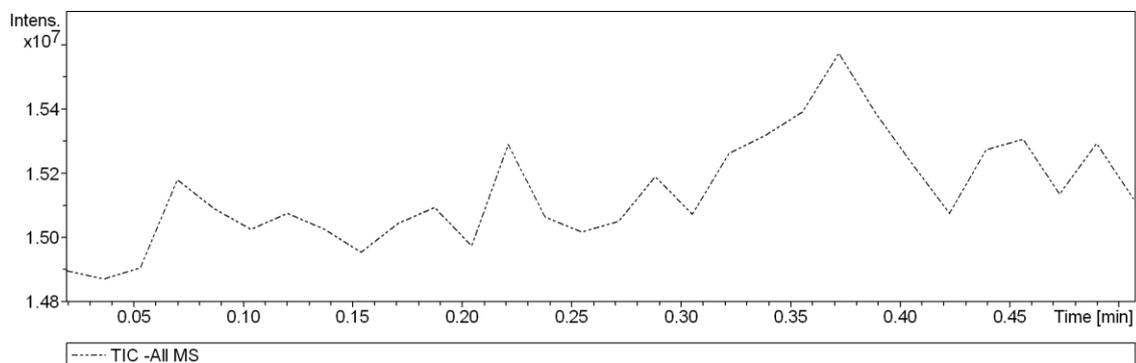
---- TIC -All MS

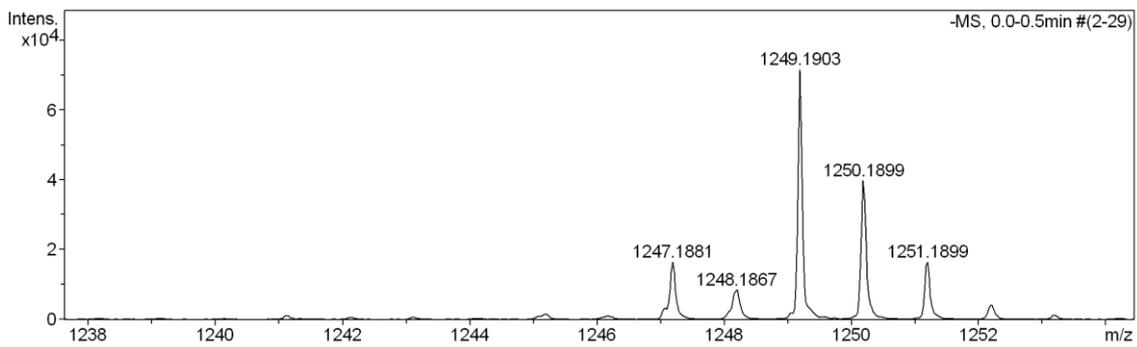
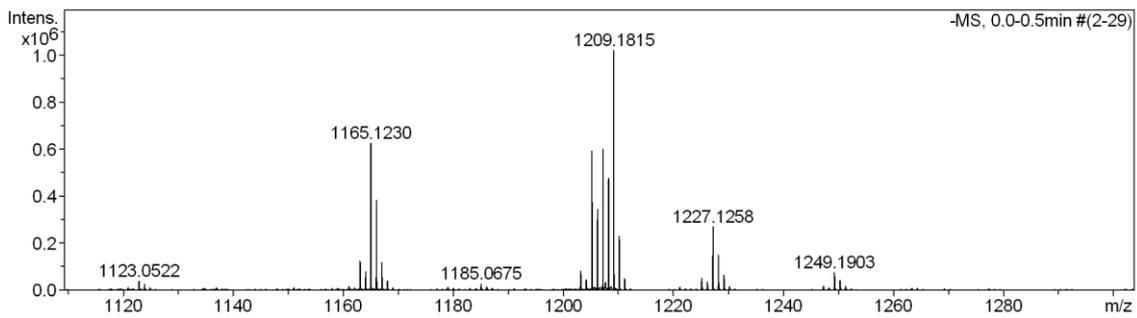
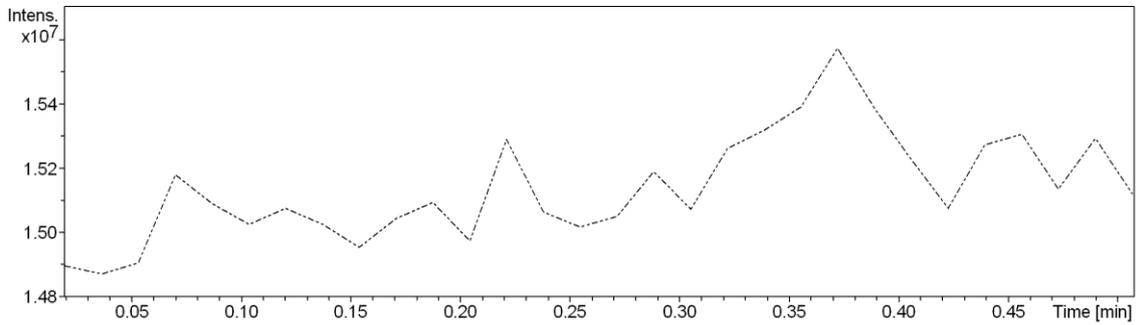


