



UNIVERSIDAD
DE LA REPÚBLICA
URUGUAY

Compuestos de coordinación de tecnecio y renio: síntesis, caracterización estructural y estudio magnético

Carlos Alberto Rojas Dotti

Tesis de Doctorado

Presentada como uno de los requisitos para el título de

Doctor

Programa de Posgrado en Química de la Facultad de Química

Universidad de la República

Mayo de 2022

**Compuestos de coordinación de tecnecio y
renio: síntesis, caracterización estructural
y estudio magnético**

Tribunal:

Dr. Joan Cano

Dr. Leopoldo Suescun

Dr. Raúl Chiozzone

Dr. Ricardo González Harje, Director

Dr. Francisco Lloret Pastor, Director

“La valía del ser humano no reside en la verdad que uno posee o cree poseer, sino en el sincero esfuerzo que realiza para alcanzarla”

Lessing

A mi Madre,

porque algún día podrías haber dicho 'm'hijo el doctor'

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por una beca de maestría de la Agencia Nacional de Investigación e Innovación (ANII) y una beca de finalización de doctorado de la Comisión Académica de Posgrado (CAP). Asimismo, se recibieron fondos de proyectos I+D de la Comisión Sectorial de Investigación Científica (CSIC) y de ANII. A todas las entidades financiadoras, gracias por haber hecho posible esta tesis.

Dicho esto, agradezco en primer lugar a Ricardo. Han pasado ya diez años desde que me diste aquella pequeña oportunidad de acercarme al laboratorio, de empezar a cacharrear. Hacer algún trabajo experimental y sumar créditos era todo mi horizonte, y acá estamos... Gracias por las oportunidades que me has dado, las puertas que has abierto y los caminos que trazaste por todas partes, por el mundo. Gracias por tu paciencia paternal y aprontate, si antes me tenías que aguantar por escapista ahora parece que será por manija. Nos hemos probado como equipo y no nos ha ido mal, que el tiempo nos encuentre yendo a por ello...

Paco, gracias por recibirme en Valencia. El tiempo vivido allí ha traído consigo experiencias invaluable que me cambiaron la vida, o mi forma de ver la vida que a fin de cuentas es lo mismo. A ambos, Ricardo y Paco, gracias por su apoyo incondicional en todo momento, académico y humano, por todo el conocimiento que en mi han volcado y por la gran calidad humana que han demostrado en los momentos más difíciles.

Hablando de Valencia, no puedo pasar por este lugar sin hacer una especial mención a José. No solo fuiste con quien trabajé codo a codo en el laboratorio mientras estuve allí, quien me acompañó en el trabajo y de quien tuve la suerte de aprender muchísimo del que hacer científico. También fuiste quien tuvo la gentileza de dedicar parte de su tiempo a medir y refinar las primeras estructuras de esta tesis, cuando yo a duras penas podía imaginar lo que era un difractor. Tu contribución, tu apoyo y tu calidad humana también han sido invaluable. Gracias, *Jóse*.

Quiero hacer además una mención especial al Prof. Ulrich Abram, en agradecimiento por haberme recibido en el laboratorio de radioquímica de la Freie Universität Berlin. Sin su apoyo, una parte muy importante de este trabajo no habría sido posible. Asimismo, gracias Adelheid por la confianza depositada en mí para trabajar con la libertad que trabajé en el laboratorio de radioquímica.

Leo, si hay algo que me resultó fascinante de mi posgrado, algo que me cautivó y me ha hecho sentir 'sólo por esto ya valió la pena', fue la cristalografía. Y vos sin duda tuviste mucho que ver en eso. Aprendí mucho en tu curso, sí, me divertí y lo disfruté a pesar de mis limitaciones matemáticas, pero me refiero ahora a la paciencia con que me enseñaste a trabajar con Lorenzo, a las horas que pasamos seleccionando cristales apropiados en Rosalind, a la confianza que no todo el mundo le da a un pibe de 20 años y vos me diste. Pocas veces he podido laburar con la independencia que vos me permitiste. Gracias por los piques y las oportunidades. Me queda todo por aprender, pero se cuento contigo para lograrlo.

Rafa, eres único cabrón. Gracias por tus ideas brillantes; ya te lo he dicho una vez y te lo digo una vez más, gracias. Y gracias por aquellos libros que una vez me diste, que no eran poca cosa y me los diste; siempre los atesoraré. Y no hay Rafa sin Nico. La paciencia, la paciencia del Dr. Moliner es algo que todos deberíamos cultivar ¡Qué habría hecho sin ti! Gracias Nico por ser siempre ese cable a tierra que uno necesita cuando la máquina no deja de rodar. Igualmente, nunca olvidaré lo quejicas que eres como jugador de básquet (baloncesto, dirás).

Natalia, Claudia, ustedes fueron las primeras en estar ahí. Gracias por acompañare a lo largo de este camino, por haberme hecho el aguante tanto, tanto; ya perdí la cuenta de la cantidad de veces que me han salvado la vida. Salú por los mates en la terraza, las salidas a fumar aunque la única que fumaba era Natalia, las tardecitas de bizcochos y Lorenzo... En la cercanía y la distancia, uno para todos y todos para uno.

Quiero agradecer asimismo a todas aquellas personas que han sido mis colegas, compañeros y compañeras de ruta durante todo este tiempo de trabajo aquí en Montevideo, en Valencia y en Berlín. Gracias por el tiempo compartido, las experiencias vividas, por todo lo que de cada uno de ustedes he aprendido estaré siempre agradecido. A fin de cuentas, son lo mejor que me ha pasado después de todo.

Por último, es para mí más importante que nada agradecer a mis padres por haberme impulsado siempre a crecer, a no rendirme, a ensanchar mis horizontes. Gracias por todo el sacrificio de años, de una vida que es invaluable, que apenas logro retribuir un ápice de esta manera. Sin dudas haber estado a la altura es mi mayor satisfacción, y la mayor de mis deudas. Los amo. Por siempre, gracias.

Compuestos de coordinación de tecnecio y renio: síntesis, caracterización estructural y estudio magnético

Carlos Alberto Rojas Dotti

Programa de Posgrado en Química de la Facultad de Química Universidad
de la República

2022

DIRECTORES: Dr. Ricardo González Harje (Universidad de la República) y
Dr. Francisco Lloret Pastor (Universidad de Valencia)

Universidad de la República

Resumen

La presente Tesis Doctoral se recoge en el formato de redacción por capítulos. En cumplimiento de la reglamentación, esta sección expone el resumen global de la temática, resultados y conclusiones extraídas de los mismos. El trabajo llevado a cabo en el marco de esta tesis se desarrolla en el campo del Magnetismo Molecular y la Química de Coordinación. El interés general en este campo está dirigido hacia el diseño, la preparación y la caracterización magnética de moléculas aisladas o ensambladas en estructuras mono, bi o tridimensionales. El trabajo ha sido dirigido hacia el estudio de las interacciones de canje entre portadores de espín, de fenómenos de ordenamiento magnético en especies extendidas, así como hacia la relajación lenta de la magnetización observada en moléculas aisladas. El interés a nivel básico en la comprensión y control de los factores que gobiernan estos fenómenos, así como su potencial aplicación en futuras tecnologías como computación cuántica o espintrónica han impulsado el campo del Magnetismo Molecular. El estudio sistemático de las propiedades magnéticas de nuevos compuestos resulta entonces fundamental para avanzar en este sentido. La mayor parte de los estudios realizados involucran compuestos de iones de metales de transición 3d y lantánidos. Los iones de los metales de la segunda y tercera serie de transición han sido relativamente poco estudiados. En este contexto, la investigación desarrollada en esta Tesis doctoral se ha enfocado en la síntesis, caracterización estructural y el estudio de las propiedades magnéticas de sistemas basados en renio y tecnecio. El renio es un metal de la tercera serie de transición (5d) mientras que el segundo pertenece a la segunda serie (4d), ambos elementos del grupo 7 de la tabla periódica. El renio ha sido seleccionado por sus altos valores de anisotropía magnética y de espín que pueden presentar algunos de sus iones, en particular el Re^{IV} . Por su parte, no se han reportado hasta el momento estudios magnéticos sistemáticos de compuestos de coordinación basados en tecnecio, de manera que se ha propuesto introducir al tecnecio como elemento al área del Magnetismo Molecular. Para ello se toman como referencia de estudio y comparación resultados previamente reportados para especies análogas basadas en renio. Los principales objetivos de esta tesis procuran ampliar el conocimiento sobre la química y las propiedades magnéticas de sistemas basados en Re^{IV} , así como llevar adelante los primeros estudios magnéticos sistemáticos realizados sobre compuestos de coordinación de tecnecio.

Así, hemos estudiado y ajustado los principales parámetros que definen las propiedades magnéticas de las especies mononucleares Re^{IV} , algunas de las cuales fueron a su vez utilizadas como metaloligandos hacia Cu^{II} y lantánidos. Asimismo, se procuró estudiar la estructura y propiedades magnéticas de diferentes compuestos de tecnecio utilizando principalmente los haluros F^- , Cl^- y Br^- como ligandos, ampliándose en algunos casos al uso de isotiocianato y oxalato. Como en todos los casos se esperaba obtener especies aniónicas, se emplearon diferentes tipos de cationes. Esto nos ha permitido aislar los complejos mononucleares en diferentes tipos de redes cristalinas, lo cual ha dado lugar a la observación de diferentes fenómenos magnéticos en función de la existencia y magnitud de las interacciones entre los portadores de espín.

Por otra parte, se ha trabajado en el análisis de propiedades magnéticas de compuestos de tecnecio(VI) y renio(VI). Los resultados obtenidos con estos sistemas representan los primeros estudios magnéticos reportados para los elementos en este estado de oxidación.

De esta forma, se han estudiado las propiedades estructurales y magnéticas de 35 compuestos basados en renio y en tecnecio en diferentes estados de oxidación. Un aporte significativo de esta tesis es la introducción de los sistemas basados en tecnecio al área del Magnetismo Molecular. Asimismo, resultan destacables otros resultados como los obtenidos en el estudio de los SIMs (Single Ion Magnets) de Re^{IV} donde, entre otras cosas, se reporta la mayor barrera de energía medida hasta el momento para un SIM de renio. También es destacable la caracterización de los primeros SIMs basados en tecnecio, los primeros estudios de canje magnético entre un ion 5d y un 3d a puente azol, y los primeros sistemas $\text{Re}^{\text{IV}}\text{-4f}$ que presentan simultáneamente un fenómeno de spin canting y relajación lenta de la magnetización.

Por todo lo antes expuesto, los resultados obtenidos en esta tesis justifican la continuidad y profundización en el estudio magnetoestructural de compuestos de tecnecio y renio, tanto en la búsqueda de nuevos SIMs, así como en el uso de metaloligandos de Tc y Re hacia otros iones metálicos de interés, tanto 3d como lantánidos. La posibilidad de comparar resultados entre ambos metales permitirá continuar el trabajo comenzado, dirigido a verificar y cuantificar tendencias periódicas previamente esperadas.

**Technetium and rhenium coordination
compounds: synthesis, structural
characterization and magnetic study**

Carlos Alberto Rojas Dotti

Programa de Posgrado en Química de la Facultad de Química Universidad
de la República

2022

DIRECTORS: Dr. Ricardo González Harje (Universidad de la República) y
Dr. Francisco Lloret Pastor (Universidad de Valencia)

Universidad de la República

Summary

This Doctoral Thesis is collected in the format of writing by chapters. In compliance with the regulations, this section presents the global summary of the subject, results and conclusions drawn from them.

The work carried out within the framework of this thesis is developed in the field of Molecular Magnetism and Coordination Chemistry. The general interest in this field is directed to the design, preparation, and magnetic characterization of isolated or assembled molecules in mono, two or three-dimensional structures. The work has been guided towards the study of exchange interactions between spin carriers, magnetic ordering phenomena in extended species, as well as towards the slow relaxation of magnetization observed in isolated molecules. The interest at the basic science level in the understanding and control of the factors that govern these phenomena, as well as their potential application in future technologies such as quantum computing or spintronics, has promoted the field of Molecular Magnetism. The systematic study of the magnetic properties of new compounds is therefore essential to advance in this direction. Most of the studies carried out involve compounds of 3d transition metal ions and lanthanides. The metal ions of the second and third transition series have been relatively little studied.

In this context, the research developed in this doctoral thesis has focused on the synthesis, structural characterization and the study of the magnetic properties of systems based on rhenium and technetium. The first is a metal from the third transition series (5d) while the second belongs to the second series (4d), both elements from group 7 of the periodic table. Rhenium has been selected for its high values of magnetic and spin anisotropy that some of its ions can present, particularly Re^{IV} . On the other hand, no systematic magnetic studies of coordination compounds based on technetium have been reported so far, so it has been proposed to introduce technetium as an element in the area of Molecular Magnetism. For this, results previously reported for analogous species based on rhenium are taken as a reference for study and comparison.

The main objectives of this thesis seek to enhance the knowledge about the chemistry and magnetic properties of Re^{IV} -based systems, as well as to carry out the first systematic magnetic studies on technetium coordination compounds.

Thus, we have studied and fitted the main parameters that define the magnetic properties of mononuclear Re^{IV} species, some of which were in turn used as metalloligands towards Cu^{II} and lanthanides. Likewise, an attempt was made to study the structure and magnetic properties of different technetium compounds using mainly the halides F^- , Cl^- and Br^- as ligands, expanding in some cases to the use of isothiocyanate and oxalate. As in all cases it was expected to obtain anionic species, different types of cations were used. This has led to the isolation of the mononuclear complexes in different types of crystal lattices, which has allowed the observation of different magnetic phenomena depending on the existence and magnitude of the interactions between the spin carriers.

In this way, the structural and magnetic properties of 35 compounds based on rhenium and technetium in different oxidation states have been studied. A significant contribution of this thesis is the introduction of technetium-based systems to the area of Molecular Magnetism. Likewise, other results are noteworthy, such as those obtained in the study of the SIMs (Single Ion Magnets) of Re^{IV} where, among other things, the highest energy barrier measured to date for a rhenium SIM is reported. Also noteworthy is the characterization of the first SIMs based on technetium, the first studies of magnetic exchange between a 5d and a 3d ion to azole bridge, and the first $\text{Re}^{\text{IV}}\text{-4f}$ systems that simultaneously present a phenomenon of spin canting and slow relaxation of the magnetization.

For all the above, the results obtained in this thesis justify the continuity and deepening in the magnetostructural study of technetium and rhenium compounds, both in the search for new SIMs, as well as in the use of Tc and Re metalloligands towards other metal ions of interest, both 3d and lanthanides. The possibility of comparing results between both metals will allow to continue the work begun, aimed at verifying and quantifying previously expected periodic trends.

Índice

Introducción	1
Magnetismo de sistemas moleculares y moléculas magnéticas	4
Imanes Moleculares	6
Imanes Moleculares Mononucleares o Iones Imán	11
Conceptos básicos de Magnetismo Molecular y ecuaciones fundamentales	14
Susceptibilidad ac (alternating current): una herramienta para la determinación de tiempos de relajación	20
Modelo magnético para un ion d^3 en un sistema de coordinación octaédrica	33
Modelo magnético para un ion d^3 en un entorno octaédrico distorsionado	38
Objetivos Generales	43
<i>Referencias</i>	45
Sección I	53
Capítulo I Compuestos de coordinación basados en ligandos tipo azol	54
1.1.1 Introducción	55
1.1.2 Síntesis y caracterización analítica	57
1.1.3 Estructura cristalina de los compuestos 1 – 4	61
1.1.4a Propiedades magnéticas de 1 – 2	69
1.1.4b Propiedades magnéticas de 3 – 4	75
1.1.5 Conclusiones	81
1.1.6 Parte experimental	83
<i>Referencias</i>	86
Sección II	90
Capítulo II Sales mixtas basadas en Re^{IV} e iones lantánidos	97
2.2.1 Introducción	98
2.2.2 Síntesis y caracterización analítica	99
2.2.3 Estructura cristalina de 5 – 11	100
2.2.4 Propiedades magnéticas de 5 – 11	108

2.2.5 Conclusiones	115
2.2.6 Parte experimental	116
Capítulo III Sistemas monodimensionales basados en Re^{IV} y lantánidos	119
2.3.1 Introducción	120
2.3.2 Síntesis y caracterización analítica	121
2.3.3 Estructura cristalina de los compuestos 12 – 14	125
2.3.4 Propiedades magnéticas de 12 – 14	131
2.3.5 Conclusiones	134
2.3.6 Parte experimental	135
<i>Referencias</i>	137
Sección III	141
Capítulo IV Estudio estructural y magnético de SIMs basados en Re^{IV} y Tc^{IV}	147
3.4.1 Introducción	148
3.4.2 Síntesis y caracterización analítica	149
3.4.3 Estructura cristalina	152
3.4.4 Propiedades magnéticas	159
3.4.5 Conclusiones	171
3.4.6 Parte experimental	173
Capítulo V Estudio estructural y magnético de sales de [TcX₆]²⁻ (X = F, Cl y Br) con cationes alcalinos y NH₄⁺	176
3.5.1 Introducción	177
3.5.2 Síntesis	178
3.5.3 Estructura cristalina de 25 y 28	179
3.5.4 Propiedades magnéticas	181
3.5.5 Conclusiones	189
3.5.6 Parte experimental	190
Capítulo VI Estudio estructural y magnético de sistemas basados en Re^{VI} y Tc^{VI}	193
3.6.1 Introducción	194
3.6.3 Estructura cristalina	196

3.6.3 Propiedades magnéticas	198
3.6.4 Conclusiones	204
1.6 Parte experimental	205
<i>Referencias</i>	207
Conclusiones	213
Anexo I	220

Lista de abreviaturas

Cp ^{iPr5}	Penta-iso-propylcyclopentadienyl
ox	Oxalato
NBu ₄ ⁺	Tetrabutilamonio
PPh ₄ ⁺	Tetrafenilfosfonio
Pc	Ftalocianina
pyz	Pirazina
pym	Pirimidina
pyd	Pyridazina
pyzCOOH	Ácido 2-pirazincarboxílico
dmf	N,N'-dimetilformamida
bipym	Bipirimidina
Him	Imidazol
Htz	1,2,4-triazol
Htraz	Tetrazol
ⁱ PrOH	Isopropanol
tren	tris(2-aminoetil)amina
pyim	Piridilimidazol
3,5-H ₂ pyc	Ácido 3,5-piridindicarboxílico
diaz	Diazinas
dmsO	dimetilsulfóxido
bipy	2,2'-bipirimidina
fen	1,10-enantrolina
dpk	2,2'-dipiridilcetona

Introducción

Desde sus inicios el Magnetismo Molecular ha convocado a científicos provenientes de áreas muy diversas, entre las que destacan la química orgánica y la inorgánica, la física del estado sólido y aplicada, la ciencia de materiales, la física teórica y computacional, trascendiendo así el magnetismo molecular su propio campo de investigación en magnetoquímica para incluir otros dominios de la física y la biología.

Es posible que la convergencia de todas estas disciplinas, con el aporte complementario de las diferentes técnicas de estudio que ellas aportan, junto a su visión y forma de entender los sistemas, expliquen el significativo progreso que ha logrado el área.

Tres décadas de investigación y esfuerzos se han enfocado en la optimización de las propiedades magnéticas de sistemas de origen molecular, tales como imanes moleculares (MMs, Molecule-based Magnets), en los cuales se presentan interacciones magnéticas extendidas en tres o dos dimensiones, moléculas imán (SMMs, Single-Molecule Magnets) cuyas propiedades magnéticas son intrínsecas a las moléculas aisladas, y cadenas imán (SCMs, Single-Chain Magnets) con fuertes interacciones ferro o ferrimagnéticas en una dimensión. El continuo y progresivo estudio de diferentes compuestos ha permitido la obtención de sistemas cuyo desempeño supera al de sus predecesores, así como el desarrollo, perfeccionamiento y aplicación de estrategias de trabajo bien definidas.

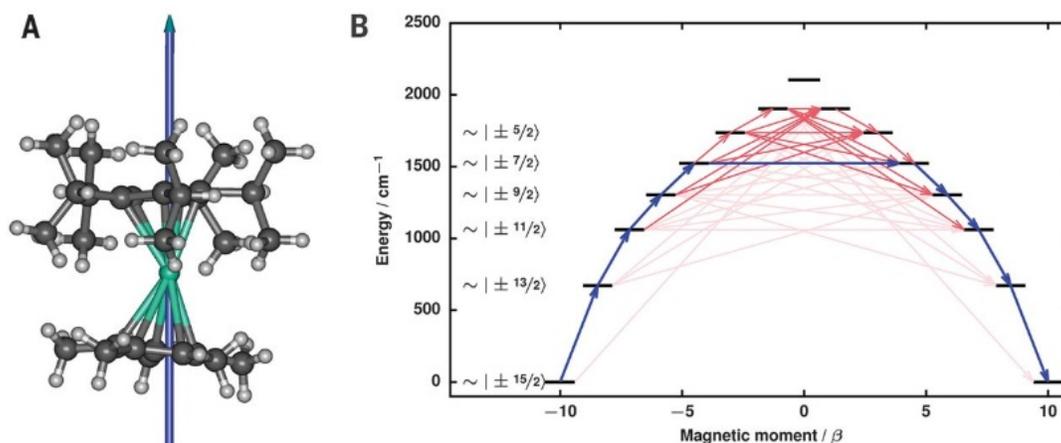


Figura 1: (a) El eje magnético principal del doblete de Kramer del estado fundamental. (b) Mecanismo de relajación para $[(\eta\text{-Cp}^{\text{iPr5}}\text{Dy}(\eta\text{-Cp}^*)][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$. Las flechas azules muestran la ruta de relajación más probable y las flechas rojas muestran las transiciones entre estados con elementos de matriz menos probables, pero no despreciables; un sombreado más oscuro indica una mayor probabilidad.

Dichas estrategias se han basado en un principio fundamental: la optimización de los parámetros del Hamiltoniano de espín mediante el diseño químico de los sistemas. Y es siguiendo este enfoque que se han logrado significativos avances en el área.

Sólo un ejemplo de esto es la reciente observación de histéresis magnética a 80 K en la molécula imán de fórmula $[(\eta\text{-Cp}^{\text{iPr5}})\text{Dy}(\eta\text{-Cp}^*)][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (Cp^{iPr5} = penta-isopropylcyclopentadienyl, Cp^* = pentamethylcyclopentadienyl); ver Figura 1.^[1] Esta temperatura de relajación no solo es mayor a la temperatura del nitrógeno líquido, sino que además es casi 40 veces superior a la del arquetípico SMM, conocido como $[\text{Mn}_{12}]$ -acetato, reportado al comienzo de la década de 1990.^[2]

Asimismo, en los últimos años se han logrado importantes avances en el desarrollo de sistemas moleculares con potenciales aplicaciones como bits cuánticos, o qubits (unidades mínimas de información cuántica). Así, aunque los sistemas físicos basados en defectos paramagnéticos en sólidos inorgánicos han sido los primeros en ser aplicados, los sistemas moleculares han demostrado ser intrínsecamente competitivos. Basta con mencionar el compuesto que en 2015 reportaron J. M. Zadrozny, D. E. Freedman y sus colaboradores, un trisquelato aniónico basado en vanadio (IV) que responde a la fórmula $[\text{V}(\text{C}_8\text{S}_8)_3]^{2-}$ (ver Figura 2). Este compuesto presenta un tiempo de fase de memoria casi constante de 0,7 ms en el rango de temperaturas de 10 a 60 K. Además, este trabajo demuestra que es necesaria la remoción del factor de espín nuclear del medio para que estos sistemas moleculares alcancen su mejor desempeño.^[3]

No podemos pasar por alto el hecho de que nos encontramos en medio de lo que se ha dado a llamar “la segunda revolución cuántica”. Las habilidades adquiridas y que hoy permiten manipular la materia a una escala nanométrica, en la cual las propiedades

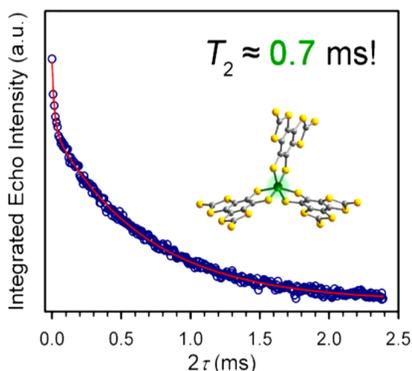


Figura 2: estructura molecular (insertada en el recuadro) y curva de EPR pulsado en CS_2 a 10K para el compuesto de fórmula $[\text{P}(\text{Ph})_4]_2[\text{V}(\text{C}_8\text{S}_8)_3]$.

cuánticas son efectivamente preservadas, hacen posible pensar en nuevas tecnologías, tales como la computación cuántica, el uso de sensores cuánticos, la óptica cuántica, la criptografía cuántica, etcétera. Es decir, esta segunda revolución, no es otra cosa que el traspaso al terreno de lo práctico de los conceptos básicos generales desarrollados por la física durante la que fuera “la primera revolución cuántica”. En definitiva, la primera revolución cuántica ha alcanzado ahora un mayor nivel de complejidad.^[4-7]

Sin embargo, más allá del afán de otorgar títulos pomposos a los espacios todavía en blanco en la línea del tiempo, mientras por un lado existe la continua necesidad de miniaturización de los dispositivos electrónicos, por el otro aún resta camino por recorrer hacia la comprensión y control de varios aspectos del comportamiento de los sistemas magnéticos moleculares, entre ellos fenómenos tan fundamentales como pueden ser los mecanismos de relajación de compuestos relativamente sencillos. Asimismo, como se desarrollará en las siguientes secciones, existen diferentes tipos de sistemas magnéticos, algunos de los cuales apenas han sido explorados. Incluso existen compuestos de potencial interés, reportados hace décadas, de los que no se encuentran a día de hoy estudios magnéticos completos publicados en la literatura.