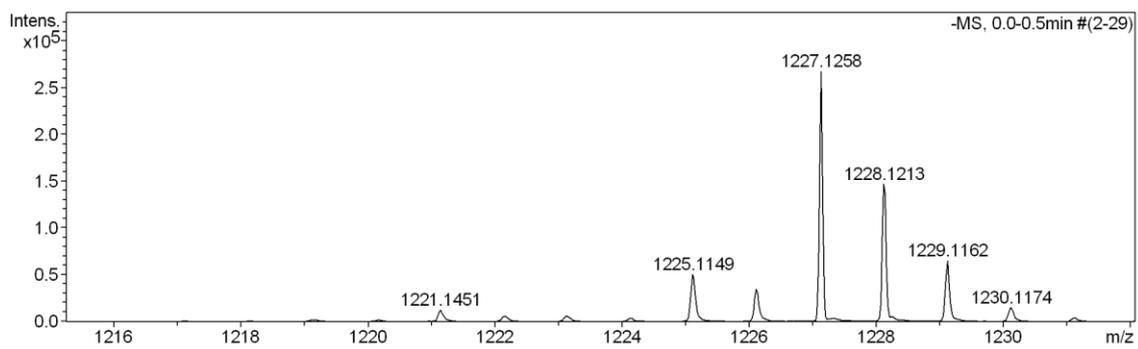
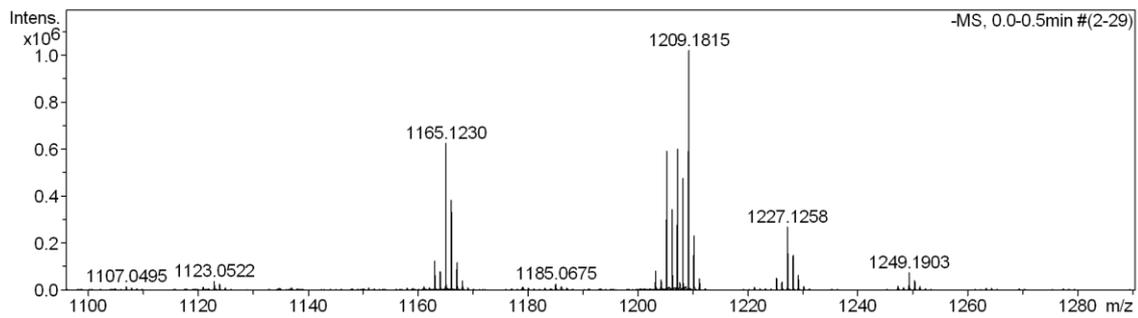
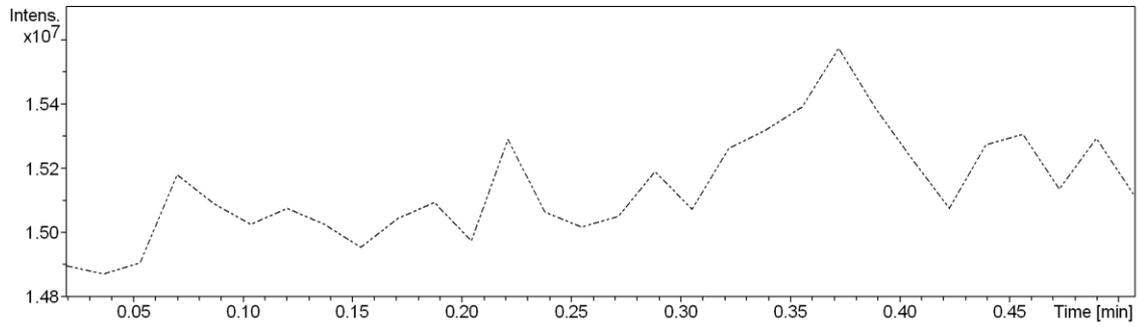


*Espectros ESI-MS para el compuesto (4)*







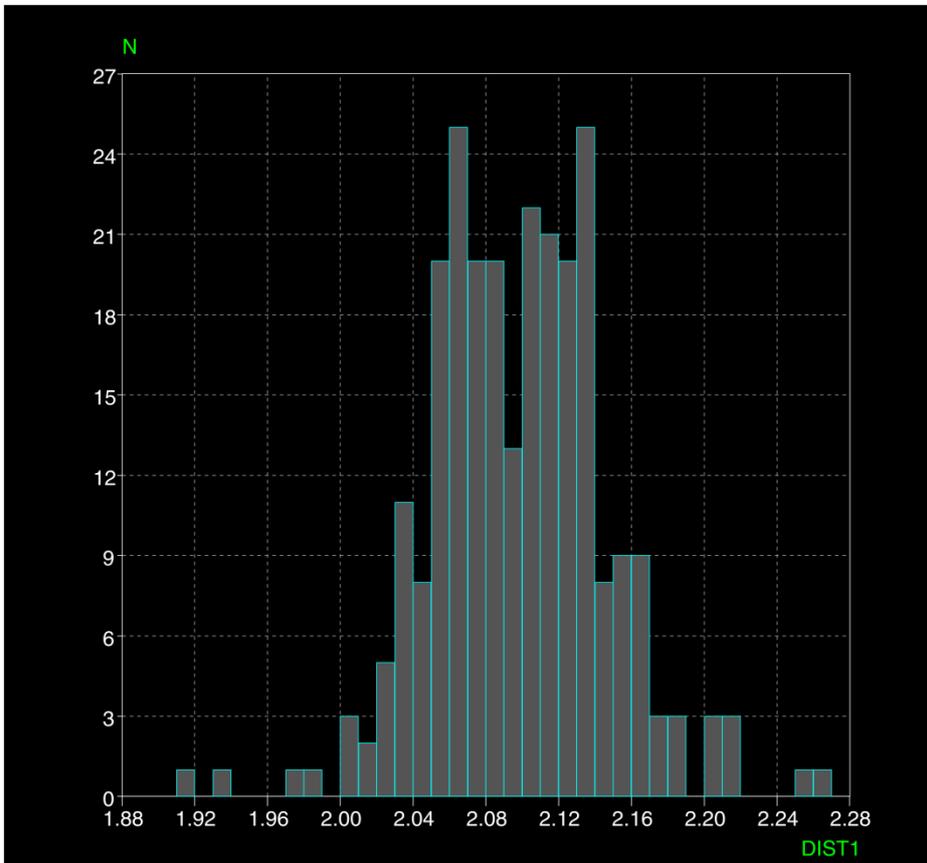


## APÉNDICE III

### Distancias de enlace Fe - L

---

*Distancias de enlace Fe(II)-OH<sub>2</sub>*

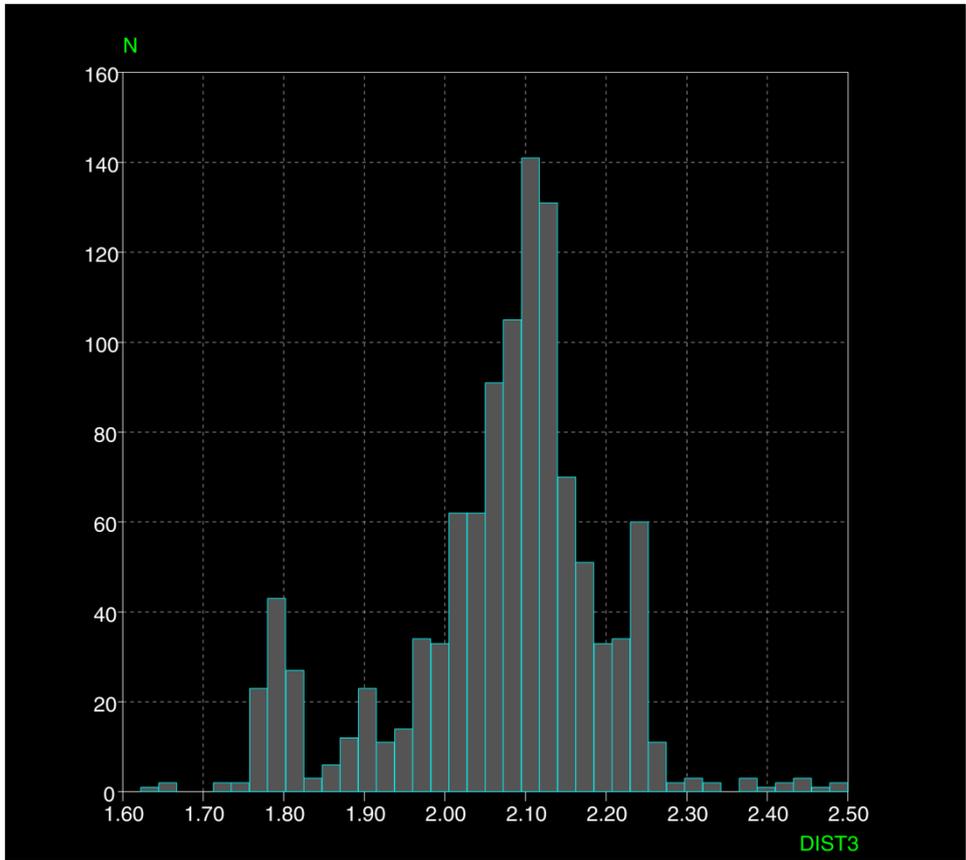


**Plot Data**  
 File=cq\_temp6  
 Test=1  
 Tot.Obs.=259  
 Obs.=259  
 Supp.=0

**X-axis**  
 Min.=1.919  
 Max.=2.262  
 Range=0.343  
 Mean=2.098  
 Mean SE=0.003  
 Sample SD=0.048

**Histogram**  
 Median=2.100  
 Skew=0.059  