Magnetismo de sistemas moleculares extendidos y moléculas discretas

El magnetismo molecular puede dividirse en dos áreas de trabajo: el magnetismo enfocado en sistemas moleculares extendidos, con el objetivo de obtener imanes moleculares (MMs) y, por otra parte, el estudio de moléculas magnéticas discretas, algunas de las cuales se pueden comportar como moléculas imán (SMMs).

La investigación dedicada a los sistemas magnéticos discretos se centra en el estudio del espín total de las moléculas y sus posibles estados electrónicos, canje magnético y anisotropía.^[8-15] Asimismo estudia la transición de espín y tautomería de valencia^[16-19] en pequeños complejos oligonucleares o polinucleares, tanto en solución como en estado sólido.

En particular, el hallazgo de complejos mono o polinucleares discretos (0D), aislados magnéticamente y que se comportan como SMMs, que presentan histéresis, relajación lenta y efecto túnel cuántico de la magnetización, concentran especial interés para los científicos del área.^[7,20-22] Los requisitos básicos que debe cumplir una molécula o ión

complejo para presentar este tipo de comportamiento son: alto espín del estado fundamental y un pronunciado desdoblamiento a campo cero de signo negativo.

Por su parte, el magnetismo de sistemas moleculares con interacciones extendidas trabaja en el diseño y la síntesis de nuevos polímeros de coordinación magnéticos a partir de precursores moleculares discretos. Aquí se incluyen los polímeros magnéticos moleculares (MMs) y de transición de espín, los cuales presentan fenómenos de histéresis. Este fenómeno puede deberse tanto a un orden magnético de largo alcance - como a una transición de espín cooperativa a una temperatura crítica (T_c).^[7-9] Originalmente, la principal limitación inherente al diseño y la preparación de polímeros magnéticos moleculares radicaría en el hecho de que el orden magnético, a $T_c > 0$ K, solo se había observado en redes tridimensionales (3D) de centros metálicos paramagnéticos que interactúan entre sí, y ocasionalmente sistemas bidimensionales (2D) con un tipo único de anisotropía magnética xy . El vínculo entre el comportamiento magnético y la dimensionalidad estructural quedó atrás con el hallazgo de polímeros de coordinación monodimensionales (1D) que se comportan como imanes con histéresis y relajación lenta de la magnetización.^[23] Estos materiales magnéticos de baja dimensión, conocidos como SCMs, son sistemas ferri- o ferromagnéticos con anisotropía en la dirección z , magnéticamente aislados entre sí.

Tanto los imanes basados en sistemas discretos así como los polímeros magnéticos y de transición de espín pueden imitar las propiedades magnéticas exhibidas por los imanes inorgánicos convencionales (aleaciones y óxidos de metales), incorporando propiedades adicionales (ópticas, electrónicas, conductividad, sensores o adsorbentes).^[19, 24-25] Estas propiedades podrían dar lugar a nuevos fenómenos magnéticos resultantes de la sinergia entre ellas, como armónicos magnéticos de segunda generación, dicroísmo magnetoquiral o multiferroicidad, y eventualmente podría modificarse aún más mediante la aplicación de estímulos como temperatura, presión o luz.^[26] Todas estas posibilidades que brinda el magnetismo molecular están siendo exploradas actualmente por varios grupos de investigación con el fin de obtener nuevas clases de materiales magnéticos multifuncionales basados en moléculas.^[27] Imanes porosos,^[28, 29] imanes quirales y luminiscentes,^[30-32] imanes de óptica no lineal^[33] o conductores magnéticos protónicos y electrónicos por un lado,^[34] e imanes termoconmutables, piezoeléctricos, fotográficos o químicos^[35-40] y polímeros que presenten tautomería de valencia^[41-46] por otra parte,

constituyen ejemplos ilustrativos de sistemas reportados con potenciales aplicaciones en nanociencia y nanotecnología. No obstante, es indispensable la estabilización de estos materiales magnéticos multifuncionales en soportes tales como films, nanopartículas y nanocristales, ya que, naturalmente es necesario integrar estos sistemas en dispositivos para explotar adecuadamente sus potenciales aplicaciones.^[47-50]

Asimismo, despiertan un gran interés en este sentido el estudio de las propiedades dependientes del espín, tales como canje y anisotropía magnética,^[51-54] tautomería y transición de espín^[55,56] en complejos discretos aplicados a dispositivos. Los compuestos mono- o polinucleares que se comportan como imanes a consecuencia de un fenómeno de relajación lenta de la magnetización pueden presentar histéresis magnética y efecto túnel de la magnetización.^[57-62] Uno de los principales fundamentos para las grandes expectativas que se depositan sobre este tipo de sistemas es la posibilidad que ofrecen de ser depositados sobre diferentes soportes de manera ordenada al tiempo que se preservan sus propiedades.^[63-65] Así, los objetivos que se plantea el área no son sólo la obtención de compuestos para su uso como agentes de contraste en sistemas de enfriamiento magnético o resonancia magnética, sino también como componentes de circuitos en espintrónica y computación cuántica.^[66-69]

Moléculas imán (SMMs)

Como se comenta más arriba, el fenómeno de relajación lenta de la magnetización fue observado por primera vez a comienzo de los años noventa. Por entonces, se vio por primera vez que complejos discretos de determinados metales de transición podían ser magnetizados sin la necesidad de una interacción magnética de largo alcance. Dicho fenómeno se observó en un compuesto de coordinación basado en iones Mn^{III} y Mn^{IV} unidos entre sí a puente oxo y acetato. El compuesto responde a la fórmula $[Mn_{12}O_{12}(O_2C_2H_3)_{16}(H_2O)_4]$ (ver Figura 3),^[2] por lo que este y la gran familia de derivados que se desarrollaría posteriormente han sido nombrados genéricamente como $[Mn_{12}]$.

La molécula presenta una simetría tetragonal, con dos iones Mn^{III} y un Mn^{IV} cristalográficamente independientes, ambos con una geometría de coordinación octaédrica. Los dos iones de manganeso diferentes se pueden reconocer con facilidad en la estructura debido a las distancias de enlace y, especialmente, al marcado efecto Jahn-Teller característico de los iones Mn^{III} .

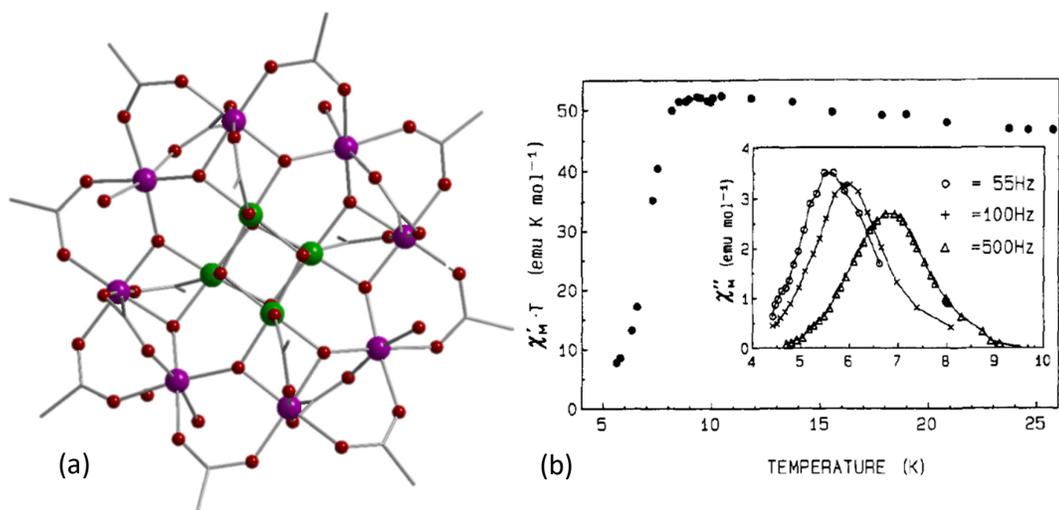


Figura 3. (a) estructura molecular del $[Mn_{12}]$. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos para una mejor visualización. Código de color: violeta, Mn^{III} ; verde, Mn^{IV} ; rojo O; gris, C. (b) gráfico de $\chi_M T$ vs T obtenido para una muestra microcristalina del complejo. En el recuadro interior se representa la componente imaginaria (χ''_M) de la susceptibilidad ac a tres frecuencias diferentes.

Mediante el uso de técnicas como EPR y medidas de magnetización y susceptibilidad ac se comprobó la existencia de un alto valor de espín del estado fundamental (S) en la molécula. En la Figura 3 se muestra la curva de $\chi_M T$ vs T medida sobre una muestra microcristalina del complejo, y en el recuadro interior se reporta la dependencia térmica de la componente imaginaria de la susceptibilidad a tres frecuencias. El análisis simultáneo de estos resultados indica la existencia de un $S = 10$ para el estado fundamental y un comportamiento magnético típico de los sistemas superparamagnéticos.^[2]

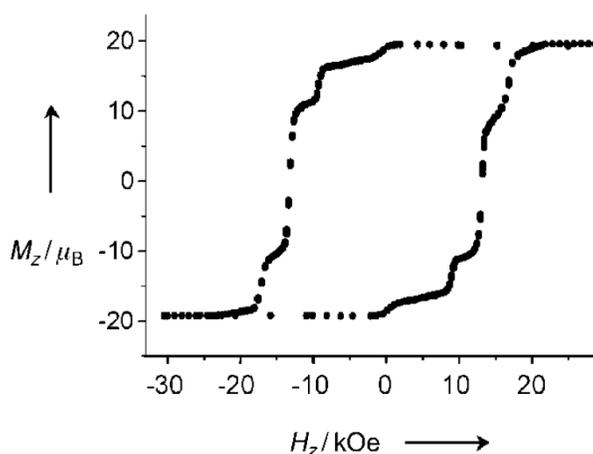


Figura 4. Histéresis magnética observada en un monocristal de $[Mn_{12}]$ aplicando un campo paralelo al eje tetragonal y a una temperatura de 2.1 K.

Asimismo, cuando se llevó a cabo un estudio de la curva de magnetización del complejo se reveló la existencia de histéresis magnética (ver Figura 4). Teniendo en cuenta que se trata de un sistema molecular aislado, este fenómeno da cuenta de la existencia de relajación lenta de la magnetización de origen puramente molecular.

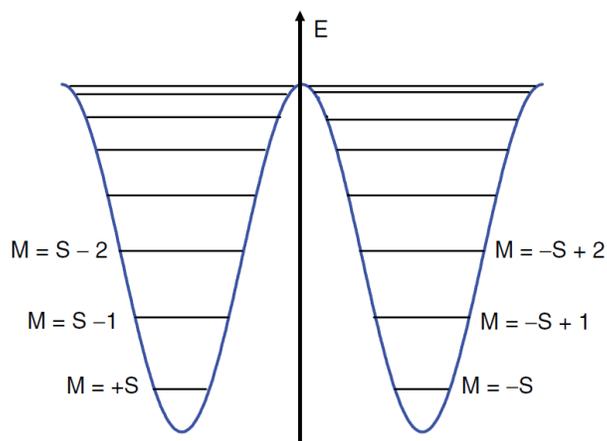


Figura 5. Distribución de doble campana de los niveles de energía M del estado fundamental S , $-S \leq M \leq +S$. Los niveles más bajos en energía son $M = \pm S$, y el más alto es $M = 0$.

En un sistema molecular, el fenómeno de histéresis magnética puede ser observado cuando el tiempo de relajación de la magnetización es mayor que el tiempo de oscilación del campo aplicado. Los saltos observados en la curva de histéresis del $[Mn_{12}]$ responden a la existencia del efecto de túnel cuántico de la magnetización^[70] (Figura 4) que corresponden a los campos en los que los pares de niveles de energía se vuelven degenerados. En aquellos campos donde se observa una evolución lenta de la magnetización, los diferentes niveles de energía pierden la degeneración de manera que el efecto túnel se anula, razón por la cual se observan mayores tiempos de relajación.

De hecho, los SMMs se caracterizan por presentar fenómenos de relajación magnética activada térmicamente. En un modelo aproximado, a bajas temperaturas el sistema puede ser considerado como un espín total S con un estado fundamental con un desdoblamiento a campo cero que sigue el modelo de doble campana de distribución como se ejemplifica en la Figura 5.

Si se aplica un campo magnético paralelo al eje z , los estados de un signo se estabilizan en energía, mientras que los del signo opuesto se desestabilizan. Una vez el campo externo es retirado, el sistema vuelve a la situación de equilibrio inicial siguiendo la correspondiente serie de estados de energía cuantizados.

Este tipo de relajación seguiría generalmente la ley de Arrhenius con una energía de activación U_{eff} , denominada generalmente como barrera de energía del sistema. Más adelante en este apartado se tratarán estos conceptos al detalle.

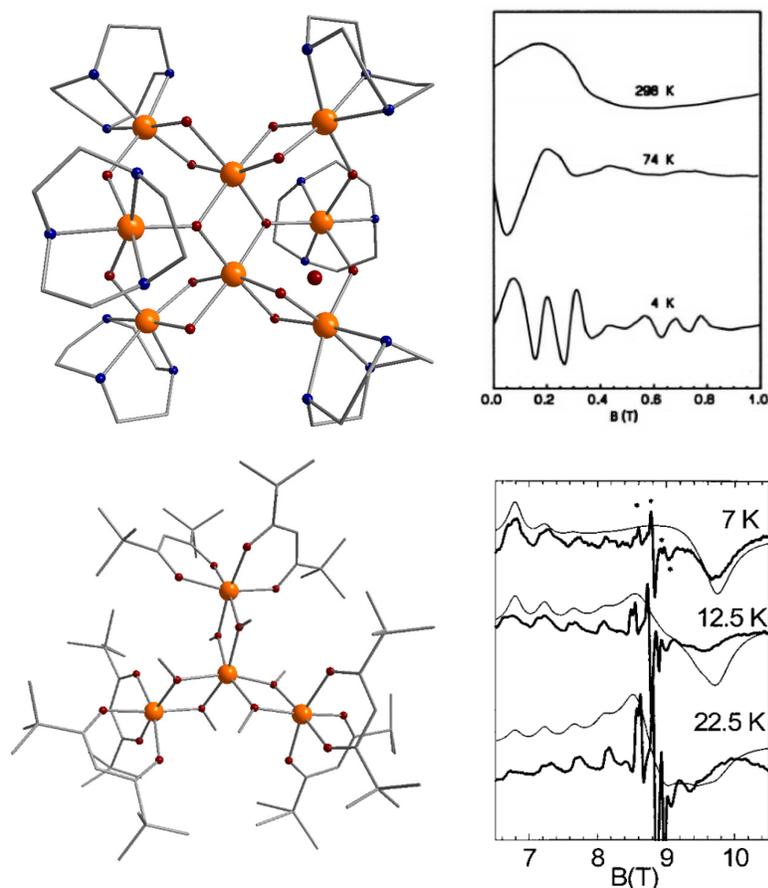


Figura 6. Izquierda (arriba) estructura molecular de $[\text{Fe}_8]$. Derecha (arriba) espectro HF-EPR a tres temperaturas diferentes para una muestra microcristalina de $[\text{Fe}_8]$. Izquierda (abajo) estructura molecular $[\text{Fe}_4]$. Derecha (abajo) Espectro HF-EPR a 245 GHz y tres diferentes temperaturas para una muestra microcristalina de $[\text{Fe}_4]$ (en negrita) y el correspondiente espectro simulado para $S = 5$. En todos los casos los átomos de hidrógeno se omiten para mayor visualización. Código de colores: anaranjado, Fe(III); rojo O; azul N; gris, C.

Rápidamente, una vez descrito el fenómeno de relajación lenta de la magnetización en sistemas moleculares como los $[\text{Mn}_{12}]$, se comenzaron a estudiar otros sistemas basados en Mn^{III} , tales como los $[\text{Mn}_{10}]$,^[71] $[\text{Mn}_6]$,^[72] o $[\text{Mn}_4]$,^[73,74] y también sistemas que ya incluirían otros iones metálicos 3d, como los $[\text{Fe}_8]$,^[75] $[\text{Fe}_4]$,^[76] $[\text{V}_4]$ ^[77,78], $[\text{CrM}_6]$ ^[79] y $[\text{Ni}_{12}]$ ^[80]. A modo de ejemplo, en la Figura 6 se muestran las estructuras moleculares y los correspondientes espectros de HF-EPR de los sistemas $[\text{Fe}_8]$ y $[\text{Fe}_4]$.

Ya desde la caracterización de los primeros sistemas, ha sido importante encontrar una correlación entre los fenómenos observados y la estructura molecular de los compuestos. Los factores que determinan las propiedades magnéticas de un sistema, el espín S total de la molécula, así como su anisotropía magnética, se ven en mayor o menor medida afectados por los posibles cambios en los ángulos y simetría que puedan presentar los diferentes compuestos. Así, por ejemplo, se determinó para los $[\text{Fe}_8]$ y $[\text{Fe}_4]$ que un cambio de los ángulos de torsión era clave para que los compuestos pasen de no comportarse como SMMs a mostrar la existencia del fenómeno.

Una década después del descubrimiento del fenómeno de SMM se comenzaron a estudiar sistemas magnéticos moleculares que contenían metales $4d$. De esta manera, a principio de los dos mil se reportaban los primeros SMMs conteniendo este tipo de iones metálicos.^[80] La anisotropía magnética que los iones $4d$ y $5d$ aportan a los sistemas es considerablemente mayor a la observada en las especies de iones $3d$. Esto se debe fundamentalmente a la proporcionalidad que existe entre la anisotropía magnética y la constante de acoplamiento espín-orbita (λ), que sigue el orden $3d < 4d \ll 5d$.

Desde el punto de vista del magnetismo molecular, (Mo^{III}) ,^[81] (Ru^{III}) ,^[82] (Re^{IV}) ,^[83] y (Os^{V}) ^[84] son los iones metálicos $4d$ y $5d$ más estudiados. Entre ellos, el Re^{IV} es posiblemente uno de los más estudiados debido a su alta anisotropía magnética y valor de espín del estado fundamental $S = 3/2$. Sin embargo, la mayoría de los SMMs reportados hasta el momento utilizando este ion metálico son únicamente especies heteronucleares. Es decir, no se basan exclusivamente en renio. Un ejemplo de este tipo de compuestos se representa en la Figura 7. La estructura que se muestra en la figura corresponde al anión $[\text{Ni}\{\text{ReCl}_4(\text{ox})\}_3]^{4-}$, el primer imán molecular basado en Re^{IV} .^[85]

En el contexto de ese trabajo se obtuvieron además las especies tetranucleares análogas conteniendo Fe^{II} , Co^{II} y Cu^{II} . No obstante, solo la especie basada en Ni^{II} presentó comportamiento de imán molecular. Una posible explicación para estas observaciones, desarrollada por Martínez-Lillo en su trabajo de tesis doctoral, subyace en la relación magnetoestructural encontrada en sistemas de simetría D_{3d} como los previamente comentados $[\text{Fe}_4]$. En el caso de estos compuestos se encontró que los ángulos diedros entre los planos principales de los ligandos son críticos para la observación o no de un fenómeno de imán molecular. De acuerdo con los estudios realizados sobre sistemas de

la familia de los $[\text{Fe}_4]$, este ángulo es cercano a 42° . Así, en el caso de los sistemas de Martínez-Lillo, únicamente el sistema basado en níquel cumple con este requerimiento.

En la curva de $\chi_M T$ vs T se observa que existen interacciones ferromagnéticas intramoleculares, ya que los valores de $\chi_M T$ crecen a medida que la muestra es enfriada. El leve descenso de los valores a muy bajas temperaturas puede ser asignado al efecto del desdoblamiento a campo cero producido fundamentalmente por los iones Re^{IV} .

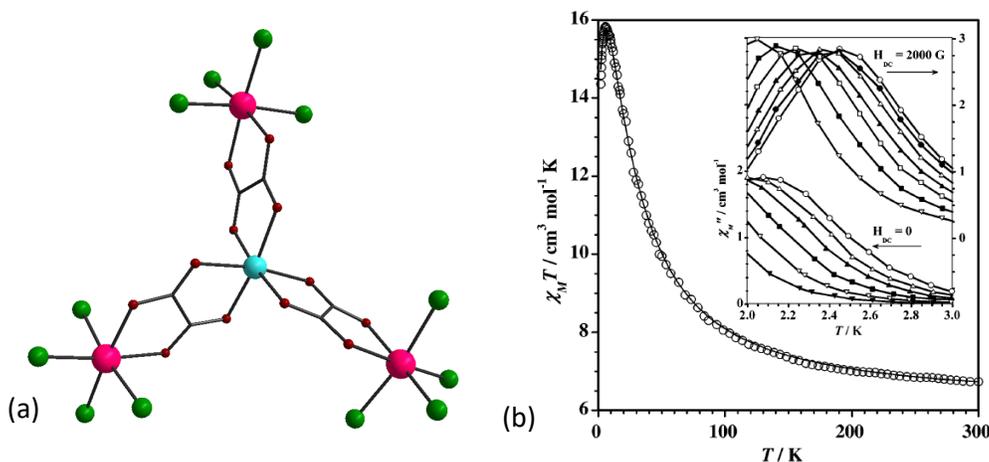


Figura 7. Izquierda: representación del anión $[\text{Ni}\{\text{ReCl}_4(\text{ox})\}_3]^{4-}$. Código de colores: turquesa, Ni^{II} ; rosado, Re^{IV} ; verde, Cl; rojo O; gris, C. Derecha: curva de $\chi_M T$ vs T obtenido para una muestra microcristalina de la sal de tetrabutilamonio del complejo. En el interior se representa la componente imaginaria de la susceptibilidad magnética $ac(\chi''_M)$ medida a diferentes frecuencias en presencia y ausencia de un campo externo dc.

Asimismo, la muestra del compuesto presenta señales fuera de fase, tal como se espera para un imán molecular, donde la posición de los máximos en χ''_M varía en función de la frecuencia. Es remarcable que aún en ausencia de un campo magnético dc externo, el sistema presenta señales fuera de fase (Figura 7).

Moléculas imán mononucleares (SIMs)

Las moléculas imán mononucleares (SIMs, Single-Ion Magnets) son un subgrupo de SMMs basados en un único centro metálico, confinado en un complejo que puede ser bien cargada positivamente o negativamente, que además se encuentra magnéticamente aislada en el empaquetamiento cristalino por medio de los correspondientes contraiones.

Los lantánidos, dados sus altos valores de espín y anisotropía magnética intrínseca, han constituido la piedra fundamental del desarrollo de las primeras familias de SIMs. Durante las últimas décadas se han reportado una gran cantidad de estos complejos basados en lantánidos.^[86-90] El primer ejemplo fue reportado en 2003 por N. Ishikawa et

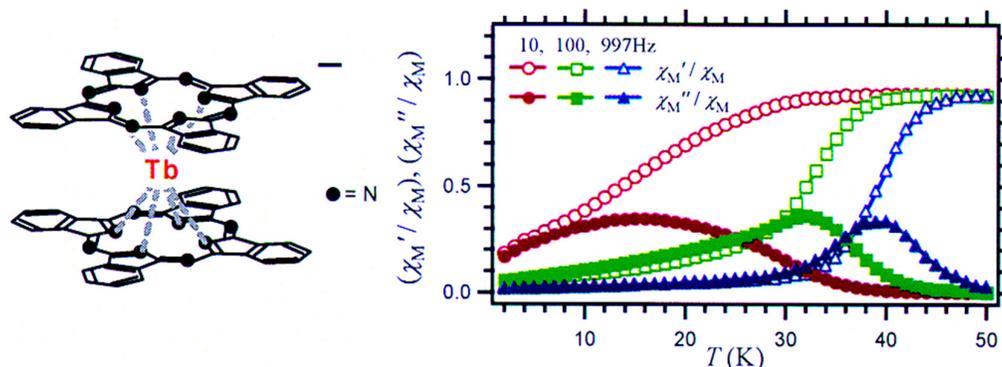


Figura 8. Izquierda: estructura molecular del compuesto $(n\text{-Bu}_4\text{N})[\text{TbPc}_2]$. Derecha: curvas de χ_M' y χ_M'' vs T a tres frecuencias diferentes para una muestra microcristalina del complejo.

al.^[91] Este compuesto responde a la fórmula $(n\text{-Bu}_4\text{N})[\text{TbPc}_2]$ (Pc = phthalocyanine) y presenta una barrera de energía de 331 K, considerablemente superior a la observada hasta entonces en los SMMs más representativos como los $[\text{Mn}_{12}]$ y $[\text{Mn}_6]$. En la Figura 8 se representan las curvas de χ_M' y χ_M'' vs T para el compuesto mencionado junto a la representación esquemática de su estructura molecular. Durante la siguiente década se siguió trabajando en la mejora de estos SIMs hasta alcanzar valores de barrera de energía como los descritos al comienzo para el compuesto $[(\eta\text{-Cp}^{\text{iPr}_5})\text{Dy}(\eta\text{-Cp}^*)][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ representado en la Figura 1.

Sorprendentemente, pasaron casi diez años desde la publicación del primer SIM hasta que se reportara el primer SIM basado en un ion metálico 3d. Freedman, una investigadora del grupo de Long, publicó en 2010 el primer SIM basado en un ion metálico de la primera serie de transición. La molécula consiste en una unidad aniónica de Fe^{II} en un entorno de coordinación de pirámide trigonal donde el ligando utilizado es la tripirroltetramina. En este caso el valor de U_{eff} para el compuesto es similar al observado para los $[\text{Mn}_{12}]$, en torno a 60 K. Este trabajo abrió la puerta para el desarrollo de nuevos SIM basados en iones 3d, fundamentalmente (Mn^{III}) ,^[92] (Fe^{II}) ,^[93] y (Ni^{II}) ,^[94] que finalmente se extendería a elementos de la tercera serie de transición.

Si bien no abundan los ejemplos de SIMs basados en iones metálicos 5d, el Re^{IV} es una vez más un ion central en el desarrollo y el entendimiento de las propiedades magnéticas de

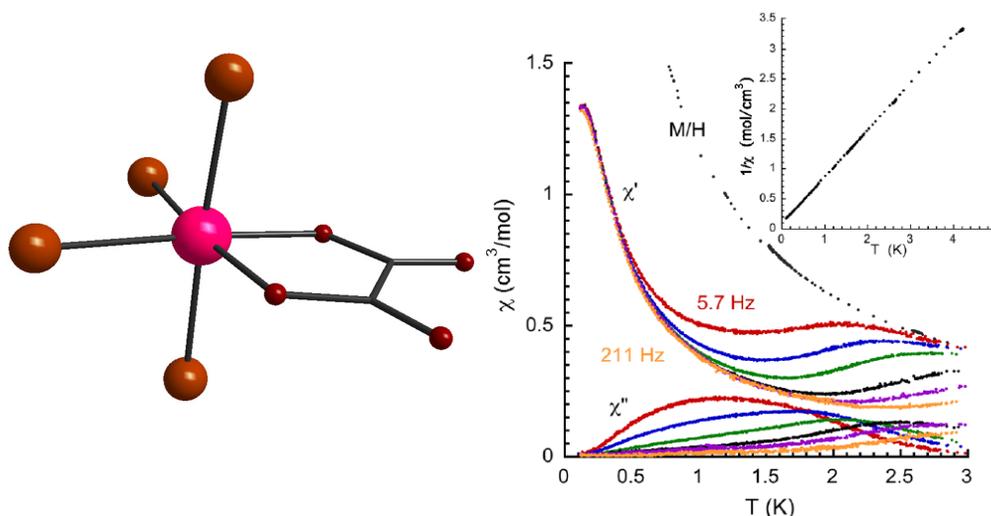


Figure 9. Izquierda: representación del anión $[\text{ReBr}_4(\text{ox})]^{4-}$. Código de colores: rosado, Re^{IV} ; marrón, Br; rojo O; gris, C. (b) Curvas de χ_M' , χ_M'' vs T obtenidas para una muestra microcristalina del complejo. En el recuadro se representa la curva de (χ^{-1}) vs T.

este tipo de compuestos. Los primeros SIMs basado en renio fueron reportados por Martínez – Lillo en 2013 (ver Figura 9). Los ya entonces conocidos $(\text{NBu}_4)_2[\text{ReX}_4(\text{ox})]$ ($\text{X} = \text{Br}$ y Cl),^[95,96] presentan una rápida relajación de la magnetización debido al efecto túnel en ausencia de un campo dc externo. Este efecto desaparece al aplicar un campo dc, de manera que se observa relajación lenta de la magnetización. De esta manera, se estimó una barrera de energía del entorno de 14 K para cada uno de los compuestos. Sin embargo, el salto de energía entre el estado fundamental de las moléculas y el primer estado excitado se calculó que se encuentra entre 160 y 190 K, es decir, alrededor de un orden mayor que la barrera de energía determinada a partir de los datos experimentales. A consecuencia de estas observaciones, se postuló la existencia de estados vibracionales relacionados a las distorsiones moleculares, los cuales serían responsables de los valores de D resultantes. Un año más tarde, en 2014, Pedersen et al. reportan un estudio que demuestra que $(\text{PPh}_4)_2[\text{ReF}_6]$ presenta también comportamiento de SIM.^[97]

En este contexto, es importante reconocer que los SIMs como familia de complejos garantizan varias ventajas importantes en el desarrollo de sistemas magnéticos moleculares. En primer lugar, la presencia de un único centro metálico como portador de espín en la molécula elimina la posibilidad de una orientación inapropiada de los ejes del sistema, de manera que las magnitudes de espín total y anisotropía de la molécula no se ven disminuidas. En segundo lugar, se elimina la posibilidad de interacciones magnéticas intramoleculares, que podrían conducir a la cancelación del fenómeno de SIM. Asimismo,

desde el punto de vista experimental y teórico, los SIMs son los modelos más sencillos para el estudio y el entendimiento de los fenómenos de relajación lenta y efecto túnel de la magnetización.

En los últimos años se han reportado nuevos SIMs basados en iones $5d$ como Re^{IV} e Ir^{IV} en diferentes empaquetamientos cristalinos con resultados interesantes. [98-101] No obstante, siguen siendo relativamente escasos los sistemas de este tipo y no se han realizado grandes avances en lo que refiere a la sistematización y el estudio periódico de los resultados.

Conceptos básicos de Magnetismo Molecular y ecuaciones fundamentales

Frecuentemente los compuestos de coordinación presentan electrones desapareados en su estado fundamental. Estos electrones presentan un momento angular, y, al poseer una carga eléctrica dada, se genera a su vez un momento magnético. En presencia de un campo magnético externo, los momentos magnéticos tienden a alinearse en la dirección del campo aplicado. Cuando se observa este fenómeno se dice que la muestra está magnetizada. La magnetización, M , es la magnitud que mide el valor del momento magnético total de la muestra en la dirección del campo. Esta magnitud se incrementa a medida que aumenta el valor del campo aplicado, H . De esta manera, se define la susceptibilidad magnética χ como:

$$\chi = \frac{\delta M}{\delta H} \quad (1)$$

Más allá de esto, la susceptibilidad magnética también depende de la cantidad de muestra. Así, se puede definir χ en función de una determinada masa ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) o cantidad molar ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$). Como químicos, adoptaremos esta última definición. En el caso más general, χ debe ser considerada como un tensor de segundo orden. Sin embargo, mientras la muestra pueda ser considerada isotrópica, χ se transforma en una magnitud escalar. Además, cuando el campo externo aplicado es lo suficientemente pequeño, la magnetización molar evoluciona linealmente respecto al campo H . Así, χ se vuelve independiente de H y la ecuación (1) puede expresarse como (2).

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (2)$$

No obstante, la magnetización de una muestra no es ilimitada. Una vez todos los momentos magnéticos individuales se han alineado con el campo, se alcanza un valor

máximo. Llegados a este punto, al aumentar H, M permanece constante, y se dice que la muestra ha alcanzado el valor de saturación de la magnetización.

Asimismo, la susceptibilidad magnética es un parámetro que también depende de la temperatura. El efecto térmico es opuesto al efecto de orden del campo magnético, lo cual implica que M, y consecuentemente χ disminuyen a medida que aumenta la temperatura. De la competencia entre el campo aplicado y la temperatura, surge una cierta magnetización en la muestra. Así, cuanto menor sea la temperatura, más fácilmente se alcanzará el valor de saturación de la magnetización.

$$M = - \frac{\delta E}{\delta H} \quad (3)$$

Se puede decir que la magnetización es un proceso espontáneo en presencia de un campo magnético externo ya que se produce un descenso en la energía del sistema. La relación que vincula estas magnitudes es la expresada en la ecuación (3).

Como se deduce de esta expresión, las sustancias paramagnéticas, para las cuales la magnetización es positiva, mostrarán un descenso en su energía al aumentar el campo magnético aplicado. Por esta razón, cuando el campo no es homogéneo, las sustancias tenderán a desplazarse hacia la zona de mayor campo. La situación opuesta tiene lugar cuando se trabaja con muestras diamagnéticas.

De acuerdo con los principios de la mecánica cuántica, para una molécula con E_n ($n = 1, 2, \dots$) niveles de energía, en presencia de un campo magnético H, se puede definir una magnetización microscópica μ_n (4).

$$\mu = - \frac{\delta E_n}{\delta H} \quad (4)$$

De acuerdo con esto, en una muestra macroscópica la magnetización va a estar dada por la contribución de cada uno de los siguientes niveles de distribución de Maxwell-Boltzmann (5), donde N es el número de Avogadro, k la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta.

$$M = N \frac{\sum_n \left(- \frac{\delta E_n}{\delta H} \right) \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right)}{\sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right)} \quad (5)$$

Como resultado, χ debe ser determinada aplicando esta deducción a la ecuación (1). Además, si se considera $H \ll kT$, la deducción puede ser hecha a través de la expresión

(2). Esta aproximación es razonable si se tiene en cuenta que en general H es considerablemente menor a T . Mediante esta última estimación, la susceptibilidad magnética puede ser estimada a través de lo que se conoce como ecuación de van Vleck, donde $E_n^{(1)}$ y $E_n^{(2)}$ son los coeficientes de Zeeman de primer y segundo orden.

$$\chi = N \frac{\sum_n \left(\frac{E_n^{(1)2}}{kT} - 2E_n^{(2)} \right) \exp\left(-\frac{E_n^{(0)}}{kT}\right)}{\sum_n \exp\left(-\frac{E_n^{(0)}}{kT}\right)} \quad (6)$$

A modo de ejemplo se resuelve aquí la ecuación para el ejemplo más simple. Así, cuando la contribución orbital al momento magnético es $L_{\text{eff}} = 0$, no existe posibilidad de que ocurra un acoplamiento espín - órbita de primer orden y el término fundamental se representa mediante un único nivel. Otra consideración razonable es asumir que los términos excitados son lo suficientemente altos en energía como para despreciar la posibilidad de un acoplamiento espín órbita de segundo orden. Así, el momento de espín angular S es la única contribución al momento magnético a ser considerada. Esto es lo que se conoce como situación de espín solo. Cuando $H = 0$, los $2S+1$ microestados permanecen degenerados. Sin embargo, cuando se aplica un campo externo, las $2S+1$ funciones pierden la degeneración dando lugar a diferentes niveles de energía. Esta interacción se conoce como efecto Zeeman, descrito por el Hamiltoniano (7)

$$H_{ZE} = \beta g S \cdot H \quad (7)$$

En esta ecuación, g representa el factor giromagnético (2.0023 para el electrón libre) y β el magnetón de Bohr. Así, mediante la expresión 8, se pueden deducir las energías relativas de los diferentes $S+1$ microestados. En este caso M_s se encuentra comprendido entre los valores $+S$ y $-S$ y el campo es aplicado en la dirección del eje z .

$$E_n = M_s \beta g \cdot H \quad (8)$$

Teniendo en cuenta que el coeficiente Zeeman de segundo orden sería despreciable en este caso, al aplicar aquí la ecuación de van Vleck se obtiene la expresión (9).

$$\chi = (Ng^2\beta^2/3kT)S(S+1) \quad (9)$$

Como se puede deducir, esta expresión conduce a la segunda ley de Curie. Aquí la susceptibilidad molar es proporcional a una constante C , que depende de la multiplicidad del término fundamental, e inversamente proporcional a la temperatura ($\chi = C/T$).

Cuando el sistema sigue la ley de Curie, la curva del producto χT vs T es una línea horizontal con un valor de χT constante e igual a C .

Esta expresión general es sólo válida cuando $H \ll T$, y no considera el acoplamiento espín órbita de segundo orden, el cual es un fenómeno observado frecuentemente en metales de transición. Si consideramos un complejo con una simetría octaédrica O_h estricta, las interacciones de las funciones de onda del estado fundamental con las pertenecientes a estados excitados introducen un porcentaje no despreciable de momento angular al estado fundamental. Asimismo, si el sistema es menos simétrico, los microestados del estado fundamental dejan de estar degenerados, dando lugar a la formación de lo que se conoce como dobletes de Kramer. Este fenómeno es también observado con frecuencia y se conoce como desdoblamiento a campo cero (ZFS). Los sistemas serán entonces, en este caso, anisotrópicos. Sin embargo, como las medidas son llevadas a cabo sobre muestras policristalinas es difícil determinar las componentes de g y χ . Por esta razón se suelen informar valores promedio.

Hasta aquí hemos considerado que los portadores de espín no interactúan entre sí. Sin embargo, los compuestos en estado sólido muy pocas veces pueden ser considerados magnéticamente aislados. Desde el punto de vista del magnetismo molecular, este problema puede ser modelado mediante la aproximación del campo molecular a través del Hamiltoniano de interacción (10).

$$H_{\text{inter}} = -zJ\langle S_z \rangle S_z \quad (10)$$

En esta expresión, z corresponde al número de portadores de espín vecinos en el empaquetamiento cristalino, y J es el parámetro de interacción entre los portadores de espín. J puede tomar tanto valores positivos como negativos. En el primer caso se dice que la interacción es ferromagnética, de manera que los espines se alinean paralelos entre sí. Por su parte, cuando J es negativo, los espines se acoplan antiparalelamente y decimos que la interacción es antiferromagnética.

Teniendo en cuenta las perturbaciones de Zeeman, en esta nueva situación el Hamiltoniano puede ser reescrito según la expresión (11). Aquí se sigue considerando que el campo H es aplicado en la dirección del eje z y que g es una magnitud isotrópica.

$$H = g\beta S_z H - zJ\langle S_z \rangle S_z \quad (11)$$

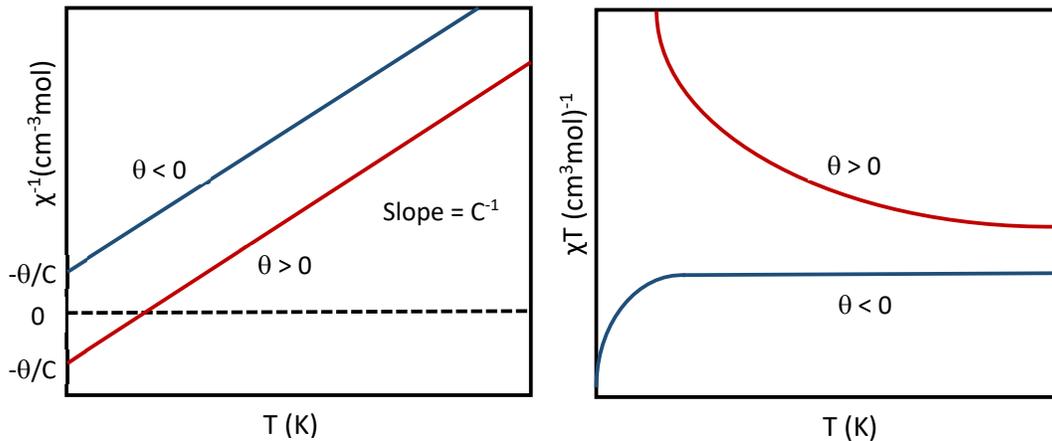
Así, cuando se aplica esta aproximación del campo molecular a la ecuación de van Vleck (6), se observa que la susceptibilidad corresponde a (12):

$$\chi = \frac{Ng^2b^2S(S+1)}{3kT - zJS(S+1)} = \frac{C}{T - \theta} \quad (12)$$

Esta expresión es conocida como la ley de Curie-Weiss, donde C corresponde a la constante de Curie y θ es la constante de Weiss o temperatura de Weiss.

$$\theta = \frac{zJS(S+1)}{3k} \quad (13)$$

Por lo tanto, la curva $\chi^{-1} = f(T)$ de un sistema que cumple la ley de Curie-Weiss será una recta de pendiente C^{-1} . La intersección con el eje de las abscisas (T) corresponderá tanto en signo como en valor al parámetro θ del sistema, como se muestra en el Esquema 1.



Esquema 1. Izquierda: Curva de χ^{-1} vs T para un Sistema que cumple la ley de Curie-Weiss. Derecha: Esquema genérico de la curva de χT vs T para un sistema que cumple la ley de Curie-Weiss.

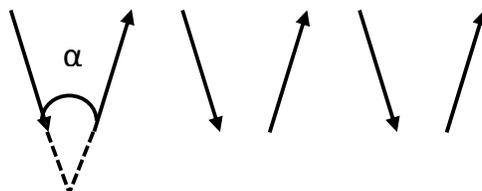
Para este modelo, un valor positivo de θ indica interacciones intermoleculares ferromagnéticas, mientras que un valor negativo indica interacciones antiferromagnéticas. En el primer caso la ley de Curie-Weiss está claramente limitada a valores de temperaturas superiores a la temperatura de Weiss. Si las propiedades magnéticas son representadas gráficamente como $\chi_M T$ vs T, un valor positivo de θ implica un crecimiento de la curva por encima del valor de C, mientras que si θ es negativo los valores de $\chi_M T$ decrecen, como se muestra en el Esquema 1.

Como se ha dicho antes, en un sistema paramagnético cada espín se orienta independientemente de los espines vecinos, mientras que, al bajar la temperatura, las interacciones intermoleculares se vuelven relevantes. Es así como se espera que todo sistema paramagnético presente orden magnético a cierta temperatura. Esta temperatura se conoce como temperatura crítica (T_c), y es característica para cada compuesto en unas condiciones dadas. Como regla general, se puede decir que cuanto más fuertes sean las interacciones, mayor será el valor de T_c . Asimismo, la intensidad de estas interacciones magnéticas viene dada por su naturaleza intrínseca. En el caso de los sólidos moleculares, donde las interacciones son generalmente del tipo de van der Waals, los valores de T_c son considerablemente pequeños, mientras que los valores crecen cuando las interacciones se dan por enlace de hidrógeno, y T_c puede alcanzar valores de temperatura ambiente si las interacciones se dan a través de enlace químico.

Para que se establezca un orden magnético es necesario que, además de una interacción entre los momentos magnéticos, exista una correlación (ξ) a larga distancia. Esta magnitud tiende a infinito cuando se alcanza T_c y es una medida de la cantidad de orden del sistema.

Los sistemas ferromagnéticos se caracterizan por interacciones que conducen a un ordenamiento paralelo de todos los espines, en la misma dirección y sentido. En este caso, aparece una magnetización espontánea M_s a la temperatura crítica. M_s puede ser considerada la medida del orden del sistema por debajo de T_c . Así, M_s aumenta a medida que disminuye la temperatura, cuando $T < T_c$. Este crecimiento es continuo y tiende a alcanzar la magnetización de saturación. Por el contrario, cuando $T > T_c$ se cumple la ley de Curie-Weiss y lo que se observa experimentalmente es un crecimiento de χ y χT hasta alcanzar T_c .

Para los sistemas antiferromagnéticos, a la temperatura crítica ξ tiende a infinito, pero como los espines se ordenan antiparalelamente, no hay una magnetización remanente.



Esquema 2. Representación de los momentos magnéticos en un arreglo antiferromagnético que presenta un fenómeno de espín *canting*.

Sin embargo, existen sistemas antiferromagnéticos con características especiales, donde los espines no se encuentran completamente antiparalelos y conservan un cierto ángulo como se representa en el esquema 2.

Así, se genera una pequeña magnetización espontánea, observándose un fenómeno de tipo ferromagnético débil. Cuando esto sucede, se observa un salto abrupto en las curvas de χ vs T y χT vs T. Este fenómeno es conocido como *spin canting*. De la misma manera puede ocurrir que este ángulo se forme entre espines alineados paralelamente, dando lugar a lo que se conoce como *canting* ferromagnético.

En este sentido, puede describirse el sistema considerando que presenta un momento magnético por debajo de la temperatura crítica y que, cuando se aplica un campo magnético pequeño, aparece una magnetización M_w debido al orden generado por el *spin canting*. Si se continúa aumentando el campo aplicado, la magnetización del sistema aumentará gradualmente hasta alcanzar M_s , valor que corresponde al de todos los espines alineados en la misma dirección.

Es así que el ángulo α puede ser estimado según la ecuación 14:

$$\text{Sen } (\alpha) = M_w/M_s \quad (14)$$

Normalmente, el ángulo α en este tipo de sistemas que presentan un leve ferromagnetismo suele ser cercano a un grado, aunque se han encontrado ejemplos donde este ángulo es cercano a 10.

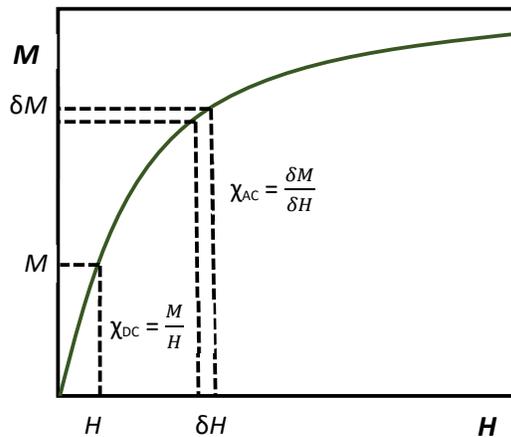
Hoy en día se conocen dos mecanismos por los cuales se puede dar un fenómeno de *spin canting*. El primero requiere de la existencia de dos sitios no equivalentes en la red cristalina de los portadores de espín. Así, para cada uno de estos centros, la concomitante distorsión de la simetría, junto con el acoplamiento espín-órbita, conducen a un cambio en la dirección de las anisotropías magnéticas. Como consecuencia, los momentos magnéticos de los centros metálicos ubicados en estos sitios no equivalentes se ordenan en diferentes direcciones. El segundo mecanismo considera las interacciones de súper-intercambio entre dos centros magnéticos, y el acoplamiento espín órbita. Así, los estados fundamental y excitado interactúan, teniendo lugar un desdoblamiento. Este mecanismo es conocido frecuentemente como interacción asimétrica. Esta interacción, como consecuencia de la estabilización energética, introduce un cierto ángulo de canting entre los espines.

Susceptibilidad ac (*alternating current*): una herramienta para la determinación de tiempos de relajación.

Hemos definido hasta aquí los conceptos y ecuaciones básicas para el Magnetismo Molecular. Asimismo, se han descrito más arriba los parámetros más relevantes que definen a sistemas como los SMMs y SIMs. A continuación, describiremos en profundidad posibles métodos para el cálculo de tiempos de relajación (τ) y barreras de energía (U_{eff}).

En general, la cantidad básica estudiada por las técnicas experimentales de medidas magnéticas macroscópicas es el momento magnético de las muestras, representado por la letra μ . Este es una medida del campo magnético generado por los portadores de espín presentes en la muestra. Otra medida que conlleva gran interés para el análisis de las propiedades magnéticas de las muestras es χ . Como se ha detallado más arriba, esta puede ser determinada a través de las medidas de magnetización mediante la ecuación 2. Por este método se determina lo que denominaremos susceptibilidad estática χ_{est} , ya que estas medidas se llevan a cabo aplicando un campo magnético estático producido por una corriente continua (dc). Por esta razón este tipo de medidas se denominan medidas dc, y la susceptibilidad magnética así determinada, χ_{dc} , equivalente a χ_{est} .