 Quantile=10.000  
 LQ=2.040  
 HQ=2.157  
 Bin Width=0.010  
 Max. Bin =25.000

*Distancias de enlace Fe(II)-O*



**Plot Data**

File=cq\_temp2  
 Test=1  
 Tot.Obs.=1106  
 Obs.=1106  
 Supp.=0

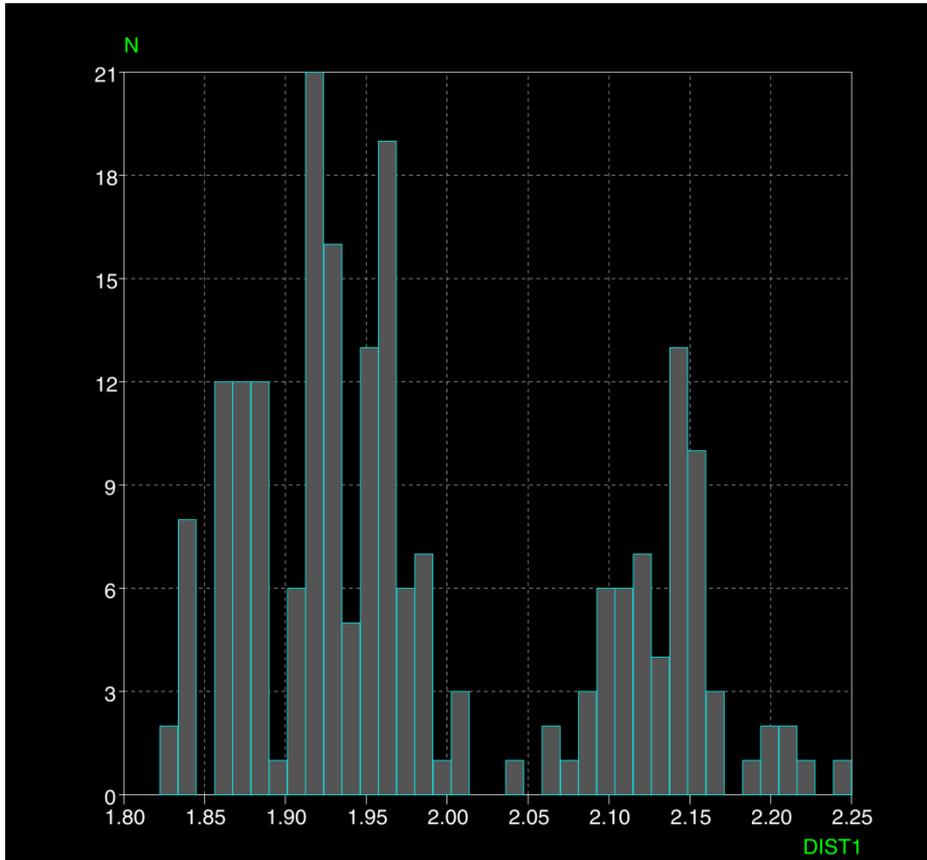
**X-axis**

Min.=1.638  
 Max.=2.495  
 Range=0.857  
 Mean=2.071  
 Mean SE=0.004  
 Sample SD=0.127

**Histogram**

Median=2.094  
 Skew=-0.645  
 Quantile=10.000  
 LQ=1.872  
 HQ=2.218  
 Bin Width=0.023  
 Max. Bin =141.000