Otro tipo de medidas se llevan a cabo empleando una corriente alterna (ac). Esta técnica mide el cambio en el momento magnético, $\delta\mu$. Como resultado de estas medidas se obtiene información acerca de la pendiente de la curva de magnetización descrita por la ecuación (1). En este nuevo escenario, χ es denominada χ_{ac} . Estas son las principales



Esquema 3. Representación de la curva de M vs H . Se demuestra en superposición cómo se determinan χ_{DC} y χ_{AC} .

diferencias entre las medidas ac y dc, que de hecho mide la magnitud de μ , como se muestra en el esquema 3.

Como se puede ver, en las áreas en la curva de M vs H donde la magnetización es lineal respecto al campo magnético, ambas susceptibilidades, χ_{dc} y χ_{ac} son iguales, mientras que alcanzada la saturación χ_{dc} es cero.

Una gran ventaja de las medidas de ac es que pueden ser llevadas a cabo tanto en presencia como en ausencia de un campo H_{dc} . Asimismo, es posible modular la frecuencia de la corriente alterna. Este tipo de medidas es fundamental para la determinación de los tiempos de relajación de los momentos magnéticos.

Durante los experimentos de medidas ac, el campo magnético ac, H_{ac} , varía con respecto al tiempo según la ecuación 15, o su expresión equivalente (16), siendo $\omega = 2\pi f$, f la frecuencia en Hertz, t el tiempo y h la amplitud del campo, usualmente del orden de los Gauss ($H_{ac} \ll H_{dc}$). La magnetización resultante al aplicar este campo se expresa en la ecuación (17).

$$H_{ac} = h \cos(\omega t) \quad (15)$$

$$H_{ac} = h \exp(i\omega t) \quad (16)$$

$$M_{ac} = \mu \cos(\omega t - \theta) \quad (17)$$

La ecuación (17) puede reescribirse como (18), donde χ' es la componente real o en fase de la susceptibilidad y χ'' es la componente imaginaria o fuera de fase. También son llamadas componente dispersiva y absorptiva de la susceptibilidad.

$$M_{ac} = \chi' \cos(\omega t) + \chi'' \sin(\omega t) \quad (18)$$

$$\chi' = \frac{\mu \cos(\theta)}{h} = \chi_{ac} \cos(\theta) \quad (19)$$

$$\chi'' = \frac{\mu \sin(\theta)}{h} = \chi_{ac} \sin(\theta) \quad (20)$$

A su vez, estas ecuaciones se relacionan entre sí a través de las expresiones (21) y (22):

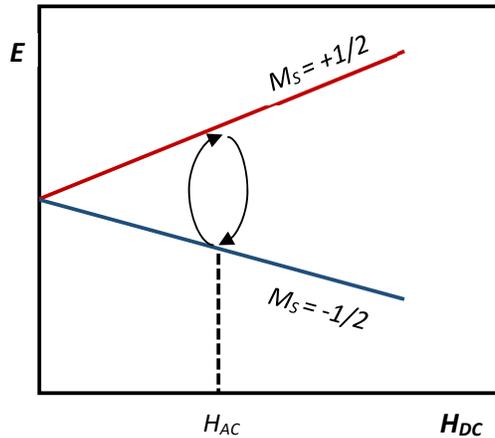
$$\chi_{AC} = \sqrt{\chi'^2 + \chi''^2} \quad (21)$$

$$\theta = \arctang(\chi'/\chi'') \quad (22)$$

Así, la susceptibilidad ac está dada por la combinación de ambos componentes (23).

$$\chi_{AC} = \chi' + i\chi'' \quad (23)$$

Se dice que la susceptibilidad fuera de fase, χ'' , es una medida de la energía absorbida por el sistema en estudio bajo un campo aplicado H_{ac} . De existir cualquier tipo de proceso de relajación en el sistema, con un tiempo mayor al tiempo de medida, el momento magnético de la muestra no puede seguir instantáneamente la variación del campo ac, lo cual permite la observación de un valor de θ distinto de cero. Esto significa que ocurre una pérdida de fase de la magnetización, (17), respecto al campo H_{ac} , (15), y como consecuencia χ'' es distinta de cero (el campo magnético y la magnetización no se encuentran en fase).



Esquema 4. Relajación del espín en presencia de un campo magnético externo.

En el Esquema 4 se intenta ejemplificar la relajación del espín en presencia de un campo magnético externo, H_{dc} , sobre el cual se aplica a su vez un campo H_{ac} , tal que $H_{ac} \ll H_{dc}$. Se consideran aquí N iones paramagnéticos en el estado $M_s = -1/2$ (con momentos paralelos al campo H) o $M_s = +1/2$ (momentos antiparalelos a H). La presencia del campo ac implica que el campo magnético entorno a los iones cambia a lo largo del tiempo, simulando las transiciones entre los dos estados. Como consecuencia los N iones paramagnéticos se estarán redistribuyendo entre los dos estados de energía siguiendo una distribución de Boltzmann a una temperatura dada. Necesariamente, esta redistribución requiere un tiempo τ .

Teniendo en cuenta la relación entre el tiempo de relajación y el tiempo de medida, se pueden describir tres diferentes situaciones.

En una primera situación, la variación del campo H_{ac} , se da un tiempo mayor al tiempo de relajación de la muestra ($\omega \ll \tau^{-1}$). En este caso, la magnetización es siempre un equilibrio para todo tiempo de medida. En otras palabras, los momentos magnéticos siempre se encuentran paralelos al campo oscilante, alcanzando así la muestra su mínimo de energía. En estas condiciones, se dice que la susceptibilidad ac es isotérmica, $\chi_{ac} = \chi_T$. Algunos autores la llaman χ_0 , ya que su valor corresponde al de la susceptibilidad cuando la frecuencia tiende a cero.

Otra posible situación es que la variación del campo H_{ac} sea mucho más rápida que el tiempo de relajación de la muestra ($\omega \gg \tau^{-1}$). En este caso, el equilibrio de la magnetización que se comentaba anteriormente no puede ser alcanzado, es decir, la muestra no puede alcanzar el mínimo de energía. De esta manera, el sistema está efectivamente aislado de su entorno (los momentos magnéticos están bloqueados y no pueden orientarse con el H_{ac}). Se dice que la susceptibilidad en estas condiciones es adiabática, $\chi_{ac} = \chi_S$. Este valor de susceptibilidad corresponde al que se obtendría cuando la frecuencia tiende a infinito. En general, una reducción de la redistribución de posibilidades de alcanzar el equilibrio implica una menor capacidad del sistema magnético para seguir la demanda del campo magnético externo y como consecuencia, $\chi_S \ll \chi_T$.

Por último, cuando el tiempo de relajación del sistema y de oscilación del campo son aproximadamente del mismo orden, $\omega \simeq \tau^{-1}$, y asumimos que todos los centros magnéticos presentan igual tiempo de relajación, la susceptibilidad ac compleja puede expresarse según (24).

$$\chi_{AC}(\omega) = \chi_S + \frac{\chi_T - \chi_S}{1 + i\omega\tau} \quad (24)$$

De hecho, este es el caso que comprende las observaciones habitualmente realizadas en compuestos superparamagnéticos con un único tiempo de relajación. Para estos compuestos χ_{ac} está dada por (24), así como χ' y χ'' en estas condiciones corresponden a (25) y (26) respectivamente. Un modelo análogo fue usado por Debye para materiales dieléctricos. [102]

$$\chi'(\omega) = \chi_S + \frac{\chi_T - \chi_S}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (25)$$

$$\chi''(\omega) = \frac{(\chi_T - \chi_S)\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (26)$$

De (26) se puede deducir que la representación de χ'' en función de la frecuencia presenta un máximo en $\omega = \tau^{-1}$, como se observa en la Figura 10. En esta imagen se puede ver que el máximo en las ordenadas es $\frac{\chi_T - \chi_S}{2}$, de manera que, para frecuencias menores o mayores al máximo, los valores de χ'' se cancelan. A la derecha de esta misma figura, se muestra el gráfico de tres χ'' con tres tiempos de relajación diferentes a una temperatura dada. Allí se puede observar que, cuanto más decrece el tiempo de relajación mayor es la frecuencia requerida para observar el máximo.

Desde este tipo de representación de los valores de χ'' obtenidos a varias frecuencias y a temperatura constante, se puede obtener el tiempo de relajación del sistema a la temperatura dada a partir de los valores de frecuencia correspondientes a los máximos $\tau(T) = \frac{1}{2\pi f_{max}}$. Asimismo, el τ puede ser determinado con mayor precisión mediante un ajuste de los datos de χ'' y f a la ecuación (26) y determinando las correspondientes variables $\Delta\chi = \chi_T - \chi_S$ and τ .

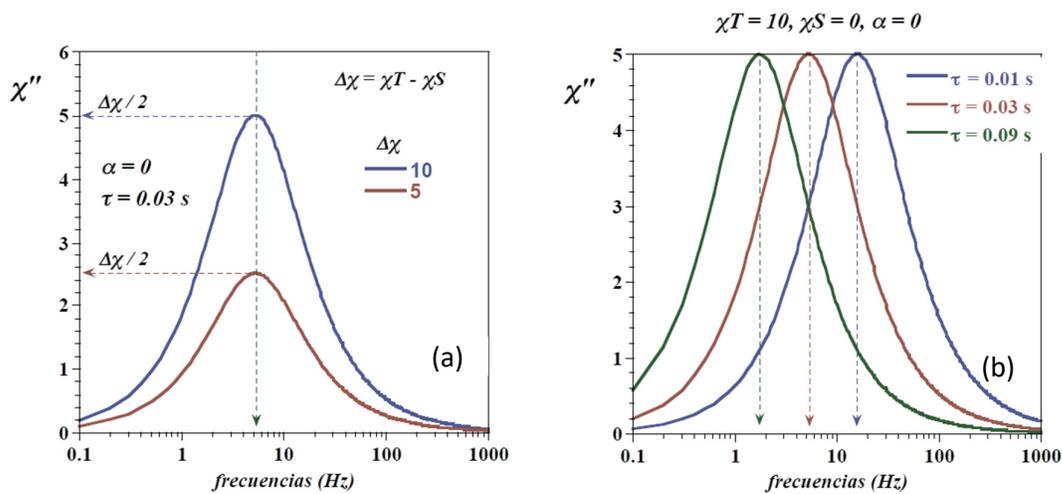


Figura 10. Izquierda: representación de χ'' vs Hz y la existencia de máximo en $\omega = \tau^{-1}$. Representación de χ'' vs Hz para diferentes tiempos de relajación.

También se puede determinar el tiempo de relajación a partir de los datos de χ' . En la ecuación (25) se puede ver que cuando la frecuencia tiende a infinito χ' tiende a χ_S , mientras que cuando la frecuencia tiende a cero, χ' tiende a χ_T (ver Figura 11). La curva de $\chi' = f(\log f)$ presenta una inflexión en el punto donde $\omega = \tau^{-1}$, el cual también corresponde al máximo en χ'' , como se puede ver a la derecha en la Figura 11. Las ecuaciones (25) y (26) son extremadamente útiles para la determinación exacta de los valores de tiempo de relajación a una temperatura dada. No obstante, suele ser más

conveniente utilizar (26), ya que esta involucra la determinación de solo dos variables, ($\Delta\chi$ y τ) mientras que χ' (25) presenta tres (χ_T , χ_S y τ).

Es interesante a su vez remarcar que, si se mantiene la frecuencia constante y se varía la temperatura, el tiempo de relajación de la muestra aumenta a medida que la temperatura descende, observándose para χ'' el máximo en $\omega = \tau^{-1}$ comentado anteriormente. En los casos en que χ_T y χ_S son constantes, los tiempos de relajación obtenidos coinciden con los

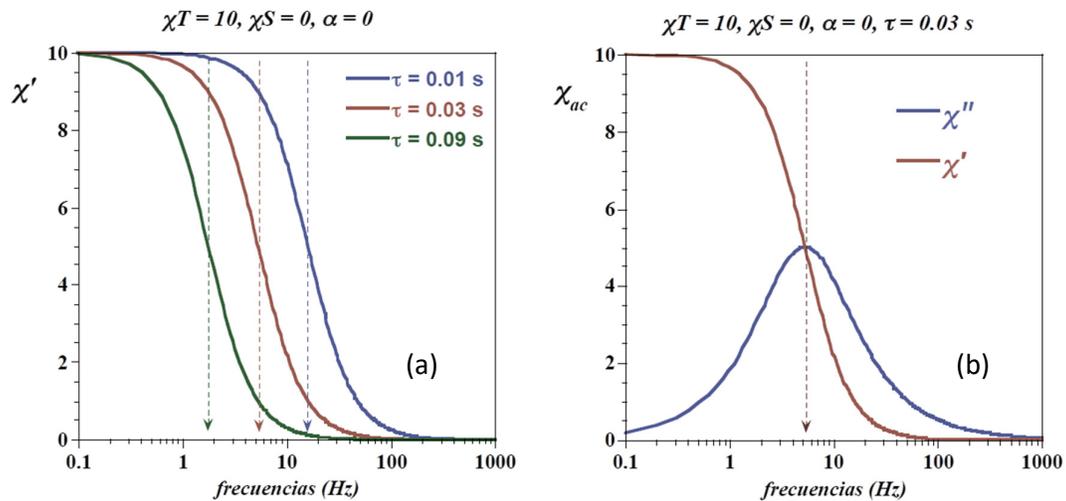


Figura 11. Izquierda: representación de $\chi' = f(\log f)$ para diferentes tiempos de relajación. Derecha: representación superpuesta de $\chi' = f(\log f)$ y χ'' vs f .

determinados por la ecuación (26).

De esta manera, se cuenta con dos tipos de experimentos para la determinación de tiempos de relajación. Se puede tanto variar la temperatura a una frecuencia constante, como mantener constante la temperatura y realizar medidas a diferentes frecuencias. Esta última opción, aunque es menos precisa, es más rápida por lo cual es la más utilizada. Pese a ello, para utilizar correctamente esta metodología, se debe verificar que χ_T y χ_S permanezcan constantes con la temperatura. Generalmente, el rango de temperaturas en el que se llevan a cabo las medidas de susceptibilidad ac es una zona donde la susceptibilidad dc está saturada. Por lo tanto, χ_T ($\approx \chi_{DC}$) varía muy poco con la temperatura y χ_S es muy pequeña, por lo que se consideran ambos parámetros constantes.

Más allá de estas consideraciones, se debe ser cuidadoso con su utilización, existen casos en los que χ_T y χ_S varían de manera inesperada, dando lugar a errores en la determinación de los tiempos de relajación.

Llegados a este punto, es importante remarcar que todo lo discutido hasta aquí se basa en la asunción de que existe un único tiempo de relajación para todos los centros magnéticos del sistema. Esto implica una única e idéntica barrera de potencial, U , para todos los portadores de espín. Bajo estas condiciones, los tiempos de relajación varían con la temperatura de acuerdo a la ley de Arrhenius, según las ecuaciones (27) y (28).

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U}{kT}\right) \quad (27)$$

Si en esta ecuación se sustituye τ por $\frac{1}{2\pi f}$ y τ_0 por $\frac{1}{2\pi f_0}$ se puede escribir la ecuación de Arrhenius en función de la frecuencia según (28).

$$f = f_0 \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \quad (28)$$

A partir de los tiempos de relajación obtenidos para diferentes temperaturas, utilizando cualquiera de las ecuaciones anteriores se puede determinar la barrera de energía, U , del sistema, así como el término preexponencial τ_0 . Estos dos parámetros son los que se considera normalmente para la caracterización de sistemas que presentan relajación lenta de la magnetización. Su determinación se suele llevar a cabo mediante la representación gráfica del logaritmo de τ en función del inverso de la temperatura, como se puede ver en las ecuaciones 29 y 30, derivadas de 27 (Figura 12).

$$\ln\tau = \ln\tau_0 + (U/k)\frac{1}{T} \quad (29)$$

$$\text{Log}\tau = \text{log}\tau_0 + (0,4343U/k)\frac{1}{T} \quad (30)$$

Esta representación suele tener la forma de una recta de pendiente U/k y ordenada en el origen $\ln\tau_0$.

En los Equipos de Interfaz de Superconducción Cuántica (SQUID, por sus siglas en inglés), como los que se encuentran disponibles en el ICMol de la Universidad de Valencia, se puede llevar a cabo un amplio barrido de frecuencias, las cuales pueden ser a su vez complementadas en los equipos de medidas de propiedades físicas (PPMS). Así, las medidas pueden ser llevadas a cabo en un rango de frecuencias de 0.1 a 10000 Hz. De esta manera los puntos experimentales en la Figura 12 ejemplifican intervalos de temperatura en los que se observan los máximos para diferentes sistemas en χ'' , 1.9 – 3.8 K (para $U = 25 \text{ cm}^{-1}$), 3.8 – 7.5 K (para $U = 50 \text{ cm}^{-1}$) y 7.5 – 15 K (para $U = 100 \text{ cm}^{-1}$), en un rango de frecuencias de 0.1 a 1000 Hz. Como se puede ver, se requieren energías de

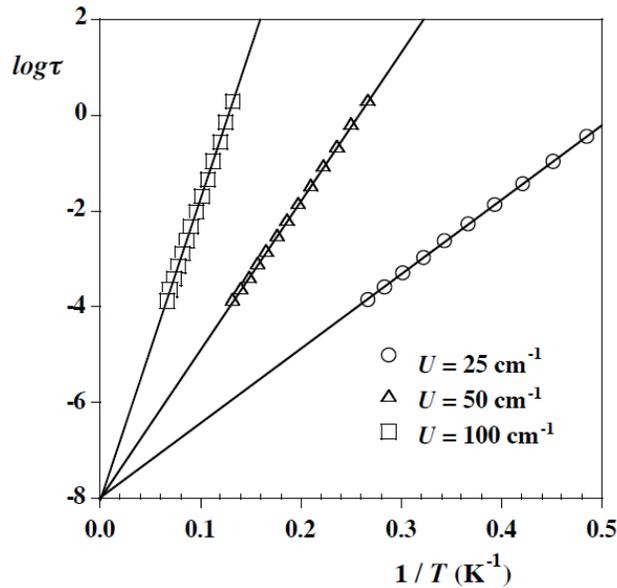
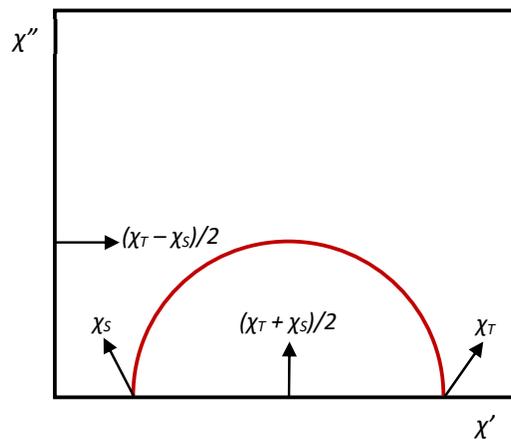


Figura 12. Curva de $1/T$ vs $\log \tau$ para diferentes sistemas con el mismo τ y diferente U .

activación elevadas para aumentar la temperatura de bloqueo. A modo de ejemplo, para que se observen señales ac en el rango de frecuencia que manejamos habitualmente, para un sistema con $\tau_0=10^{-8}$ s se requiere una energía $U = 2000\text{cm}^{-1}$.

Un punto interesante en este sentido es que cuando se representan los valores de χ'' en función de χ' se obtiene un semicírculo. De las ecuaciones (25) y (26), se puede obtener (31). Esta expresión corresponde a la ecuación algebraica del círculo, como se indica en (32), donde (a,b) es el punto donde se localiza el centro del círculo y r es el radio.

$$\left[\chi' - \left(\frac{\chi_T + \chi_S}{2} \right) \right]^2 + [\chi'']^2 = \left(\frac{\chi_T - \chi_S}{2} \right)^2 \quad (31)$$



Esquema 5. Diagrama de Argand. Esquema de la curva de χ'' vs χ' . Se representan también los puntos característicos deducible de (31) y (32).

$$(x - a)^2 + (y - b)^2 = r^2 \quad (32)$$

Cuando se compara término a término las ecuaciones (31) y (32), se puede notar fácilmente que (31) representa, para valores positivos de χ' y χ'' , un semicírculo de radio igual a $\frac{\chi_T - \chi_S}{2}$, y centro en χ' localizado en la posición $a = \frac{\chi_T + \chi_S}{2}$ y $b = 0$ (Esquema 5). Aquí, el tiempo de relajación puede determinarse a partir del máximo $\chi'' = \frac{\chi_T - \chi_S}{2}$. Este tipo de representación gráfica suele denominarse diagrama de Argand y es considerablemente útil, ya que, cuando se obtiene un semicírculo perfecto puede afirmarse que se tiene un único tiempo de relajación en el sistema, y por tanto una única barrera de energía. Es interesante llevar a cabo este tipo de experimentos a varias temperaturas, de manera de asegurarse de que el tiempo de relajación, χ_T y χ_S permanecen relativamente constantes. Sólo en estas condiciones el diagrama de Argand es útil para determinar los parámetros experimentales con precisión.

Circunstancialmente puede ser interesante representar χ''/ω vs χ' . Como se muestra en la ecuación (33), deducida también a partir de (25) y (26), esta representación da como resultado una recta de pendiente τ y ordenada en el origen $\tau\chi_S$. Cualquier desviación de la curva indica la existencia de una nueva dinámica de relajación, como ocurre en el caso representado en la Figura 13.

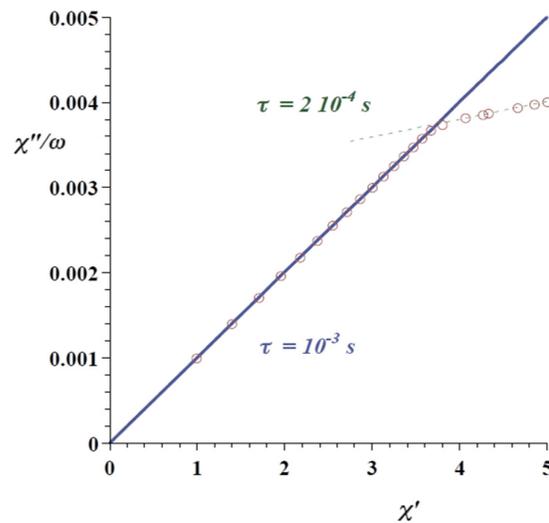


Figura 13. Curva de χ'' vs χ' . Los datos experimentales se representan como círculos en rojo. En azul se representa el ajuste para el τ observado en primera instancia, y en verde el ajuste para el segundo tiempo de relajación observado.

$$\frac{\chi''(\omega)}{\omega} = \tau\{\chi'(\omega) - \chi_S\} \quad (33)$$

Es habitual encontrar desviaciones respecto al semicírculo ideal. En general esto se debe a la existencia de varios tiempos de relajación, con una cierta distribución estadística dentro de la muestra. Cuando esto ocurre, se observa un aplanamiento de los semicírculos, y los términos pre-exponenciales τ_0 estimados pueden ser excesivamente pequeños, menores a 10^{-13} s, lo cual carece de sentido físico, ya que este es el tiempo requerido para la reorientación del espín electrónico.

K. S. Cole y R. H. Cole modelaron la denominada susceptibilidad dinámica χ_{CC} (susceptibilidad Cole-Cole) a una dada temperatura,^[103] con una distribución de tiempos de relajación simétrica en una escala de tiempo logarítmica. EL formalismo de Cole-Cole introduce un nuevo parámetro α , tal que $0 < \alpha < 1$, el cual determina la amplitud de los tiempos de relajación, $G(\ln\tau)$, entono a un tiempo medio de relajación, según las ecuaciones (34) y (35), lo que representan una generalización del modelo de Debye.

$$\chi_{CC} = \chi_S + \frac{\chi_T - \chi_S}{1 + (i\omega\tau_m)^{1-\alpha}} \quad (34)$$

$$G(\ln\tau) = \frac{1}{2\pi} \left[\frac{\text{sen}(\alpha\tau)}{\cosh(1-\alpha)\ln\left(\frac{\tau}{\tau_m}\right) - \cos(\alpha\tau)} \right] \quad (35)$$

$$\chi'(\omega) = \chi_S + \frac{(\chi_T - \chi_S)[1 + (\omega\tau)^{1-\alpha}\text{sen}\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)]}{1 + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)} + 2(\omega\tau)^{1-\alpha}\text{sen}\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)} \quad (36)$$

$$\chi''(\omega) = \frac{(\chi_T - \chi_S)(\omega\tau)^{1-\alpha}\text{cos}\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)}{1 + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)} + 2(\omega\tau)^{1-\alpha}\text{sen}\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)} \quad (37)$$

Así, las ecuaciones (25) y (26), donde se definen χ' y χ'' respectivamente, pueden expresarse según (36) y (37), con la introducción del parámetro α .