*Distancias de enlace Fe(II)-N*

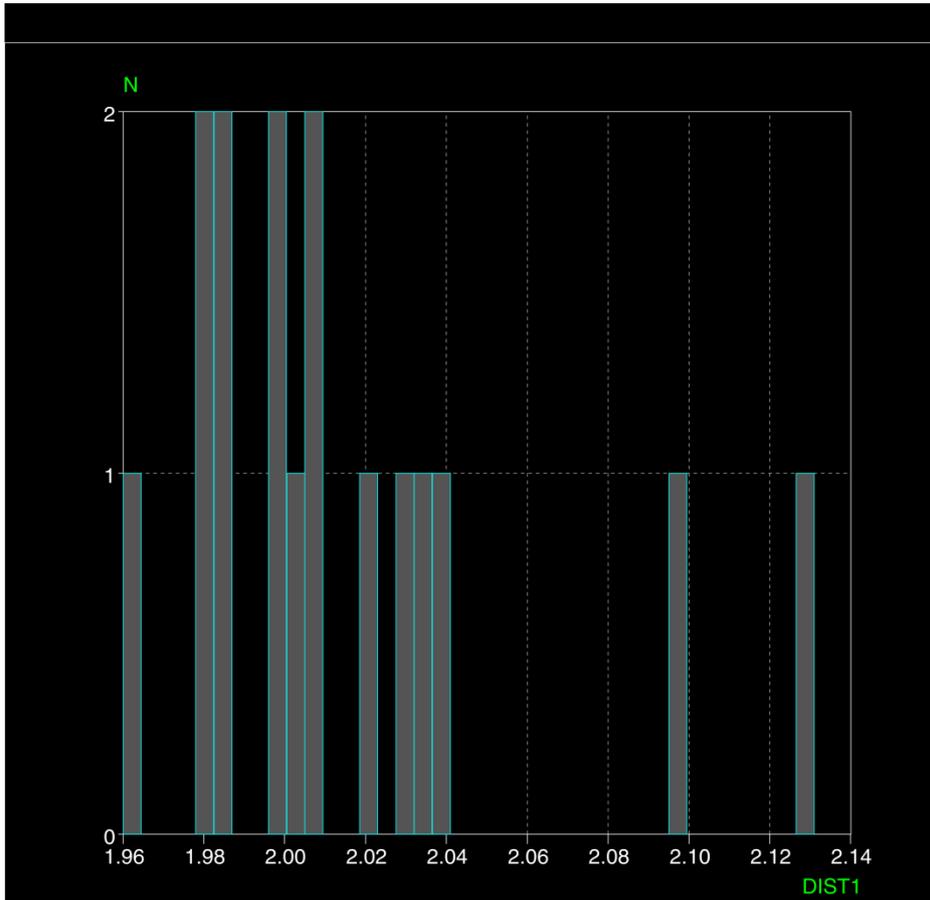


**Plot Data**  
 File=cq\_temp0  
 Test=1  
 Tot.Obs.=207  
 Obs.=207  
 Supp.=0

**X-axis**  
 Min.=1.833  
 Max.=2.243  
 Range=0.410  
 Mean=1.986  
 Mean SE=0.007  
 Sample SD=0.107

**Histogram**  
 Median=1.954  
 Skew=0.603  
 Quantile=10.000  
 LQ=1.866  
 HQ=2.146  
 Bin Width=0.011  
 Max. Bin =21.000

*Distancias de enlace Fe(III)-OH<sub>2</sub>*

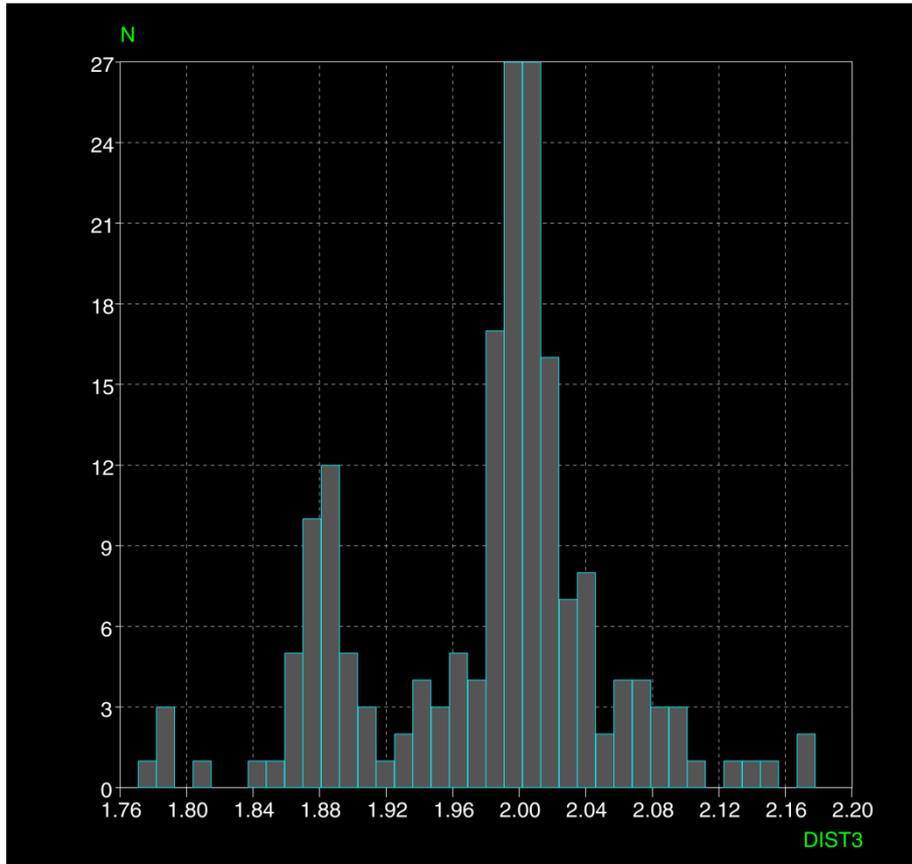


**Plot Data**  
 File=cq\_temp8  
 Test=1  
 Tot.Obs.=16  
 Obs.=16  
 Supp.=0

**X-axis**  
 Min.=1.964  
 Max.=2.129  
 Range=0.165  
 Mean=2.016  
 Mean SE=0.011  
 Sample SD=0.044

**Histogram**  
 Median=2.004  
 Skew=1.291  
 Quantile=10.000  
 LQ=1.964  
 HQ=2.099  
 Bin Width=0.005  
 Max. Bin =2.000

*Distancias de enlace Fe(III)-O*



**Plot Data**

File=cq\_temp4  
 Test=1  
 Tot.Obs.=185  
 Obs.=185  
 Supp.=0

**X-axis**

Min.=1.779  
 Max.=2.173  
 Range=0.394  
 Mean=1.981  
 Mean SE=0.005  
 Sample SD=0.072

**Histogram**

Median=1.997  
 Skew=-0.381  
 Quantile=10.000  
 LQ=1.874  
 HQ=2.062  
 Bin Width=0.011  
 Max. Bin =27.000

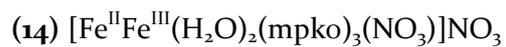
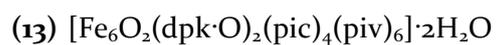
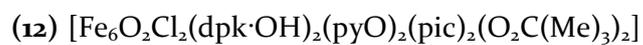
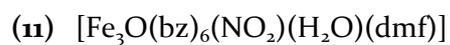
# APÉNDICE IV

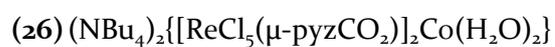
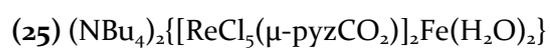
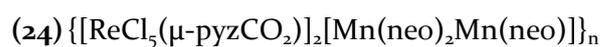
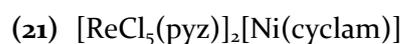
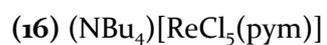
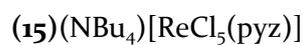
## Datos de resolución estructural de los compuestos obtenidos

---

Se encuentran disponibles en el CD anexo a esta tesis los archivos .cif para los siguientes compuestos:

*Compuestos de hierro*



*Compuestos de renio*

# APÉNDICE V

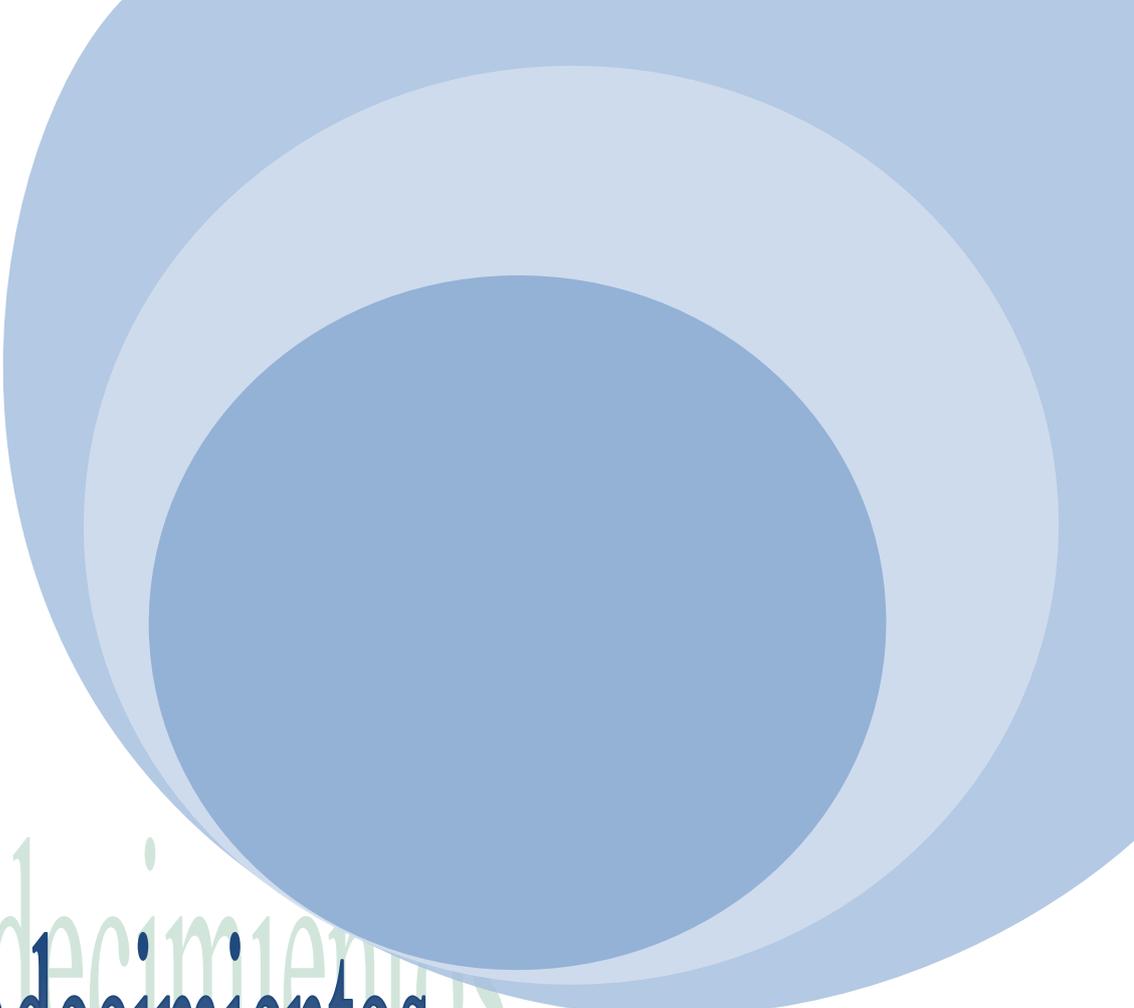
## Trabajos publicados

---

Este trabajo de tesis dio lugar a cuatro publicaciones, dos de ellas referentes a los compuestos de renio, y dos a los compuestos de hierro:

- “*Synthesis, crystal structure, electrochemical and magnetic properties of  $(NBu_4)[ReCl_5(L)]$  with  $L = \text{pyrimidine and pyridazine}$ ” de los autores: Livia Arizaga, Ricardo González, Raú I Chiozzzone, Carlos Kremer, María Fernanda Cerdá, Donatella Armentano, Giovanni De Munno, Francesc Lloret y Juan Faus, publicado en *Polyhedron* 27, 2008, 552–558.*
- “*Pentachloro(pyrazine)rhenate(IV) complex as precursor of heterobimetallic pyrazine-containing  $Re^{IV} 2M^{II}$  ( $M = Ni, Cu$ ) species: synthesis, crystal structures and magnetic properties*”, de los autores: José Martínez-Lillo, Donatella Armentano, Nadia Marino, Livia Arizaga, Raúl Chiozzzone, Ricardo González, Carlos Kremer, Joan Canoa y Juan Faus, publicado en *Dalton Transactions*, 2008, 4585–4594.
- “*Synthesis, crystal structures, electrochemical and magnetic properties of polynuclear  $\{Fe_4\}$  and  $\{Fe_8Na_4\}$  carboxylate/picolinate clusters*” de los autores Livia Arizaga, María Fernanda Cerdá, Ricardo Faccio, Álvaro W. Mombrú, Miguel A. Novak, Ricardo González, Carlos Kremer y Raúl Chiozzzone, publicado en *Inorganica Chimica Acta* 370, 2011, 427–434.
- “*Synthesis and Crystal Structure of a Novel Tetranuclear Oxo-Bridged Iron(III) Butterfly*” de los autores Livia Arizaga, Ricardo Faccio, Ricardo González, Carlos Kremer y Raúl Chiozzzone, enviado a la revista al *Journal of Chemical Crystallography* en agosto de 2012.