De estas ecuaciones se pueden predecir el máximo en χ'' (38) y el parámetro α que se obtiene de dicho máximo (39)

$$\chi''_{\max} = \frac{1}{2} (\chi_T - \chi_S) \tan \left[\frac{(1-\alpha)\pi}{4} \right] \quad (38)$$

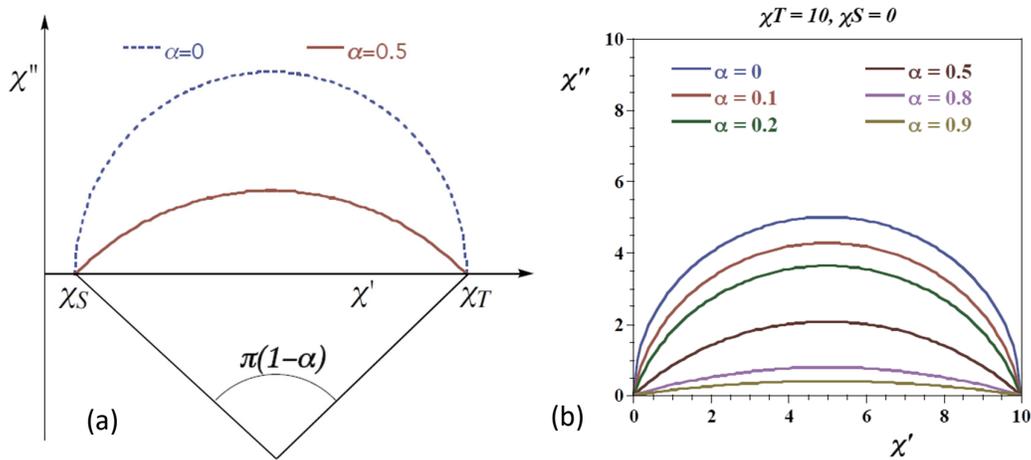


Figura 14. Izquierda: diagrama de Argand para dos valores de α y la visualización de los ángulos de la arcotangente formada por el arco para los valores de α más altos. Derecha: Curva $\chi'' = f(\chi')$ para diferentes valores de α .

$$\alpha = 1 - \frac{1}{4} \arctan \left[\frac{2\chi''_{max}}{\chi'_T - \chi'_S} \right] \quad (39)$$

De las ecuaciones (36) y (37) se puede deducir la expresión (40). Esta es la ecuación de Argand, $\chi'' = f(\chi')$, para los casos donde existen varias barreras de potencial. Esta ecuación da un semicírculo cuando $\alpha = 0$, es decir, cuando existe un único tiempo de relajación. Cuando este parámetro aumenta, también lo hace el radio del semicírculo, de manera que el ángulo entre el eje de χ' y las tangentes en χ'_T y χ'_S son $\pm(1-\alpha)\pi/2$. Así, el arco formado se define por el ángulo $(1-\alpha)\pi$, como se indica en la Figura 14. Un aumento en el valor de α indica una gran distribución de tiempos de relajación. Cuando la distribución de tiempos de relajación es muy grande, α tiende a 1.

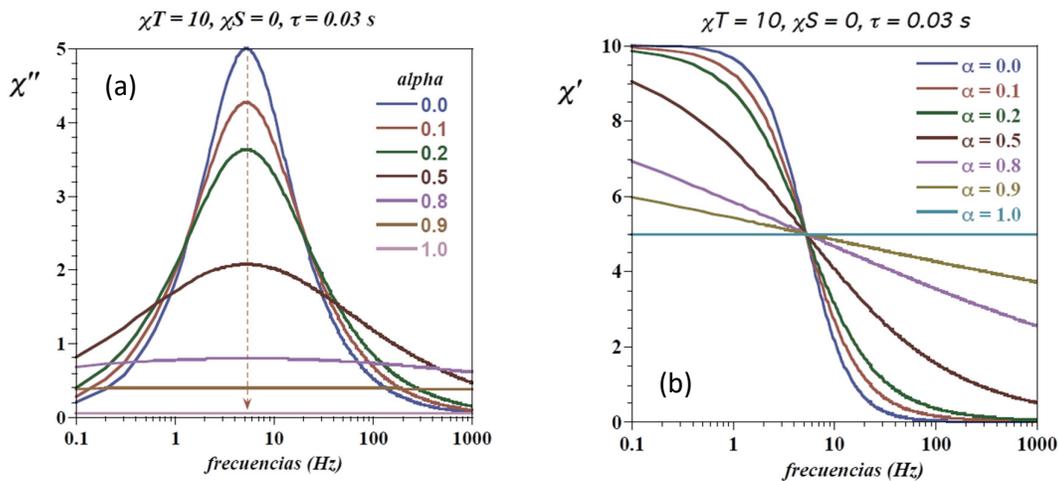


Figura 15. Izquierda curva de χ'' vs f para diferentes valores de α . Derecha: Curva de χ' vs f para diferentes valores de α . Ambas curvas corresponden a la misma muestra en las mismas condiciones de medida.

$$\chi''(\chi) = \frac{\chi_T - \chi_S}{2 \tan(1+\alpha)\pi/2} + \left\{ (\chi' - \chi_S)(\chi_T - \chi') + \frac{(\chi_T - \chi_S)^2}{4 \tan^2(1+\alpha)\pi/2} \right\} \quad (40)$$

En la Figura 14b se muestra una serie de diagramas de Argand para diferentes valores de α . Allí se puede observar como las curvas se van aplanando a medida que este parámetro aumenta. Es interesante notar como los valores de χ'' disminuyen respecto a χ' a medida que α aumenta.

La Figura 15 muestra como las curvas que corresponden a las componentes real e imaginaria de la susceptibilidad se modifican según los valores de alfa. Asimismo, una representación interesante es la distribución de los tiempos de relajación, $G(\ln\tau)$, descrito en (35). Este tipo de gráfico muestra la distribución de los tiempos de relajación alrededor de un tiempo promedio, τ_m , a una temperatura dada. En la Figura 16 se muestra esta distribución para diferentes valores de α . Allí se puede ver fácilmente como la distribución se amplía a medida que aumenta α , es decir, con el número de barreras de potencial. Para $\alpha = 0$, la curva sería una línea vertical, mientras que para $\alpha = 1$ colapsaría sobre el eje de las abscisas.

En caso de que existan interacciones intermoleculares entre las moléculas, estas se pueden volver dominantes a medida que disminuye la temperatura. Esto implica un aumento de los dominios magnéticos moleculares, con un consecuente incremento de los tiempos de relajación. En estos casos los valores de α aumentan a medida que desciende la temperatura. La Figura 16 muestra una representación de los tiempos de distribución de acuerdo a (35) para valores de α entre 0.2 y 0.3 con la disminución de la temperatura.

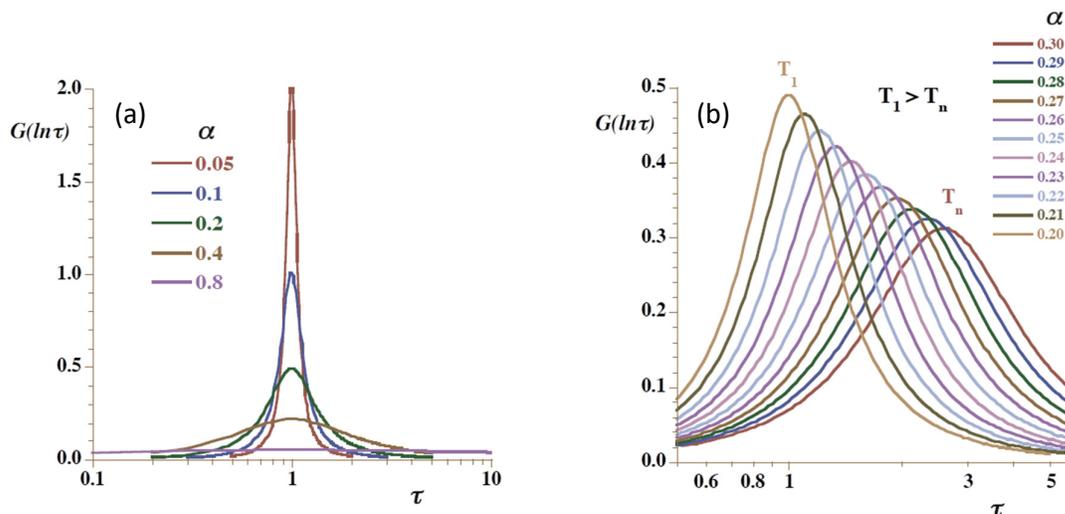


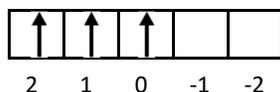
Figura 16. Izquierda: curva de $G(\ln\tau)$ vs τ . Distribución de los tiempos de relajación en función de α . Curva de distribución de los tiempos de relajación experimental para un determinado valor de α .

De hecho, se puede observar cómo evoluciona la dinámica de relajación. A medida que la temperatura desciende, aumenta el tiempo de relajación promedio y las curvas se ensanchan (aumenta la cantidad de tiempos de relajación).

Modelo magnético para un ion d^3 en un sistema de coordinación octaédrica (O_h)

Cualquier ion de un metal de transición, absolutamente aislado en el espacio, presenta cinco orbitales d degenerados. Teniendo en cuenta la teoría del campo de los ligandos (TCL), la degeneración se rompe debido a la interacción del centro metálico con los ligandos. Como consecuencia, la naturaleza del desdoblamiento depende de la simetría del entorno de coordinación en que se encuentra el metal.

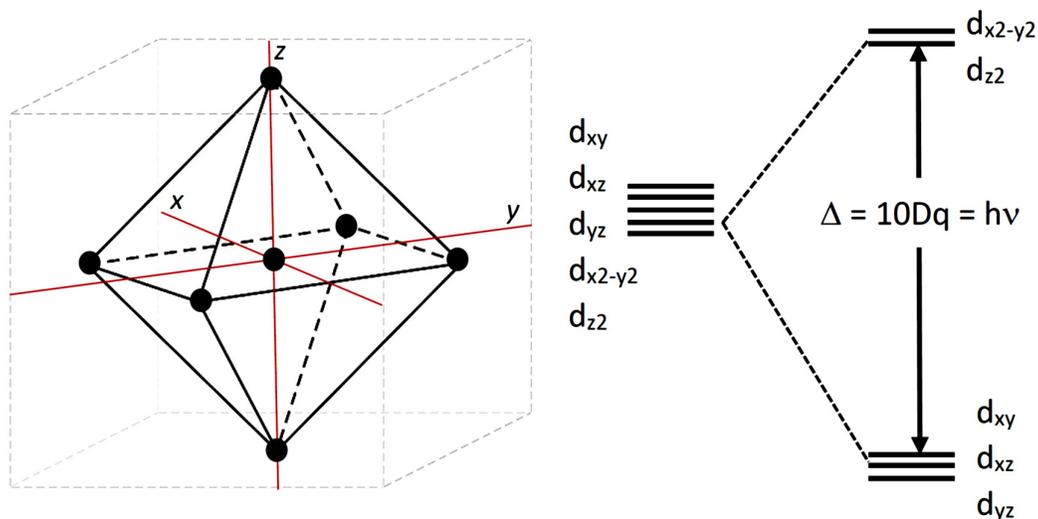
Un ion d^3 libre, como son Tc^{IV} o Re^{IV} , cuenta con tres electrones desapareados en su capa de valencia. De esta manera, el espín total del ion metálico es $3/2$ y la componente orbital L ($L = m_l + 1$; donde m_l corresponde a los componentes el máximo estado orbital) debe ser $L = 3$ (ver esquema 6). Por lo tanto, el término fundamental, que se define como ^{2S+1}L , será para un ion d^3 un 4F .



Esquema 6. Llenado de los orbitales d degenerados para un ion d^3 en la máxima configuración de sus componentes.

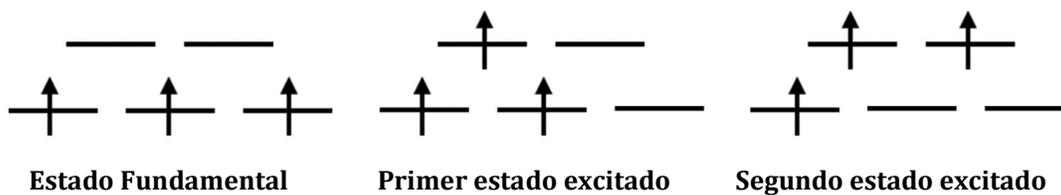
Una vez que el ion libre es sometido al campo de los ligandos con un entorno octaédrico regular (O_h), los orbitales d se desdoblan según lo representado en el esquema 7. En estas condiciones, como consecuencia del desdoblamiento de los orbitales d , existen tres configuraciones energéticas posibles (Esquema 8).

En correlación con este desdoblamiento en energía, el término fundamental 4F se desdobla en una geometría octaédrica tal como se muestra en el Esquema 9. La energía de $10Dq$ entre los niveles de menor energía para un ion como el Re^{IV} es del orden de los miles de cm^{-1} ($8000-15000\ cm^{-1}$), mientras que la energía expresada como el producto de kT es aproximadamente de $200\ cm^{-1}$ a temperatura ambiente. Por lo tanto, se espera que el término $^4T_{2g}$ no esté térmicamente poblado. Esto implica que nuestro trabajo se puede enfocar en el estudio exclusivo del término fundamental $^4A_{2g}$.

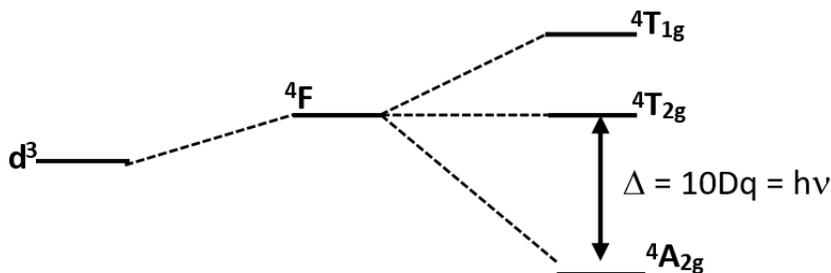


Esquema 7. Geometría octaédrica y desdoblamiento de los orbitales d en una simetría O_h .

Para profundizar en el modelado del sistema, se puede aplicar la teoría de las perturbaciones. De hecho, ya hemos aplicado aquí la primera perturbación al sistema, esto es, el efecto del campo de los ligandos. Un paso posterior podría ser considerar el acoplamiento espín - órbita (SOC, por sus siglas en inglés '*Spin-Orbit Coupling*'), pero antes de ello son necesarias algunas aclaraciones formales.



Esquema 8. Configuraciones electrónicas para un ion metálico d^3 en una simetría O_h .



Esquema 9. Desdoblamiento de un término 4F en un entorno O_h .

El estado fundamental 4F tiene asociadas 28 funciones de onda $[(2L+1)(2S+1)]$, relacionadas a los números cuánticos $L = 2$ y $S = 3/2$. El efecto de los operadores de SOC

y el momento magnético del sistema deben ser evaluados a través de los números cuánticos L , M_L , S y M_s . Así, cada función de onda puede ser expresada en función de los correspondientes números cuánticos de la siguiente manera: $|L, M_L, S \text{ y } M_s\rangle$.

No obstante, nuestros cálculos se limitarán al estudio del término fundamental ${}^4A_{2g}$, lo cual implica que L y S serán parámetros constantes y las funciones de onda podrán abreviarse como $|M_L, M_s\rangle$.

De acuerdo con esto, las funciones de onda asociadas a un término fundamental ${}^4A_{2g}$ son las siguientes:

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \{|2, 3/2\rangle - |-2, 3/2\rangle\} \quad (41)$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \{|2, 1/2\rangle - |-2, 1/2\rangle\} \quad (42)$$

$$\Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} \{|2, -1/2\rangle - |-2, -1/2\rangle\} \quad (43)$$

$$\Psi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} \{|2, -3/2\rangle - |-2, -3/2\rangle\} \quad (44)$$

Las funciones de onda pertenecientes al primer término excitado serán necesarias en cálculos posteriores. Con el objetivo de facilitar la exposición no se representan aquí, y sólo se representarán más adelante cuando sean necesarias.

Una vez contamos con estas funciones, la energía del acoplamiento espín - órbita se calcula a partir del determinante de la siguiente matriz de 4×4 . Cada elemento de la matriz viene dado por términos de forma $\langle \Psi_i | H_{soc} | \Psi_j \rangle$, siendo el Hamiltoniano de SOC:

$$H_{SOC} = \lambda \hat{L} \hat{S} = \lambda \hat{L}_z \hat{S}_z + \frac{\lambda}{2} [\hat{L}^+ \hat{S}^- + \hat{L}^- \hat{S}^+] \quad (45)$$

En esta ecuación λ es la constante de acoplamiento espín - órbita. Así, la matriz se escribe de la siguiente manera:

	$ \Psi_1\rangle$	$ \Psi_2\rangle$	$ \Psi_3\rangle$	$ \Psi_4\rangle$
$\langle \Psi_1 $	$H_{11} - \varepsilon$	H_{21}	H_{31}	H_{41}
$\langle \Psi_2 $	H_{12}	$H_{22} - \varepsilon$	H_{32}	H_{42}
$\langle \Psi_3 $	H_{13}	H_{23}	$H_{33} - \varepsilon$	H_{43}
$\langle \Psi_4 $	H_{14}	H_{24}	H_{34}	$H_{44} - \varepsilon$

Como se comentaba anteriormente, el único término que interesa a nuestros objetivos es el término magnético ${}^4A_{2g}$, ya que este va a ser el único término ocupado térmicamente en el rango de temperaturas de trabajo (2 – 300K). Además, las funciones de onda $|\Psi\rangle$ son ortogonales, así como las combinaciones lineales adaptadas a la simetría del sistema al que pertenecen.

Al momento de aplicar H_{soc} a las funciones de onda es necesario tener en cuenta otro aspecto matemático. Los operadores \widehat{L}_z y \widehat{S}_z son operadores propios de las funciones Ψ , siendo M_L y M_S los valores propios respectivamente. Así, por ejemplo $\widehat{L}_z|\Psi_1\rangle = M_L|\Psi_1\rangle$. Sin embargo, los operadores \widehat{L}^+ , \widehat{S}^- , \widehat{L}^- , \widehat{S}^+ no son operadores propios de estas funciones, de manera que operan según las siguientes expresiones:

$$\widehat{L}^+|L, M_L, S, M_S\rangle = [L(L+1) - (M_L(M_L+1))]^{1/2} |L, M_L+1, S, M_S\rangle \quad (46)$$

$$\widehat{L}^-|L, M_L, S, M_S\rangle = [L(L+1) - (M_L(M_L-1))]^{1/2} |L, M_L-1, S, M_S\rangle \quad (47)$$

$$\widehat{S}^+|L, M_L, S, M_S\rangle = [S(S+1) - (M_S(M_S+1))]^{1/2} |L, M_L, S, M_S+1\rangle \quad (48)$$

$$\widehat{S}^-|L, M_L, S, M_S\rangle = [S(S+1) - (M_S(M_S-1))]^{1/2} |L, M_L, S, M_S-1\rangle \quad (49)$$

Formalmente, cuando solo se aplican los operadores del Hamiltoniano que no cambian la función original, estos no arrojan la función multiplicada únicamente por un escalar, sino que además cambian su signo, como ocurre en el siguiente ejemplo:

$$\lambda\widehat{L}\widehat{S}|\Psi_1\rangle = \lambda\frac{1}{2}\left\{3\left|2, \frac{3}{2}\right\rangle + 3\left|-2, \frac{3}{2}\right\rangle\right\} = 3\lambda|\Psi_{13}\rangle$$

Aquí Ψ_{13} es una nueva función de onda diferente de Ψ_1 . Como consecuencia, cuando se aplica $\langle\Psi_1|$ a este resultado de manera tal que $\langle\Psi_1|3\lambda|\Psi_{13}\rangle$, el resultado es cero ya que las funciones son ortogonales. De hecho, este fenómeno prueba que en un ion metálico d^3 sometido a un entorno octaédrico no existe acoplamiento espín órbita de primer orden.

No obstante, Ψ_{13} pertenece al primer término excitado ${}^4T_{2g}$, lo cual significa que puede existir un pequeño porcentaje de mezcla de funciones debida a un acoplamiento espín – órbita de segundo orden. De hecho, al aplicar todas las operaciones se confirma la existencia de este fenómeno. Sólo se obtiene un valor de energía $\varepsilon = \frac{15\lambda^2}{10Dq}$, lo cual significa que después de la mezcla con las funciones del otro término, el estado fundamental se

mantiene degenerado. No hay desdoblamiento a campo cero, lo cual es esperable para un octaedro regular.

Como consecuencia del acoplamiento se obtienen nuevas funciones, las cuales se pueden construir de la siguiente manera.

$$\phi_i = \Psi_i + \sum_j c_{ij} \Psi_j \quad (50)$$

$$c_{ij} = \frac{\langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_j \rangle}{\varepsilon_i - \varepsilon_j} \quad (51)$$

De esta manera, las nuevas funciones vendrán dadas por:

$$\phi_1 = \Psi_1 - \frac{3\lambda}{10Dq} \Psi_{13} + \frac{\sqrt{6}\lambda}{10Dq} \Psi_{10} \quad (52)$$

$$\phi_1 = \Psi_1 - \frac{\lambda}{10Dq} \Psi_{14} + \frac{\sqrt{8}\lambda}{10Dq} \Psi_{11} - \frac{\sqrt{6}\lambda}{10Dq} \Psi_5 \quad (53)$$

$$\phi_1 = \Psi_1 - \frac{\lambda}{10Dq} \Psi_{15} + \frac{\sqrt{6}\lambda}{10Dq} \Psi_{12} - \frac{\sqrt{6}\lambda}{10Dq} \Psi_6 \quad (54)$$

$$\phi_1 = \Psi_1 - \frac{3\lambda}{10Dq} \Psi_{16} + \frac{\sqrt{6}\lambda}{10Dq} \Psi_7 \quad (55)$$

Además de Ψ_{13} , las funciones de Ψ_5 a Ψ_{16} pertenecen también al término excitado ${}^4T_{2g}$. Estas ecuaciones aparecen en los cálculos cuando se aplica los operadores no propios, lo cual es consistente ya que estas funciones permanecen a un mismo grupo, el del término 4F .

$$H_Z = \beta H [\widehat{L}_Z + 2\widehat{S}_Z] \quad (56)$$

Aquí β es el magneton de Bohr y H el campo externo aplicado. En este caso, ya que el sistema es isotrópico, es suficiente aplicar el Hamiltoniano magnético. Cuando se aplica el Hamiltoniano de Zeeman a las nuevas funciones de onda, los resultados son los siguiente:

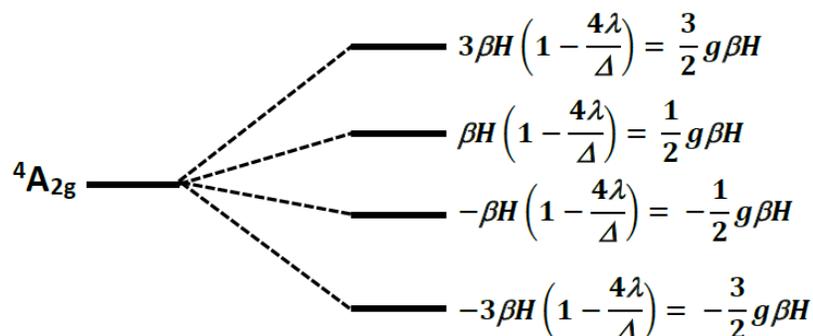
$$\langle \phi_1 | H_Z | \phi_1 \rangle = 3\beta H \left(1 - \frac{4\lambda}{\Delta}\right) \quad (57)$$

$$\langle \phi_2 | H_Z | \phi_2 \rangle = \beta H \left(1 - \frac{4\lambda}{\Delta}\right) \quad (58)$$

$$\langle \Phi_2 | H_z | \Phi_2 \rangle = \beta H \left(1 - \frac{4\lambda}{\Delta} \right) \quad (59)$$

$$\langle \Phi_2 | H_z | \Phi_2 \rangle = 3\beta H \left(1 - \frac{4\lambda}{\Delta} \right) \quad (60)$$

Estos resultados implican que en presencia de un campo magnético el estado fundamental ${}^4A_{2g}$ se desdobla en cuatro diferentes niveles de energía como se muestra en el Esquema 10.



Esquema 10. Desdoblamiento de un término ${}^4A_{2g}$ bajo de un campo magnético H.