Además se ha presentado parte del trabajo en congresos de carácter nacional, como los Encuentros Nacionales de ciencias Químicas 2009 y 2011 y en simposios de carácter interacional, como las “*XIV Jornadas de Investigadores Jóvenes AUGM*” en el año 2006, el “*Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry*” en los años 2008 y 2010, el “*2do Simposio latinoamericano de Química de coordinación y Organometálica*” en el año 2009, el “*Congreso Latinoamericano de Química*” en el año 2010, el “*International Conference in Coordination Chemistry*” en los años 2006 y 2010, el “*Interntional Symposium on Advancing the Chemical Sciences: Chalenges in Inorganic and Materials Chemistry (ISACS8)*” en el año 2012.



# Agradecimientos

---

*“Navegar a solas es posible  
pero el buen andariego sabe que  
el gran viaje es el de la vida  
y requiere compañeros...”*

Helder Cámara

## Agradecimientos

Esta tesis no podría haberla realizado sin el apoyo de mucha gente que a lo largo del camino recorrido me brindó una mano, me sirvió de apoyo, o simplemente estuvo ahí cuando yo la necesitaba.

Quiero agradecer en primer lugar a mis directores de tesis, por la confianza y el apoyo. En particular al Dr. Raúl Chiozzone por confiar en mí para ser su primer “padawan”. Y al Dr. Carlos Kremer, que desde que ingresé a la Cátedra de Química Inorgánica creyó en mí, y me alentó para alcanzar mis metas.

También quiero agradecer a todos aquellos que hicieron posible la realización de estudios de caracterización de los compuestos obtenidos:

- el Dr. Francesc Lloret y su grupo del ICMol de la Universidad de Valencia por la caracterización magnética de la mayoría de los compuestos obtenidos en esta tesis, y por recibirme para realizar una pasantía en sus laboratorios. Al Dr. Miguel Novak, también por la realización de una parte de la caracterización magnética.
- A la Dra. Fernanda Cerdá, por permitirme realizar una pasantía en su laboratorio y así aprender a hacer estudios de Voltamperometría cíclica, y también por la realización de muchos de los voltagramas.
- A la Dra. Donatella Armentano y el Dr. Giovanni de Munno de la Università degli Studi della Calabria, al Dr. Ricardo Faccio y al Dr. Álvaro Mombrú del Crissmat Lab de la Cátedra de Física de Facultad de Química, UdelaR, y al Dr. Robert Burrow de la Universidade Federal de Santa Maria, por la resolución de las estructuras de esta tesis. También al Dr. Peter Müller, y los demás docentes del *ACA Summer Course 2008*, por poner a disposición equipos y tiempo para trabajar en la resolución de estructuras mediante difracción de rayos X en monocristales.
- A la Dra. Lucía Otero, la Dra. Marisol Vieites y la Q. F. Lorena Gonzatto por la realización de los análisis elementales de elementos livianos.
- A la Dra. Valeria Schapiro, por la paciencia al enseñarme fundamentos básicos de Química Orgánica.
- A mis compañeras de grupo de investigación la Lic. Lorena Martínez y la Q. F. Carolina Pejo por sintetizar algunos de los reactivos que utilicé en este trabajo de investigación.

Además, quiero agradecer a mucha gente que hizo posible que cumpliera mi sueño de convertirme en PhD:

- A mis padres, incondicionales siempre, que me brindaron todo lo que estuvo a su alcance para que pudiera estudiar. A mi padre por enseñarme a buscar siempre la excelencia académica y a mi madre por la enseñanza de que con constancia todo se puede lograr.
- A mi abuela Pina, “la Gordú”, que me enseñó que el estudio es la mejor herencia que a uno le pueden dejar.
- A mi madrina y tía Alicia, que en los momentos de crisis estuvo ahí para apuntalarme y permitir que siguiera estudiando.
- A Martín, mi compañero de la vida, por aguantarme en esta etapa, por quererme y por elegir estar a mi lado.
- A Inés, mi amiga incondicional que estuvo presente en cada paso, que compartió mis alegrías y mis tristezas como si fueran propias.
- A mi médico, el Dr. Ricardo Buzó, que me apoyó incondicionalmente, permitiéndome tener una vida normal, y poder estudiar con la dedicación que a mi me gusta.
- A mis amigos, por estar ahí brindándome su apoyo.
- A mis compañeros y amigos de la Cátedra de Química Inorgánica, por el apoyo durante estos 5 años y medio. Especialmente Alicia, Lorena, Carolina, Ricardo, Nicolás y Mario.