Si ahora definimos $g = 2\left(1 - \frac{4\lambda}{\Delta}\right)$, vemos que la energía de los diferentes niveles depende únicamente de las constantes del sistema y del campo aplicado, y están definidas por los posibles estados de espín del ion metálico $S = \pm 1/2$ y $S = \pm 3/2$ (Esquema 10).

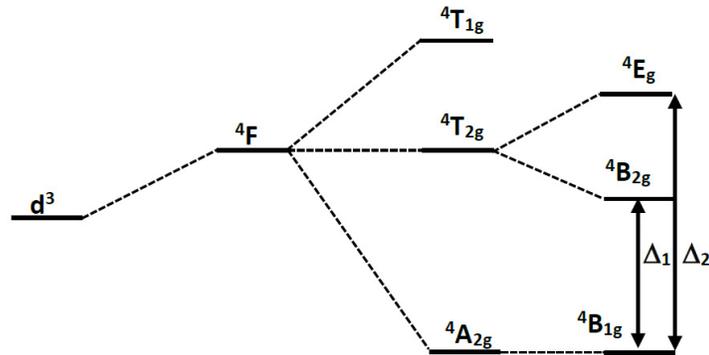
Modelo magnético para un ion d^3 en un sistema octaédrico d distorsionado (D_{4h})

Hasta aquí se han llevado a cabo las deducciones en un sistema octaédrico ideal. No obstante, la mayoría de las estructuras reportadas no presentan una geometría ideal, sino que esta se encuentra distorsionada. Por lo tanto, el modelo obtenido hasta aquí presenta aplicaciones restringidas, siendo necesario mejorarlo para que sea aplicable a sistemas reales.

Si se distorsiona el sistema evitando la existencia de una simetría regular, aparece como consecuencia una anisotropía tanto estructural como magnética. De esta manera, la susceptibilidad magnética no será la misma en todas las direcciones del espacio. En nuestro caso específico, los complejos de Re^{IV} y Tc^{IV} suelen presentar una distorsión axial. Esto implica que la simetría de los sistemas deja de ser O_h y pasa a ser D_{4h} .

Estos cambios conducen a un desdoblamiento en los términos como se representa en el Esquema 11. Las funciones de onda en este nuevo entorno se conservan y se

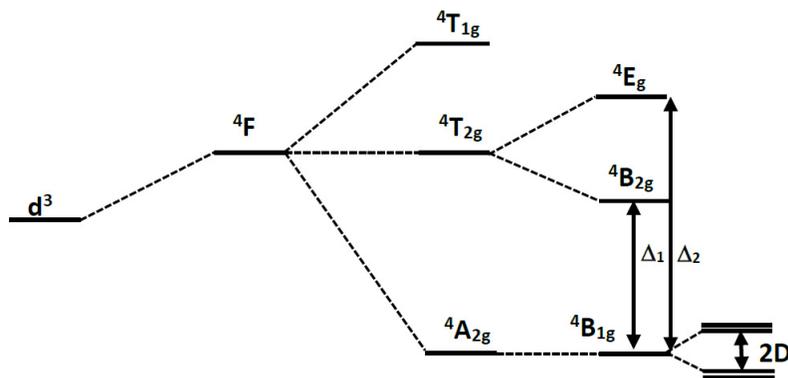
redistribuyen en nuevos términos. Sin embargo, las funciones pertenecientes al término ${}^4A_{2g}$ son las mismas, sólo que ahora se encuentran bajo la etiqueta de un término ${}^4B_{1g}$.



Esquema 11. Desdoblamiento de un término 4F en una simetría D_{4h} .

Si ahora se aplica el Hamiltoniano H_{soc} a las funciones Ψ_1, Ψ_2, Ψ_3 y Ψ_4 el acoplamiento espín orbita de primer orden sigue siendo cero. No obstante, existe ahora un desdoblamiento a campo cero a consecuencia del acoplamiento espín órbita de segundo orden. Así el ZFS corresponde a $D = 8\lambda^2 \left[\frac{1}{\Delta_2} - \frac{1}{\Delta_1} \right]$. De aquí se deduce que cuando $\Delta_1 = \Delta_2$ no hay desdoblamiento. Además, cuanto mayor sea el valor de λ , mayor será el desdoblamiento (Esquema 12).

La anisotropía magnética es la razón por la cual en un sistema distorsionado el campo magnético aplicado en la dirección del eje z no produce el mismo efecto que cuando se aplica en las direcciones x o y .



Esquema 12. Desdoblamiento de un término 4F en una simetría D_{4h} aplicando SOC.

Asimismo, las nuevas funciones de onda obtenidas después de aplicar el SOC de segundo orden son las siguientes:

$$\phi_1 = \Psi_1 - \frac{3\lambda}{4_1} \Psi_{13} + \frac{\sqrt{6}\lambda}{4_2} \Psi_{10} \quad (61)$$

$$\phi_1 = \Psi_1 - \frac{\lambda}{4_1} \Psi_{14} + \frac{\sqrt{8}\lambda}{4_2} \Psi_{11} - \frac{\sqrt{6}\lambda}{4_2} \Psi_5 \quad (62)$$

$$\phi_1 = \Psi_1 - \frac{\lambda}{4_1} \Psi_{15} + \frac{\sqrt{6}\lambda}{4_2} \Psi_{12} - \frac{\sqrt{6}\lambda}{4_2} \Psi_6 \quad (63)$$

$$\phi_1 = \Psi_1 - \frac{3\lambda}{4_1} \Psi_{16} + \frac{\sqrt{6}\lambda}{4_2} \Psi_7 \quad (64)$$

Una vez se han descrito las nuevas funciones de onda, se puede aplicar el Hamiltoniano de Zeeman para estudiar las propiedades magnéticas del sistema. En este caso, se deberá tener en cuenta que el sistema es anisotrópico. Como consecuencia $\chi_y = \chi_x \neq \chi_z$, lo cual implica que habrá que aplicar dos expresiones distintas del Hamiltoniano, la representada por la Ecuación 56, que corresponde al campo aplicado en la dirección del eje z, a la que se le suma la expresión correspondiente a las componentes perpendiculares:

$$H_z = \beta H [\widehat{L}_x + 2\widehat{S}_x + \widehat{L}_y + 2\widehat{S}_y] \quad (65)$$

Ambas componentes deben ser resueltas por separado. Sin embargo, lo que se suele medir normalmente es la susceptibilidad magnética de una muestra en polvo. De esta manera, el valor de la medida corresponde al promedio de todas las componentes. Por esta razón, después de determinar cada componente de χ mediante la ecuación de Van Vleck, se debe calcular el valor de χ promedio.

Cuando el Hamiltoniano H_z , que llamaremos $H_{z\parallel}$, es aplicado a las funciones descritas, los resultados obtenidos son los siguientes:

$$\langle \Phi_1 | H_z | \Phi_1 \rangle = 3\beta H_z \left(1 - \frac{4\lambda}{4_1}\right)$$

$$\langle \Phi_2 | H_z | \Phi_2 \rangle = \beta H_z \left(1 - \frac{4\lambda}{4_1}\right)$$

$$\langle \Phi_3 | H_z | \Phi_3 \rangle = -\beta H_z \left(1 - \frac{4\lambda}{4_1}\right)$$

$$\langle \Phi_4 | H_z | \Phi_4 \rangle = -3\beta H_z \left(1 - \frac{4\lambda}{4_1}\right)$$

Con estos resultados se puede describir el determinante paralelo.

	$\langle \Phi_1 $	$\langle \Phi_2 $	$\langle \Phi_3 $	$\langle \Phi_4 $
$\langle \Phi_1 $	$3\beta H_z (1 - \frac{4\lambda}{4_1}) - \varepsilon + D$	0	0	0
$\langle \Phi_2 $	0	$\beta H_z (1 - \frac{4\lambda}{4_1}) - \varepsilon + D$	0	0
$\langle \Phi_3 $	0	0	$-\beta H_z (1 - \frac{4\lambda}{4_1}) - \varepsilon + D$	0
$\langle \Phi_4 $	0	0	0	$3\beta H_z (1 - \frac{4\lambda}{4_1}) - \varepsilon + D$

De esta manera, las energías de Zeeman de primer orden vienen dadas por las siguientes expresiones:

$$\varepsilon'_1 = 3\beta H_z (1 - \frac{4\lambda}{4_1}) + D$$

$$\varepsilon'_2 = \beta H_z (1 - \frac{4\lambda}{4_1})$$

$$\varepsilon'_3 = -\beta H_z (1 - \frac{4\lambda}{4_1})$$

$$\varepsilon'_4 = -3\beta H_z (1 - \frac{4\lambda}{4_1}) + D$$

Una vez las energías de Zeeman de primer orden han sido calculadas, y teniendo en cuenta que no hay energías de segundo orden, los valores pueden ser incluidos en la ecuación de Van Vleck (66).

$$\chi = N \frac{\sum_{i=1}^n (\frac{\varepsilon_i'^2}{kT} - 2\varepsilon_i'') \exp(-\frac{\varepsilon_i^{(0)}}{kT})}{\sum_{i=1}^n \exp(-\frac{\varepsilon_i^{(0)}}{kT})} \quad (66)$$

Así, $\chi_{||}$ y $g_{||}$ corresponden a los valores:

$$\chi_{\parallel} = \frac{N\beta^2 g_{\parallel}^2}{4kT} \left[\frac{1 + 9\exp\left(-\frac{D}{kT}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{D}{kT}\right)} \right]; \quad g_{\parallel} = \left(1 + \frac{4\lambda}{\Delta_1} \right)$$

Llegados a este punto, hemos determinado la componente paralela de la susceptibilidad magnética. El siguiente paso sería aplicar el Hamiltoniano H_z a las funciones y seguir el mismo procedimiento descrito más arriba.

Un fenómeno interesante ocurre cuando se calcula las energías perpendiculares. En este caso el determinante no es diagonal, lo cual nos lleva a la observación de una contribución de segundo orden en la energía. La expresión final obtenida para la componente perpendicular de la susceptibilidad viene dada por la siguiente expresión:

$$\chi_{\perp} = \frac{N\beta^2 g_{\perp}^2}{2kT} \left[\frac{\left(2 - \frac{3kT}{D}\right) \exp\left(-\frac{D}{kT}\right) + \left(\frac{3kT}{D}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{D}{kT}\right)} \right] + \frac{8N\beta^2}{\Delta_2}$$

donde $\frac{8N\beta^2}{\Delta_2}$ corresponde al paramagnetismo independiente de la temperatura y $g_{\perp} = 2 \left(1 + \frac{4\lambda}{\Delta_2} \right)$.

Finalmente, la susceptibilidad magnética de una muestra en polvo se puede calcular como el promedio ponderado:

$$\chi = \frac{\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp}}{3} \quad (67)$$

Objetivos

Este trabajo de tesis se centra en el estudio de la química de coordinación, la estructura cristalina y propiedades magnéticas de sistemas basados en Re^{IV} y Tc^{IV} así como de Re^{VI} y Tc^{VI} . El renio es un metal $5d$ mientras que el tecnecio un $4d$, elegidos principalmente por los altos valores de anisotropía magnética que podrían aportar a los sistemas en estudio. Además, en estado de oxidación (IV) presentan generalmente geometría de coordinación octaédrica, que da lugar a elevados valores de espín ($S = 3/2$) del estado fundamental.

Si bien se puede encontrar un gran número de estructuras de compuestos conteniendo Re^{IV} , los estudios magnéticos sistemáticos sobre compuestos de coordinación de este ion son relativamente pocos. Queda aún mucho por explorar en lo que refiere a las propiedades magnéticas de sus complejos, tanto polinucleares como mononucleares. De hecho, dada la alta anisotropía que presenta el Re^{IV} , este ion es apropiado para su uso en la preparación de materiales magnéticos moleculares, que pueden dar lugar a interesantes resultados. Algunos ejemplos de ello son los comportamientos magnéticos observados para las especies K_2ReI_6 , $(\text{NBu}_4)_4[\text{Ni}\{\text{ReCl}_4(\text{ox})\}_3]$ y $(\text{NBu}_4)_2[\text{ReX}_4(\text{ox})]^{2-}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$). El primero se comporta como un débil ferromán con desarrollo de histéresis magnética por debajo de 24 K, mientras que el segundo es un SMM y los últimos SIMs.

En el caso del tecnecio, hasta donde nosotros sabemos, no se han reportado estudios sistemáticos de propiedades magnéticas de compuestos de coordinación de tecnecio. Esta ausencia de datos magnéticos, así como el menor trabajo dedicado al estudio de su química y el bajo número de estructuras reportadas, responden al hecho de que este elemento no presenta isótopos estables, por tanto se necesitan laboratorios especialmente diseñados para cumplir con los protocolos de seguridad requeridos para trabajar con elementos radiactivos.

En este contexto, la presente tesis se propone como objetivo sintetizar y estudiar nuevos compuestos magnéticos de Re^{IV} , e introducir al Magnetismo Molecular el estudio de compuestos de coordinación de tecnecio, iniciando trabajos sistemáticos de caracterización y análisis estructural y magnético.

En particular, nos hemos dedicado al estudio de sistemas heteropolinucleares $\text{Re}^{\text{IV}}\text{-}3d$ y $\text{Re}^{\text{IV}}\text{-}4f$, utilizando especies mononucleares de renio como metaloligandos hacia

diferentes iones $3d$ y $4f$ de interés. Para ello se utilizaron especies mononucleares de renio carboxiladas, previamente reportadas por nuestro grupo de investigación, y compuestos mononucleares basados en ligandos tipo diazol, como imidazol y 1,2,4-triazol:

Por otra parte, nos hemos abocado al estudio estructural y magnético de diferentes sistemas basados en especies mononucleares de renio y tecnecio en los estados de oxidación (IV) y (VI). Específicamente, se trabajó con hexahalocomplejos de los M^{IV} con $M = Re$ y Tc , compuestos mononucleares de Tc^{IV} con ligandos como isotiocianato y oxalato, y los nitrido-tetrahalocomplejos de M^{VI} . Dado que en todos los casos se esperaba obtener complejos aniónicos, se emplearon diferentes tipos de cationes, como ser PPh_4^+ , NBu_4^+ , cationes alcalinos y amonio. El uso de diferentes tipos de cationes permite estudiar los complejos mononucleares magnéticamente aislados en la estructura cristalina (en caso de que se usen cationes voluminosos como PPh_4^+ , NBu_4^+) así como su comportamiento magnético en estructuras donde los portadores de espín interaccionen entre sí mediante interacciones halógeno - halógeno (en los casos que se utilicen cationes alcalinos o amonio). Este último tipo de estudio ya se ha llevado a cabo para algunos hexahalocomplejos de Re^{IV} , mientras que en este trabajo se desarrolla para los hexahalocomplejos de Tc^{IV} .

Referencias

1. Guo, F. S., Day, B. M., Chen, Y. C., Tong, M. L., Mansikkamäki, A., & Layfield, R. A. (2018). Magnetic hysteresis up to 80 kelvin in a dysprosium metallocene single-molecule magnet. *Science*, 362(6421), 1400-1403.
2. Sessoli, R., Gatteschi, D., Caneschi, A., & Novak, M. A. (1993). Magnetic bistability in a metal-ion cluster. *Nature*, 365(6442), 141-143.
3. Zadrozny, J. M., Niklas, J., Poluektov, O. G., & Freedman, D. E. (2015). Millisecond coherence time in a tunable molecular electronic spin qubit. *ACS Central science*, 1(9), 488-492.
4. Dowling, J. P., & Milburn, G. J. (2003). Quantum technology: the second quantum revolution. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 361(1809), 1655-1674.
5. Nielsen, M. A.; Chuang, I. L. *Quantum Computation and Quantum Information*; Cambridge University Press: Cambridge, 2010.
6. Ghirri, A., Candini, A., & Affronte, M. (2017). Molecular spins in the context of quantum technologies. *Magnetochemistry*, 3(1), 12.
7. Atzori, M., & Sessoli, R. (2019). The second quantum revolution: role and challenges of molecular chemistry. *Journal of the American Chemical Society*, 141(29), 11339-11352.
8. a) O. Kahn, *Struc. Bond.* (Berlin), 1987, 68, 89; b) Perlepe, P., Oyarzabal, I., Mailman, A., Yquel, M., Platunov, M., Dovgaliuk, I., Rousieres, M., Negrier, P., Mondieig, D., Suturina, E., A., Dourges, M., Bonhommeau, S., Musgrave, R., A., Clérac, R. (2020). Metal-organic magnets with large coercivity and ordering temperatures up to 242 C. *Science*, 370(6516), 587-592.; c) Pedersen, K. S., Perlepe, P., Aubrey, M. L., Woodruff, D. N., Reyes-Lillo, S. E., Reinholdt, A., Voigt, L., Zheshen, L., Borup, K., Rouziers, M., Somohvalov, D., Wilhem, F., Rogalev, A., Neaton, J., B., Long, J. R., Clérac, R. (2018). Formation of the layered conductive magnet CrCl₂ (pyrazine) 2 through redox-active coordination chemistry. *Nature chemistry*, 10(10), 1056-1061.
9. Malrieu, J. P., Caballol, R., Calzado, C. J., de Graaf, C., & Guihery, N. (2014). Magnetic interactions in molecules and highly correlated materials: physical content, analytical derivation, and rigorous extraction of magnetic Hamiltonians. *Chemical reviews*, 114(1), 429-492.
10. Martínez-Lillo, J., Faus, J., Lloret, F., & Julve, M. (2015). Towards multifunctional magnetic systems through molecular-programmed self assembly of Re (IV) metalloligands. *Coordination Chemistry Reviews*, 289, 215-237.
11. Atanasov, M., Aravena, D., Suturina, E., Bill, E., Maganas, D., & Neese, F. (2015). First principles approach to the electronic structure, magnetic anisotropy and spin relaxation in mononuclear 3d-transition metal single molecule magnets. *Coordination Chemistry Reviews*, 289, 177-214.
12. Gómez-Coca, S., Aravena, D., Morales, R., & Ruiz, E. (2015). Large magnetic anisotropy in mononuclear metal complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 289, 379-392.

13. Chibotaru, L. F. (2014). Theoretical understanding of anisotropy in molecular nanomagnets. *Molecular Nanomagnets and Related Phenomena*, 185-229.
14. Bar, A. K., Pichon, C., & Sutter, J. P. (2016). Magnetic anisotropy in two-to eight-coordinated transition-metal complexes: Recent developments in molecular magnetism. *Coordination Chemistry Reviews*, 308, 346-380.
15. Meng, Y. S., Jiang, S. D., Wang, B. W., & Gao, S. (2016). Understanding the magnetic anisotropy toward single-ion magnets. *Accounts of chemical research*, 49(11), 2381-2389.
16. Bertoni, R., Cammarata, M., Lorenc, M., Matar, S. F., Létard, J. F., Lemke, H. T., & Collet, E. (2015). Ultrafast light-induced spin-state trapping photophysics investigated in Fe(phen)₂(NCS)₂ spin-crossover crystal. *Accounts of Chemical Research*, 48(3), 774-781.
17. Khusniyarov, M. M. (2016). How to Switch Spin-Crossover Metal Complexes at Constant Room Temperature. *Chemistry—A European Journal*, 22(43), 15178-15191.
18. Sarkar, B., Schweinfurth, D., Deibel, N., & Weisser, F. (2015). Functional metal complexes based on bridging “imino”-quinonoid ligands. *Coordination Chemistry Reviews*, 293, 250-262.
19. Ferrando-Soria, J., Vallejo, J., Castellano, M., Martínez-Lillo, J., Pardo, E., Cano, J., Castro, I., Lloret, F., Ruiz-García, R., Julve, M. (2017). Molecular magnetism, quo vadis? A historical perspective from a coordination chemist viewpoint☆. *Coordination Chemistry Reviews*, 339, 17-103.
20. M.A. Halcrow (Ed.), *Spin-Crossover Materials, Principles and Applications*, Wiley, Chichester, 2013.
21. J. Bartolomé, F. Luis, J.F. Fernández (Eds.), *Molecular Magnets, Physics and Applications*, Springer-Verlag, Berlin, 2014.
22. Coulon, C., Pianet, V., Urdampilleta, M., & Clérac, R. (2014). Single-chain magnets and related systems. *Molecular Nanomagnets and Related Phenomena*, 143-184.
23. J. Bartolomé, F. Luis, J.F. Fernández (Eds.), *Molecular Magnets. Physics and Applications*, Springer-Verlag, Berlin, 2014.
24. Coronado, E., Espallargas, G. M. (2013). Dynamic magnetic MOFs. *Chemical Society Reviews*, 42(4), 1525-1539.
25. Grancha, T., Ferrando-Soria, J., Castellano, M., Julve, M., Pasán, J., Armentano, D., Pardo, E. (2014). Oxamato-based coordination polymers: recent advances in multifunctional magnetic materials. *Chemical Communications*, 50(57), 7569-7585.
26. Sato, O., Tao, J., Zhang, Y. Z. (2007). Control of magnetic properties through external stimuli. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(13), 2152-2187.
27. Ouahab, L. (Ed.). (2013). *Multifunctional molecular materials*. CRC Press.
28. Pinkowicz, D., Podgajny, R., Bałanda, M., Makarewicz, M., Gaweł, B., Łasocha, W., Sieklucka, B. (2008). Magnetic Spongelike Behavior of 3D Ferrimagnetic {[Mn^{II}(imH)]₂[Nb^{IV}(CN)₈]}_n with T_c= 62 K. *Inorganic chemistry*, 47(21), 9745-9747.
29. Ferrando-Soria, J., Ruiz-García, R., Cano, J., Stiriba, S. E., Vallejo, J., Castro, I., Julve, M., Lloret, F., Amorós, P., Pasán, J., Ruiz-Pérez, C., Journaux, T., Pardo, E. (2012). Reversible Solvatomagnetic switching in a spongelike manganese (II)-copper(II) 3D open framework with a Pillared Square/octagonal layer architecture. *Chemistry—A European Journal*, 18(6), 1608-1617.

30. Sessoli, R., Boulon, M. E., Caneschi, A., Mannini, M., Poggini, L., Wilhelm, F., Rogalev, A. (2015). Strong magneto-chiral dichroism in a paramagnetic molecular helix observed by hard X-rays. *Nature physics*, 11(1), 69-74.
31. Chorazy, S., Nakabayashi, K., Ohkoshi, S. I., Sieklucka, B. (2014). Green to Red Luminescence Switchable by Excitation Light in Cyanido-Bridged Tb^{III}-W^V Ferromagnet. *Chemistry of Materials*, 26(14), 4072-4075.
32. Chorazy, S., Arczynski, M., Nakabayashi, K., Sieklucka, B., Ohkoshi, S. I. (2015). Visible to Near-Infrared emission from Ln^{III} (Bis-oxazoline)-[Mo^V(CN)₈](Ln= Ce-Yb) magnetic coordination polymers showing unusual lanthanide-dependent sliding of cyanido-bridged layers. *Inorganic Chemistry*, 54(10), 4724-4736.
33. Pardo, E., Train, C., Liu, H., Chamoreau, L. M., Dkhil, B., Boubekour, K., Lloret, F., Nakatani, K., Tokoro, H., Ohkoshi, S., Verdaguer, M. (2012). Multiferroics by rational design: implementing ferroelectricity in molecule-based magnets. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(33), 8356-8360.
34. Pardo, E., Train, C., Gontard, G., Boubekour, K., Fabelo, O., Liu, H., Lloret, F., Tokoro, H., Ohkoshi, Verdaguer, M. (2011). High proton conduction in a chiral ferromagnetic metal-organic quartz-like framework. *Journal of the American Chemical Society*, 133(39), 15328-15331.
35. Ferrando-Soria, J., Serra-Crespo, P., De Lange, M., Gascon, J., Kapteijn, F., Julve, M., Cano, J., Lloret, F., Pasán, J., Ruiz-Pérez, C., Journaux, Y., Pardo, E. (2012). Selective gas and vapor sorption and magnetic sensing by an isorecticular mixed-metal-organic framework. *Journal of the American Chemical Society*, 134(37), 15301-15304.
36. DaSilva, J. G., & Miller, J. S. (2013). Pressure-Dependent Increase in T_c and Magnetic Behavior of [Ru₂(O₂CBu^t)₄]₃[M(CN)₆]₂·2H₂O (M= Cr, Fe). *Inorganic Chemistry*, 52(3), 1418-1423.
37. Ohkoshi, S. I., Takano, S., Imoto, K., Yoshikiyo, M., Namai, A., Tokoro, H. (2014). 90-degree optical switching of output second-harmonic light in chiral photomagnet. *Nature Photonics*, 8(1), 65-71.
38. Risset, O. N., Quintero, P. A., Brinzari, T. V., Andrus, M. J., Lufaso, M. W., Meisel, M. W., Talham, D. R. (2014). Light-Induced Changes in Magnetism in a Coordination Polymer Heterostructure, Rb_{0.24}Co[Fe(CN)₆]_{0.74}·K_{0.10}Co[Cr(CN)₆]_{0.70}·nH₂O and the Role of the Shell Thickness on the Properties of Both Core and Shell. *Journal of the American Chemical Society*, 136(44), 15660-15669.
39. Darago, L. E., Aubrey, M. L., Yu, C. J., Gonzalez, M. I., Long, J. R. (2015). Electronic conductivity, ferrimagnetic ordering, and reductive insertion mediated by organic mixed-valence in a ferric semiquinoid metal-organic framework. *Journal of the American Chemical Society*, 137(50), 15703-15711.
40. Jeon, I. R., Sun, L., Negru, B., Van Duyne, R. P., Dincă, M., & Harris, T. D. (2016). Solid-state redox switching of magnetic exchange and electronic conductivity in a benzoquinoid-bridged Mn^{II} chain compound. *Journal of the American Chemical Society*, 138(20), 6583-6590.
41. Aravena, D., Castillo, Z. A., Muñoz, M. C., Gaspar, A. B., Yoneda, K., Ohtani, R., Real, J. A., Ruiz, E. (2014). Guest Modulation of Spin-Crossover Transition Temperature in a

Porous Iron (II) Metal–Organic Framework: Experimental and Periodic DFT Studies. *Chemistry–A European Journal*, 20(40), 12864-12873.

42. Pinkowicz, D., Rams, M., Mišek, M., Kamenev, K. V., Tomkowiak, H., Katrusiak, A., Sieklucka, B. (2015). Enforcing multifunctionality: a pressure-induced spin-crossover photomagnet. *Journal of the American chemical society*, 137(27), 8795-8802.
43. Romero-Morcillo, T., De la Pinta, N., Callejo, L. M., Piñeiro-López, L., Muñoz, M. C., Madariaga, G., Real, J. A. (2015). Nanoporosity, Inclusion Chemistry, and Spin Crossover in Orthogonally Interlocked Two-Dimensional Metal–Organic Frameworks. *Chemistry–A European Journal*, 21(34), 12112-12120.
44. Trzop, E., Zhang, D., Piñeiro-Lopez, L., Valverde-Muñoz, F. J., Carmen Muñoz, M., Palatinus, L., Real, J. A., Collet, E. (2016). First Step Towards a Devil's Staircase in Spin-Crossover Materials. *Angewandte Chemie*, 128(30), 8817-8821.
45. Clements, J. E., Price, J. R., Neville, S. M., Kepert, C. J. (2016). Hysteretic Four-Step Spin Crossover within a Three-Dimensional Porous Hofmann-like Material. *Angewandte Chemie*, 128(48), 15329-15333.
46. Reed, D. A., Xiao, D. J., Gonzalez, M. I., Darago, L. E., Herm, Z. R., Grandjean, F., & Long, J. R. (2016). Reversible CO scavenging via adsorbate-dependent spin state transitions in an iron (II)–triazolate metal–organic framework. *Journal of the American Chemical Society*, 138(17), 5594-5602.
47. Toma, L. M., Gengler, R. Y., Cangussu, D., Pardo, E., Lloret, F., & Rudolf, P. (2011). New magnetic thin film hybrid materials built by the incorporation of octanickel (II)-oxamato clusters between clay mineral platelets. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2(16), 2004-2008.
48. Castellano, M., Moliner, N., Cano, J., & Lloret, F. (2019). Magnetic phase transition and magnetic bistability in oxamato-based Co^{II}Cu^{II} bimetallic MOF thin films. *Polyhedron*, 170, 7-11.
49. Marino, N., Calatayud, M. L., Orts-Arroyo, M., Pascual-Álvarez, A., Moliner, N., Julve, M., Lloret, F., De Munno, G., Ruiz-García, R., Castro, I. (2021). Magnetic Switching in Vapochromic Oxalato-Bridged 2D Copper (II)-Pyrazole Compounds for Biogenic Amine Sensing. *Magnetochemistry*, 7(5), 65.
50. Konstantinov, N., Tauzin, A., Noumbé, U. N., Dragoe, D., Kundys, B., Majjad, H., Dayen, J. F. (2021). Electrical read-out of light-induced spin transition in thin film spin crossover/graphene heterostructures. *Journal of Materials Chemistry C*, 9(8), 2712-2720.
51. Zhang, K., Montigaud, V., Cador, O., Li, G. P., Le Guennic, B., Tang, J. K., & Wang, Y. Y. (2018). Tuning the magnetic interactions in Dy (III) single-molecule magnets. *Inorganic Chemistry*, 57(14), 8550-8557.
52. Albold, U., Bamberger, H., Hallmen, P. P., van Slageren, J., Sarkar, B. (2019). Strong Exchange Couplings Drastically Slow Down Magnetization Relaxation in an Air-Stable Cobalt(II)-Radical Single-Molecule Magnet (SMM). *Angewandte Chemie International Edition*, 58(29), 9802-9806.
53. Meng, Y. S., Xiong, J., Yang, M. W., Qiao, Y. S., Zhong, Z. Q., Sun, H. L., Gao, S. (2020). Experimental Determination of Magnetic Anisotropy in Exchange-Bias Dysprosium Metallocene Single-Molecule Magnets. *Angewandte Chemie*, 132(31), 13137-13143.

54. Kaemmerer, H., Baniodeh, A., Peng, Y., Moreno-Pineda, E., Schulze, M., Anson, C. E., Wernsdorfer, W., Schanck, J., Powell, A. K. (2020). Inorganic approach to stabilizing nanoscale toroidicity in a tetraicosanuclear Fe₁₈Dy₆ single molecule magnet. *Journal of the American Chemical Society*, 142(35), 14838-14842.
55. Kumar, K. S., Ruben, M. (2021). Sublimable Spin-Crossover Complexes: From Spin-State Switching to Molecular Devices. *Angewandte Chemie International Edition*, 60(14), 7502-7521.
56. Villalva, J., Develioglu, A., Montenegro-Pohlhammer, N., Sánchez-de-Armas, R., Gamonal, A., Rial, E., García-Hernandez M., Ruiz-Gonzalez, L., Sanchez Costa, J., Calzado, C. J., Pérez, E. M., Burzurí, E. (2021). Spin-state-dependent electrical conductivity in single-walled carbon nanotubes encapsulating spin-crossover molecules. *Nature communications*, 12(1), 1-8.
57. Rojas-Dotti, C., Moliner, N., Lloret, F., & Martínez-Lillo, J. (2018). Ferromagnetic Oxime-Based Manganese (III) Single-Molecule Magnets with Dimethylformamide and Pyridine as Terminal Ligands. *Crystals*, 9(1), 23.
58. Barman, S. K., Cano, J., Lloret, F., & Mukherjee, R. (2019). Single-Molecule-Magnet FeII4FeIII2 and Antiferromagnetic FeIII4 Coordination Clusters. *Inorganic Chemistry*, 58(12), 8086-8099.
59. Vallejo, J., Viciano-Chumillas, M., Lloret, F., Julve, M., Castro, I., Krzystek, J., Ozerov, M., Armentano, D., De Munno, G., Cano, J. (2019). Coligand effects on the field-induced double slow magnetic relaxation in six-coordinate cobalt (II) single-ion magnets (SIMs) with positive magnetic anisotropy. *Inorganic Chemistry*, 58(23), 15726-15740.
60. Long, J., Tolpygin, A. O., Mamontova, E., Lyssenko, K. A., Liu, D., Albaqami, M. D., Trifonov, A. A. (2021). An unusual mechanism of building up of a high magnetization blocking barrier in an octahedral alkoxide Dy 3+-based single-molecule magnet. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 8(5), 1166-1174.
61. Hosseinzadeh, M., Sanz, S., Van Leusen, J., Izarova, N. V., Brechin, E. K., Dalgarno, S. J., Kögerler, P. (2021). Phosphorylated-calix [4] arene double-deckers of single rare earth metal ions. *Chemical Communications*, 57(65), 8087-8090.
62. Sanchis-Perucho, A., Orts-Arroyo, M., Camús-Hernández, J., Rojas-Dotti, C., Escrivà, E., Lloret, F., Martínez-Lillo, J. (2021). Hexahalorhenate (iv) salts of protonated ciprofloxacin: antibiotic-based single-ion magnets. *CrystEngComm*, 23(48), 8579-8587.
63. Serrano, G., Velez-Fort, E., Cimatti, I., Cortigiani, B., Malavolti, L., Betto, D., Oerghi, A., Brookes, N. B., Mannini, M., Sessoli, R. (2018). Magnetic bistability of a TbPc₂ submonolayer on a graphene/SiC (0001) conductive electrode. *Nanoscale*, 10(6), 2715-2720.
64. Mitcov, D., Pedersen, A. H., Ceccato, M., Gelardi, R. M., Hassenkam, T., Konstantatos, A., Brechin, E. K., Piligkos, S. (2019). Molecular multifunctionality preservation upon surface deposition for a chiral single-molecule magnet. *Chemical science*, 10(10), 3065-3073.
65. Spree, L., Liu, F., Neu, V., Rosenkranz, M., Velkos, G., Wang, Y., Buchner, B., Avdoshenko, S. M., Popov, A. A. (2021). Robust Single Molecule Magnet Monolayers on

Graphene and Graphite with Magnetic Hysteresis up to 28 K. *Advanced Functional Materials*, 31(48), 2105516.

66. Tyagi, P., Riso, C., Amir, U., Rojas-Dotti, C., Martínez-Lillo, J. (2020). Exploring room-temperature transport of single-molecule magnet-based molecular spintronics devices using the magnetic tunnel junction as a device platform. *RSC Advances*, 10(22), 13006-13015.
67. Grizzle, A., D'Angelo, C., Martínez-Lillo, J., Tyagi, P. (2021). Spin state of a single-molecule magnet (SMM) creating long-range ordering on ferromagnetic layers of a magnetic tunnel junction—a Monte Carlo study. *RSC Advances*, 11(51), 32275-32285.
68. Rodríguez-Barea, B., Mayans, J., Rabelo, R., Sanchis-Perucho, A., Moliner, N., Martínez-Lillo, J., Julve, M., Lloret, Ruiz-García, R., Cano, J. (2021). Holmium (III) Single-Ion Magnet for Cryomagnetic Refrigeration Based on an MRI Contrast Agent Derivative. *Inorganic chemistry*, 60(17), 12719-12723.
69. Orts-Arroyo, M., Ten-Esteve, A., Ginés-Cárdenas, S., Castro, I., Martí-Bonmatí, L., Martínez-Lillo, J. (2021). A Gadolinium (III) Complex Based on the Thymine Nucleobase with Properties Suitable for Magnetic Resonance Imaging. *International journal of molecular sciences*, 22(9), 4586.
70. Gatteschi, D., & Sessoli, R. (2003). Quantum tunneling of magnetization and related phenomena in molecular materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 42(3), 268-297.
71. Barra, A. L., Caneschi, A., Gatteschi, D., Goldberg, D. P., & Sessolici, R. (1999). Slow Magnetic Relaxation of $[\text{Et}_3\text{NH}]_2\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Mn}_{10}\text{O}_4(\text{biphen})_4\text{Br}_{12}]$ (biphen= 2, 2'-biphenoxide) at Very Low Temperature. *Journal of Solid State Chemistry*, 145(2), 484-487.
72. Milios, C. J., Raptopoulou, C. P., Terzis, A., Lloret, F., Vicente, R., Perlepes, S. P., & Escuer, A. (2004). Hexanuclear Manganese (iii) Single-Molecule Magnets. *Angewandte Chemie*, 116(2), 212-214.
73. Brechin, E., Huffman, J., & Hendrickson, D. (1999). A new class of single-molecule magnets: Mixed-valent $[\text{Mn}_4(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{Hpdm})_6][\text{ClO}_4]_2$ with an $S = 8$ ground state. *Chemical Communications*, (9), 783-784.
74. Wang, S., Wemple, M. S., Yoo, J., Folting, K., Huffman, J. C., Hagen, K. S., Hdendrickson, D. N., Christou, G. (2000). Tetranuclear manganese carboxylate complexes with a trigonal pyramidal metal topology via controlled potential electrolysis. *Inorganic Chemistry*, 39(7), 1501-1513.
75. Delfs, C., Gatteschi, D., Pardi, L., Sessoli, R., Wieghardt, K., Hanke, D. (1993). Magnetic properties of an octanuclear iron (III) cation. *Inorganic Chemistry*, 32(14), 3099-3103.
76. Barra, A. L., Caneschi, A., Cornia, A., Fabrizi De Biani, F., Gatteschi, D., Sangregorio, C., Sessoli, R., Sorace, L. (1999). Single-molecule magnet behavior of a tetranuclear iron (III) complex. The origin of slow magnetic relaxation in iron (III) clusters. *Journal of the American Chemical Society*, 121(22), 5302-5310.
77. Verdaguer, M., Bleuzen, A., Marvaud, V., Vaissermann, J., Seuleiman, M., Desplanches, C., Villain, F. (1999). Molecules to build solids: high TC molecule-based

magnets by design and recent revival of cyano complexes chemistry. *Coordination Chemistry Reviews*, 190, 1023-1047.

78. Salman, Z., Keren, A., Mendels, P., Sculler, A., & Verdaguer, M. (2000). Quantum fluctuations of the magnetization in high spin molecules—a μ SR study. *Physica B: Condensed Matter*, 289, 106-109.

79. Zhong, Y., Sarachik, M. P., Yoo, J., & Hendrickson, D. N. (2000). Field dependence of the magnetic relaxation in Mn 12. *Physical Review B*, 62(14), R9256.

80. Wang, X. Y., Avendaño, C., Dunbar, K. R. (2011). Molecular magnetic materials based on 4d and 5d transition metals. *Chemical Society Reviews*, 40(6), 3213-3238.

81. Sokol, J. J., Hee, A. G., Long, J. R. (2002). A cyano-bridged single-molecule magnet: slow magnetic relaxation in a trigonal prismatic MnMo₆ (CN)₁₈ cluster. *Journal of the American Chemical Society*, 124(26), 7656-7657.

82. Shen, H. Y., Liao, D. Z., Jiang, Z. H., & Yan, S. P. (2002). SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, SPECTROSCOPIC, MAGNETIC, AND ELECTROCHEMICAL STUDIES ON TETRANUCLEAR HETEROMETALLIC COMPLEXES: [M(L)₂] 3Ru(ox) 3Cl₃ (M= Cu (II), Ni (II), L= en OR bpy, en= ETHYLENEDIAMINE, bpy= 2, 2'-BIPYRIDINE, ox= OXALATE DIANION). *Synthesis and reactivity in inorganic and metal-organic chemistry*, 32(1), 69-80

83. Martínez-Lillo, J., Faus, J., Lloret, F., & Julve, M. (2015). Towards multifunctional magnetic systems through molecular-programmed self assembly of Re (IV) metalloligands. *Coordination Chemistry Reviews*, 289, 215-237.

84. Guo, J. F., Yeung, W. F., Lau, P. H., Wang, X. T., Gao, S., Wong, W. T., Lau, T. C. (2010). Trans-[Os^{III}(salen)(CN)₂]⁻: A new paramagnetic building block for the construction of molecule-based magnetic materials. *Inorganic chemistry*, 49(4), 1607-1614.

85. Martínez-Lillo, J., Armentano, D., De Munno, G., Wernsdorfer, W., Julve, M., Lloret, F., & Faus, J. (2006). A heterotetranuclear [Ni^{II}Re^{IV}₃] single-molecule magnet. *Journal of the American Chemical Society*, 128(44), 14218-14219.

86. Watanabe, A., Yamashita, A., Nakano, M., Yamamura, T., Kajiwar, T. (2011). Multi-Path Magnetic Relaxation of Mono-Dysprosium (III) Single-Molecule Magnet with Extremely High Barrier. *Chemistry—A European Journal*, 17(27), 7428-7432.

87. Gupta, T., Rajaraman, G. (2014). How strongly are the magnetic anisotropy and coordination numbers correlated in lanthanide based molecular magnets?. *Journal of Chemical Sciences*, 126(5), 1569-1579.

88. Peng, Y., Mereacre, V., Anson, C. E., Zhang, Y., Bodenstein, T., Fink, K., Powell, A. K. (2017). Field-Induced Co (II) Single-Ion Magnets with mer-Directing Ligands but Ambiguous Coordination Geometry. *Inorganic Chemistry*, 56(11), 6056-6066.

89. Dey, A., Kalita, P., Chandrasekhar, V. (2018). Lanthanide (III)-based single-ion magnets. *ACS omega*, 3(8), 9462-9475.

90. Kiefl, E., Mannini, M., Bernot, K., Yi, X., Amato, A., Leviant, T., Salman, Z. (2016). Robust magnetic properties of a sublimable single-molecule magnet. *ACS nano*, 10(6), 5663-5669.

91. Ishikawa, N., Sugita, M., Ishikawa, T., Koshihara, S. Y., & Kaizu, Y. (2003). Lanthanide double-decker complexes functioning as magnets at the single-molecular level. *Journal of the American Chemical Society*, 125(29), 8694-8695.

92. Vallejo, J., Pascual-Álvarez, A., Cano, J., Castro, I., Julve, M., Lloret, F., Krzystek, J., De Munno, G., Armentano, D., Wernsdorfer, W., Ruiz-García, R., Pardo, E. (2013). Field-induced hysteresis and quantum tunneling of the magnetization in a mononuclear manganese (III) complex. *Angewandte Chemie*, 125(52), 14325-14329.
93. Zadrozny, J. M., Atanasov, M., Bryan, A. M., Lin, C. Y., Rekker, B. D., Power, P. P., Neese, F., Long, J. R. (2013). Slow magnetization dynamics in a series of two-coordinate iron (II) complexes. *Chemical Science*, 4(1), 125-138.
94. Hilfiger, M. G., Zhao, H., Prosvirin, A., Wernsdorfer, W., & Dunbar, K. R. (2009). Molecules based on M(v)(M= Mo, W) and Ni(ii) ions: a new class of trigonal bipyramidal cluster and confirmation of SMM behavior for the pentadecanuclear molecule $\{\text{Ni}^{\text{III}}[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{tmphen})(\text{MeOH})]_6[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3]_2[\mu\text{-CN}]_{30}[\text{WV}(\text{CN})_3]_6\}$. *Dalton Transactions*, (26), 5155-5163.
95. Chiozzone, R., Cuevas, A., González, R., Kremer, C., Armentano, D., De Munno, G., & Faus, J. (2006). Ligand substitution reactions of the $[\text{ReX}_6]^{2-}$ (X= Cl, Br) anions. Synthesis and crystal structure of novel oxalato complexes of rhenium (IV). *Inorganica chimica acta*, 359(7), 2194-2200.
96. Martínez-Lillo, J., Mastropietro, T. F., Lhotel, E., Paulsen, C., Cano, J., De Munno, G., Faus, J., Lloret, F., Julve, M., Nellutla, S., Krzystek, J. (2013). Highly anisotropic rhenium (IV) complexes: new examples of mononuclear single-molecule magnets. *Journal of the American Chemical Society*, 135(37), 13737-13748.
97. Pedersen, K. S., Sigrist, M., Sørensen, M. A., Barra, A. L., Weyhermüller, T., Piligkos, S., Thuesen, C. A., Vinum, M. G., Mutka, H., Weihe, H., Clérac, R., Bendix, J. (2014). $[\text{ReF}_6]^{2-}$: A Robust Module for the Design of Molecule-Based Magnetic Materials. *Angewandte Chemie*, 126(5), 1375-1378.
98. Pedersen, K. S., Bendix, J., Tressaud, A., Durand, E., Weihe, H., Salman, Z., Rhorbjorn, J. M., Woodruff, D. N., Lan, Y., Wernsdorfer, W., Mathoniere, C., Piligkos, S., Klokisher, S. I., Ostrovsky, S., Ollefs, K., Wilhelm, F., Rogalev, A., Clérac, R. (2016). Iridates from the molecular side. *Nature communications*, 7(1), 1-8.
99. Gong, D. P., Chen, J. F., Zhao, Y., & Cao, D. K. (2016). Bisthienylethene Th 2 im and its complex $(\text{Th}_2\text{imH})_2[\text{ReCl}_6]$: Crystalline-phase photochromism, and photochemical regulation of luminescence and magnetic properties. *Dalton Transactions*, 45(8), 3443-3449.
100. Sanchis-Perucho, A., & Martínez-Lillo, J. (2019). Ferromagnetic exchange interaction in a new Ir (iv)-Cu (ii) chain based on the hexachloroiridate (iv) anion. *Dalton Transactions*, 48(37), 13925-13930.
101. Liu, J. L., Pedersen, K. S., Greer, S. M., Oyarzabal, I., Mondal, A., Hill, S., Wilhelm, F., Rogalev, A., Tressaud, A., Durand, E., Long, J. R., Clérac, R. (2020). Access to heteroleptic fluoro-cyano complexes with a large magnetic anisotropy by fluoride abstraction. *Angewandte Chemie International Edition*, 59(26), 10306-10310.
102. D. Gatteschi, R. Sessoli and J. Villain, *Molecularnanomagnets*, Oxford University Press, Oxford, UK, 2006.
103. Cole, K. S., & Cole, R. H. (1941). Dispersion and absorption in dielectrics I. Alternating current characteristics. *The Journal of chemical physics*, 9(4), 341-351.

Sección I

Capítulo I

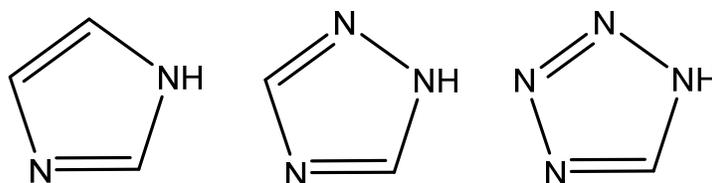
*Compuestos de coordinación de Re^{IV}
basados en ligandos tipo azol*

1.1.1 Introducción

Los ligandos N-donores han sido utilizados para sintetizar compuestos de coordinación mononucleares de Re^{IV} tales como $[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]^-$, $[\text{ReCl}_5(\text{pym})]^-$, $[\text{ReCl}_5(\text{pyd})]^-$ and $[\text{ReCl}_5(\text{pyzCOOH})]^-$ (pyz = pirazina, pym = pirimidina, pyd = pyridazina y pyzCOOH = ácido 2-pirazincarboxílico).^[1-3] Estos compuestos mononucleares pueden actuar como metaloligandos hacia otros metales, como ser iones *3d* o lantánidos, de manera que el ligando N-donor funciona como puente entre el ion Re^{IV} y el segundo ion metálico. De hecho, esta metodología es conocida como “estrategia del metal como ligando”, y ha permitido la obtención de compuestos que van desde especies dinucleares hasta sistemas mono y bidimensionales, muchos de los cuales presentan comportamientos magnéticos interesantes, además de otras propiedades como quiralidad y luminiscencia.^[3-7] Un ejemplo de esto es el compuesto trinuclear de Re^{IV} y Cu^{II} $[\{\text{ReCl}_5(\mu\text{-pyz})\}_2\text{Cu}(\text{DMF})_4]$.^[1] Este complejo presenta un acoplamiento ferromagnético entre los centros metálicos con un $J_{\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cu}^{\text{II}}} = +11.8 \text{ cm}^{-1}$.^[1] Por otra parte, utilizando también el anión $[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]^-$ y Cu^{II} , en combinación con el complejo $[\text{ReCl}_5(\text{bipym})]$ (bipym = bupirimidina), el Cu^{II} sufre una reducción a Cu^{I} , obteniéndose una cadena ramificada. Esta cadena presenta quiralidad, un fenómeno de spin canting y fotoluminiscencia.^[8]

En vista de estos antecedentes nos hemos propuesto continuar el estudio de ligandos puente N-heterocíclicos, sustituyendo de las diazinas, por ligandos tipo azol. Por ello, para esta primera parte del trabajo de tesis hemos seleccionado las moléculas imidazol (Him), 1,2,4-triazol (Htz) y tetrazol (Htraz) como ligandos principales (Esquema 1.0.1).

Más de 200 estructuras han sido reportadas hasta el momento utilizando im π como ligando puente. Estos compuestos están basados fundamentalmente en metales *3d*.^[9-16] Por el contrario, resultan escasas en la literatura estructuras que contengan al mismo tiempo este ligando y metales *5d*.^[17-21]



Esquema 1.0.1: representación esquemática de las moléculas de Him (izquierda) Htz (centro) y Htraz (derecha).

Entre los resultados más relevantes obtenidos con ligandos del tipo azolato como puente entre de iones $3d$, se han observado ejemplos tanto con acoplamiento ferro como antiferromagnéticos.^[22-27] Hasta donde sabemos, no se han reportado estudios del fenómeno de acoplamiento magnético de un metal $5d$ a través de un puente azol. De hecho, existe solo una estructura reportada en la que se utiliza el Htz como ligando para coordinar al renio, del resto de los metales $5d$ sólo se han reportado estructuras con cadmio, y en ninguno de estos casos estudiándose las propiedades magnéticas de los compuestos.^[28-32] En este contexto, el uso de los ligandos Him y Htz como puentes entre metales $5d$ y $3d$ se presenta como un estudio interesante a llevar a cabo.

Así, en este capítulo se presenta el trabajo realizado sobre sistemas $\text{Re}^{\text{IV}}\text{-Cu}^{\text{II}}$ a puente azolato. Esto implica la síntesis y caracterización estructural y magnética de los metaloligandos obtenidos, de fórmula $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{ReCl}_5(\text{Him})] \cdot \frac{1}{2} \text{CH}_3\text{CN}$ (**1**) y $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{ReCl}_5(\text{Htz})] \cdot i\text{PrOH}$ (**2**), y de los compuestos dinucleares $[\text{ReCl}_5(\mu\text{-im})\text{Cu}(\text{tren})] \cdot \text{dmf} \cdot i\text{PrOH}$ (**3**) y $[\text{ReCl}_5(\mu\text{-tz})\text{Cu}(\text{tren})] \cdot \text{dmf}$ (**4**), donde tren = tris(2-aminoetil)amina, dmf = N,N'-dimetilformamida e $i\text{PrOH}$ = isopropanol. Asimismo, se discuten las observaciones experimentales realizadas sobre la síntesis del complejo $[\text{ReCl}_5(\text{traz})]^-$, que no fue posible aislar.

1.1.2 Síntesis y caracterización analítica

Para la obtención de **1** y **2** se llevó a cabo la sustitución directa de un ligando cloruro, por Him y Htz respectivamente, sobre el precursor $(\text{NH}_4)_2\text{ReCl}_6$ (Ecuación 1). Este procedimiento de síntesis se basó en el ya reportado para el compuesto $[(\text{Bu})_4\text{N}][\text{ReCl}_5(\text{pyz})]$ en 2008 por Martínez-Lillo et al.^[1] De este modo, el mejor rendimiento para la síntesis de **1** y **2**, se obtuvo mediante la reacción por calentamiento del precursor de renio(IV) y el ligando correspondiente disueltos en dmf a 125 °C durante 4 hs. Asimismo, se encontró que la relación estequiométrica óptima metal: ligando es de 1:10. Una vez finalizada la reacción se evaporó lentamente la dmf y el sólido obtenido se disolvió en la cantidad mínima de CH_3CN . Sobre esta mezcla se agregó, primero el contraion, y luego la cantidad necesaria de isopropanol (relación acetonitrilo: isopropanol 1:3) para llevar a cabo la cristalización del producto mediante evaporación lenta del disolvente.



Es importante mencionar aquí que este procedimiento de síntesis fue puesto a punto empleando el ligando Him y, una vez optimizada la síntesis de **1**, fue entonces sintetizado el compuesto **2**, que contiene Htz. De este modo, respecto a la síntesis de referencia sólo se mantuvo incambiado el solvente (dmf) como medio de reacción. En primera instancia se observó un bajo rendimiento cuando la síntesis se realizaba a 100°C (temperatura indicada por el procedimiento publicado), y que 5hs de reacción, a una temperatura mayor a 100°C, favorecía la descomposición del precursor de renio(IV). En este último caso sólo se obtenían aceites muy oscuros de los que no es posible aislar el complejo.

Es importante tener en cuenta que, como es habitual en química de coordinación, el principal indicador de avance de reacción en este caso es el cambio de color y de intensidad de color de la solución. Particularmente, en la síntesis de **1** las observaciones resultan similares que las reportadas para el complejo $[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]^-$, para el cual la obtención de una solución marrón anaranjada indica el final de la reacción, mientras que el avance hacia un color más oscuro indica descomposición del precursor y formación de aceites.

Así, tomando el cambio de color de la solución como referencia y trabajando en dmf como medio de reacción, se probaron y optimizaron las demás condiciones de síntesis de

manera de mejorar los valores de rendimiento iniciales. Para ello se trabajaron temperaturas comprendidas entre 100 y 130 °C, tiempos de reacción en un rango de entre dos y seis horas, y relaciones estequiométricas de 1:1 a 1:20. De esta manera, se emplearon diferentes combinaciones de las variables estudiadas. Por ejemplo, para una misma temperatura y tiempo de reacción, se probaron diferentes relaciones estequiométricas. Así, una vez hallada la estequiometría que permitía obtener el mejor rendimiento, se ajustaron una a una las variables temperatura y tiempo.

Por su parte, en el proceso de puesta a punto se comprobó que, en las condiciones de trabajo, la presencia de agua en el medio de reacción favorece la descomposición del precursor de renio(IV), viéndose así sensiblemente afectado el rendimiento de las reacciones. Por esta razón, la dmf debe ser adecuadamente secada para su uso. Se observó además que, al secar los ligandos por 24 hs en desecador a vacío, la mezcla de reacción permanece de un color verde intenso durante todo el proceso de síntesis. Este color se intensifica a medida que avanza la reacción, sin alcanzar a obtenerse una solución marrón. No obstante, sin que necesariamente mejore el rendimiento de la reacción.

Otro aspecto importante a definir fue el uso de un contraion adecuado. Inicialmente se trabajó con tetrabutilamonio, $(\text{NBu}_4)^+$, como se reporta para la síntesis del análogo basado en pyz. Sin embargo, al utilizar este catión los rendimientos obtenidos fueron bajos y los cristales de mala calidad, no aptos para difracción de rayos-X de monocristal. Por esta razón se optó por probar un contraion como el tetrametilamonio, $(\text{NMe}_4)^+$, un catión más pequeño y menos soluble en el medio de cristalización que el $(\text{NBu}_4)^+$. Esta modificación permitió mejorar tanto el rendimiento de la síntesis como la calidad de los cristales obtenidos.

Además de la síntesis de los compuestos **1** y **2**, empleando Him y Htz respectivamente, se intentó sin éxito aislar el hipotético complejo $[\text{ReCl}_5(\text{traz})]^-$. Para ello se emplearon, en primera instancia, las condiciones de síntesis optimizadas para la obtención de **1**, observándose la formación de aceites oscuros que indicaban descomposición del precursor y/o del ligando. Visto esto se redujo gradualmente la temperatura de reacción, luego el tiempo y finalmente la relación estequiométrica metal: ligando. En todos los casos se obtuvo aceites o, en las condiciones de síntesis más moderadas, una solución marrón de donde no fue posible aislar el complejo esperado.

Asimismo, se intentó, también sin éxito, obtener las especies análogas derivadas de bromo, es decir, los complejos $[\text{ReBr}_5(\text{HL})]^-$, siendo HL = Him y Htz. Para ello se utilizaron como medio de reacción diferentes mezclas de acetona e isopropanol, ya que el precursor $[\text{ReBr}_5]^-$ no es estable en dmf y requiere a su vez menores temperaturas de reacción. Esto implicó además el uso de la sal de tetrabutilamonio en lugar de la de amonio, dadas las diferencias de solubilidad de las mismas en el medio de reacción. Más allá de las relaciones estequiométricas ensayadas, de las diferentes proporciones de uno y otro disolvente y del ligando utilizado (Him o Htz), en todos los casos se obtuvieron aceites marrones de los cuales no fue posible aislar el compuesto esperado.

Visto esto, la imposibilidad de obtención de los complejos $[\text{ReBr}_5(\text{HL})]^-$ podría decirse que se debe a una probable inestabilidad del precursor frente a los ligandos. Estos, además de que podrían dar lugar a la formación de especies dinucleares, como se ha observado recientemente para las di- y triazinas,^[33] dan lugar a un medio básico (pK_b Him = 7,0), el cual favorece la descomposición del precursor. Se debe mencionar en este momento que la síntesis de los compuestos $[\text{ReBr}_5(\text{L})]^-$, siendo L = pirazina ($\text{pK}_b = 13,4$), pirimidina ($\text{pK}_b = 12,7$) y piridazina ($\text{pK}_b = 11,7$) tiene lugar en estas condiciones con rendimientos del orden del 60%, [González, R., et al, resultados no publicados]. Estas observaciones reflejan la influencia del carácter ácido base del ligando en la viabilidad de la reacción.

Previo a su utilización como metaloligandos, los compuestos **1** y **2** fueron sometidos a una caracterización primaria mediante espectroscopía infrarroja (FT-IR) y análisis elemental de elementos livianos (AE). En este caso, la información más relevante, extraíble del espectro FT-IR medido, es la ausencia o presencia del ligando de interés. Esto es fácilmente deducible, ya que, una vez obtenido el sólido cristalino verde, bien podría tratarse del producto de interés o, en su defecto, de la sal de $[\text{ReCl}_6]^-$ del contraion utilizado. En este último caso, se esperaría observar en el infrarrojo únicamente las bandas características de los enlaces N-C y C-H pertenecientes al $(\text{NMe}_4)^+$. Sin embargo, al medir los espectros de **1** y **2**, además de las bandas del catión, se observan para cada uno de estos compuestos las bandas esperadas a 3140 y 3029 cm^{-1} (**1**), y a 3320 y 3270 cm^{-1} (**2**) para los grupos amino aromáticos. Asimismo, una serie de bandas comprendidas entre 1550 y 1480 cm^{-1} (**1**) 1670 y 1470 cm^{-1} (**2**), dan cuenta de la presencia de enlaces N-C de tipo aromático. Adicionalmente, se midió el espectro del ligando comercial

utilizado para la síntesis en cada uno de los casos, observándose que se trata de espectros similares, donde las bandas del ligando se encuentran desplazadas en los espectros de los productos debido a la coordinación al metal por el nitrógeno. Además, como era de esperar, se observan en los espectros de **1** y **2** las bandas correspondientes al catión $(NMe_4)^+$, siendo las más características las que se encuentran entre 2940 y 2880cm^{-1} , correspondientes a los enlaces C-H.

Asimismo, el análisis elemental de elementos livianos presenta concordancia entre los datos teóricos y experimentales, aunque para llegar a este resultado debió tenerse en cuenta la posible presencia de moléculas de solvente de cristalización. Es importante remarcar que la posterior caracterización cristalográfica de los compuestos confirmó esta observación.

Una vez aislados, **1** y **2** fueron utilizados como metaloligandos para coordinar iones Cu^{II} , obteniéndose así los compuestos dinucleares **3** y **4**. Para ello se utilizó CH_3CN como solvente y un exceso del ligando tren. Este ligando actúa simultáneamente como ligando hacia el cobre(II) y como base para desprotonar al metaloligando. De esta manera, la desprotonación del metaloligando y la formación de los productos tiene lugar prácticamente en simultáneo, formándose instantáneamente un precipitado verde azulado. Esta estrategia es destacable ya que permite mantener la estabilidad de los iones Re^{IV} , los cuales apenas están expuestos a un medio básico por un período de tiempo muy corto, evitándose así la posible hidrólisis del metaloligando.

El sólido obtenido en cada una de las síntesis demostró ser soluble únicamente en solventes como dmf y dmsó. Por esta razón **3** y **4** fueron disueltos en la mínima cantidad de dmf y recristalizados mediante difusión lenta de $i\text{PrOH}$. Luego de la recristalización, el rendimiento de la síntesis fue mayor al 60% en ambos casos.

Es así que el Cu^{II} , dada la variedad de geometrías de coordinación que este puede presentar, junto al uso del ligando tetradentado tren, permitió llevar a cabo la síntesis de compuestos de coordinación empleando **1** y **2** como metaloligandos

Una vez aislados **3** y **4**, se observó mediante espectrometría FT-IR que las bandas previamente comentadas entre 1550 y 1480cm^{-1} (**1**) y entre 1670 y 1470cm^{-1} (**2**), permanecían en los espectros de **3** y **4** respectivamente, como un indicador de la presencia de los ligandos azoles. No obstante, aunque fue posible inferir la presencia del

ligando tren en los sólidos obtenidos, no fue posible extraer más datos concluyentes del espectro infrarrojo de cada uno de ellos dada la complejidad de los mismos. Por su parte, el análisis elemental de elementos livianos para **3** y **4** se ajustó adecuadamente a la fórmula esperada $\{[\text{ReCl}_5(\mu\text{-L})\text{Cu}(\text{tren})]\}$ para estos compuestos, con la salvedad de que se debieron incluir moléculas de disolvente de cristalización para lograr el mejor ajuste de los datos. Dichos resultados fueron confirmados por las medidas cristalográficas, donde se observa en ambos compuestos la presencia de una molécula de dmf y una de $i\text{PrOH}$ de cristalización.

La descripción detallada de los procedimientos de síntesis de **1** - **4**, así como los resultados de análisis elemental y espectroscopía infrarroja, son compaginados en el apartado 1.1.6

1.1.3 Estructura cristalina de los compuestos **1** - **4**

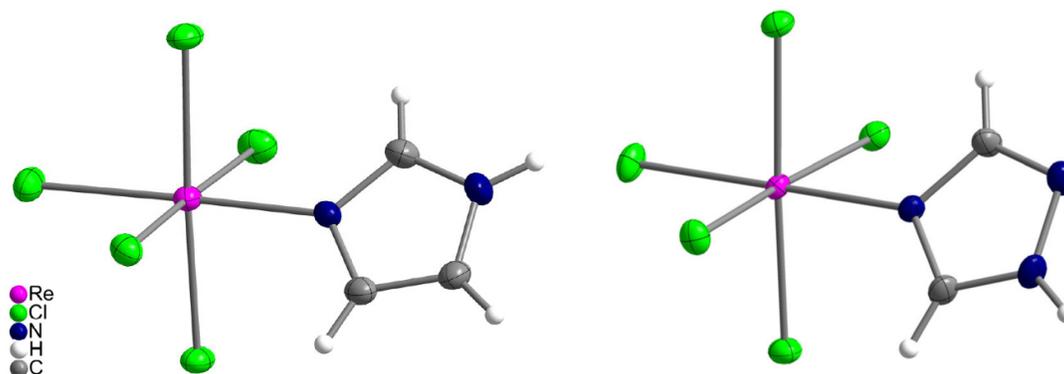


Figura 1.1.1: Estructura molecular de la unidad molecular de los complejos aniónicos **1** (izquierda) y **2** (derecha). En la figura se ha incluido el código de colores para una adecuada identificación de los átomos.

1 cristaliza en un sistema monoclinico con un grupo espacial $P2_1/n$. Su estructura cristalina está constituida por aniones $[\text{ReCl}_5(\text{Him})]^-$, cationes $(\text{NMe}_4)^+$ y moléculas de CH_3CN de cristalización. La cohesión de la estructura viene dada por fuerzas electrostáticas, enlaces de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals. La unidad mínima asimétrica contiene dos moléculas de $[\text{ReCl}_5(\text{Him})]^-$ cristalográficamente independientes. Una de ellas es representada en la Figura 1.1.1. Los iones Re^{IV} presentan en **1** una geometría de coordinación octaédrica levemente distorsionada, de modo que se

encuentra coordinado por cinco aniones cloruro y un átomo de nitrógeno perteneciente al ligando Him. Así, las posiciones ecuatoriales son ocupadas por cuatro aniones cloruro [Cl(1), Cl(2), Cl(3), Cl(4) para Re(1) y Cl(6), Cl(7), Cl(8), Cl(9) para Re(2)], mientras que las posiciones axiales las ocupan N(1) y Cl(5) para Re(1) y N(3) y Cl(10) para Re(2). Las longitudes del enlace Re-N y Re-Cl son en promedio 2.101 y 2.348 Å respectivamente (ver Tabla 1.1.1) similares a las previamente reportadas para compuestos tales como [ReCl₅(pyz)]⁻, [ReCl₅(pym)]⁻, [ReCl₅(pyd)]⁻.^[1,2] Se debe notar que las distancias Re-Cl axiales [Re(1)-Cl(5) = 2.356 (1) Å y Re(2)-Cl(7) = 2.361 (1) Å] son ligeramente mayores que las distancias Re-Cl ecuatoriales (promedio = 2.344 Å).

Tabla 1.1.1: Distancias de enlace Re-N, Re-Cl (Å) para **1**, **2** y el análogo [ReCl₅(pyz)]⁻ con diferentes cationes.

	1	2	NBu ₄ [ReCl ₅ (pyz)]	NH ₂ Me ₂ [ReCl ₅ (pyz)]
Re(1) – N(1)	2.106 (2)	2.109 (2)	2.173 (2)	2.156 (4)
Re(1) – Cl(1)	2.3476 (8)	2.3527 (5)	2.3203 (6)	2.3529 (8)
Re(1) – Cl(2)	2.3418 (9)	2.3537 (5)	2.3362 (6)	2.3435 (9)
Re(1) – Cl(3)	2.3467 (8)	2.3435 (4)	2.3404 (6)	2.3529 (8)
Re(1) – Cl(4)	2.348 (1)	2.3623 (5)	2.3528 (5)	2.3435 (9)
Re(1) – Cl(5)	2.3562 (9)	2.3449 (5)	2.3401 (6)	2.348 (1)
Re(2) – N(3)	2.096 (2)	-	-	-
Re(2) – Cl(6)	2.3393 (8)	-	-	-
Re(2) – Cl(7)	2.3605 (9)	-	-	-
Re(2) – Cl(8)	2.3581 (8)	-	-	-
Re(2) – Cl(9)	2.3342 (9)	-	-	-
Re(2) – Cl(10)	2.3342 (9)	-	-	-

El anillo del ligando Him es plano y las longitudes de enlace C-C y C-N, así como los ángulos C-C-C, C-N-C y N-C-N son similares a los ya reportados para complejos de renio en estados de oxidación menores que también contienen Him.^[21, 22] El plano de coordinación ecuatorial del metal y el plano medio del anillo de Him forman un ángulo diedro de 90.6°. La carga negativa del anión complejo [ReCl₅(Him)]⁻ es compensada por un catión tetrametilamonio, el cual presenta longitudes de enlace N-C, C-H y ángulos C-N-C usuales para este catión.

En el empaquetamiento cristalino de **1**, los cationes tetrametilamonio están intercalados con grupos de [ReCl₅(Him)]⁻, los cuales mantienen interacciones débiles del tipo halógeno...halógeno como se muestran en la Figura 1.1.2.

La distancia Re-Cl...Cl-Re más corta entre los aniones [ReCl₅(Him)]⁻ es de 3.586(1) Å [Cl(3)...Cl(3a), (a) = 2-x, 2-y, 1-z]. Esta interacción entre subunidades adyacentes lleva a

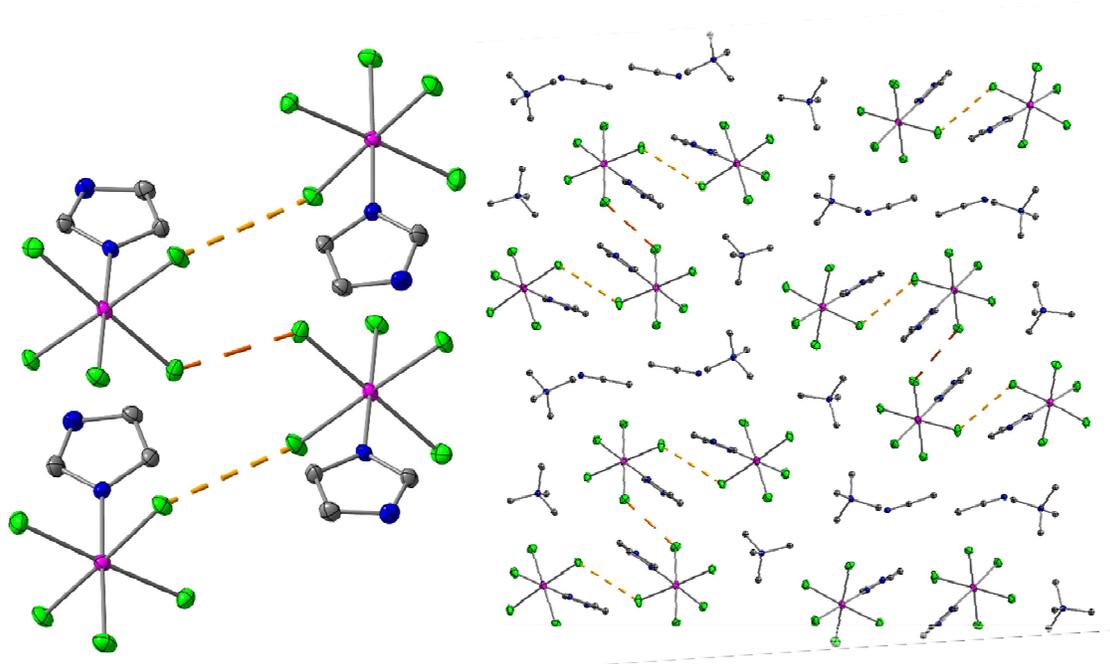


Figura 1.1.2: Estructura supramolecular de **1**. Izquierda: pseudodímero conformado por moléculas de $[\text{ReCl}_5(\text{Him})]^-$ a través de interacciones $\text{Re-Cl}\cdots\text{Cl-Re}$ (líneas punteadas en anaranjado), extendido a pseudotetrámero a través de interacciones $\text{Re-Cl}\cdots\text{Cl-Re}$ más largas (línea punteada en amarillo). Derecha: vista del empaquetamiento cristalino de **1** en la dirección del eje cristalográfico a . Se han omitido los átomos de hidrógenos para mejor visualización de las estructuras.

la formación de pseudodímeros del anión complejo $[\text{ReCl}_5(\text{Him})]^-$. A la derecha en la Figura 1.1.2 se representa esta interacción como una línea punteada de color anaranjado.

Asimismo, si consideramos la segunda distancia $\text{Re-Cl}\cdots\text{Cl-Re}$ más corta $[\text{Cl}(4)\cdots\text{Cl}(9b)]$ 3.710 \AA , $(b) = 0.5+x, 1.5-y, 0.5+z]$, lo que se observa es que existen pseudotetrameros, los cuales se encuentran separados entre sí por los cationes tetrametilamonio (ver Figura 1.1.2).

Finalmente, se han encontrado entre los aniones $[\text{ReCl}_5(\text{Him})]^-$ vecinos enlaces de hidrógeno del tipo $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$, con distancias $\text{N}\cdots\text{Cl}$ que varían entre 3.201 y 3.506 \AA . Estos enlaces de hidrógeno dan lugar a la formación de dobles cadenas de dímeros y tetrámeros que se extienden a lo largo del eje cristalográfico a . A su vez, debido a la orientación de estas cadenas, tiene lugar la formación de un apilamiento π - π entre anillos de Him consecutivos. En este caso, la distancia de los centros es de 3.60 \AA .

(CH₃)₄N[ReCl₅(Htz)]·iPrOH (2)

Como ocurre en **1**, **2** cristaliza en un sistema monoclinico, no obstante, con un grupo espacial P2₁/c. La estructura cristalina de **2** está constituida por aniones [ReCl₅(Htz)]⁻, cationes tetrametilamonio y moléculas de iPrOH de cristalización, unidos mediante fuerzas electrostáticas y de Van der Waals. Por su parte, la unidad mínima asimétrica contiene solo una unidad independiente del anión [ReCl₅(Htz)]⁻, el cual se muestra en la Figura 1.1.1.

Los iones Re^{IV} en **2** presentan un entorno de coordinación análogo al observado en **1**, siendo N(1) el átomo de nitrógeno más lejano respecto al nitrógeno protonado del ligando Htz. Las distancias de enlace Re-N [Re(1)-N(1) = 2.109(1) Å] y Re-Cl [en promedio 2.352 Å] (ver Tabla 1.1.1) son también similares a aquellos de sistemas previamente reportados.^[1,2] A diferencia de lo que sucede en **1**, en **2** la distancia Re-Cl más larga la encontramos en posición ecuatorial [Re(1)-Cl(4) = 2,362 (1) Å] mientras que la distancia Re(1)-Cl(5) axial es menor que el promedio de distancias Re-Cl (2.352 Å).

2 es el primer compuesto reportado en el que Htz es utilizado como ligando hacia el renio(IV), y, de hecho, existiendo solo un ejemplo de compuesto donde este ligando coordina a este metal.^[28] Por esta razón, las referencias estructurales resultan escasas. Sin embargo, se puede afirmar que las distancias experimentales C-C y C-N, así como los ángulos C-C-C, C-N-C y N-C-N en el compuesto **2** son similares a los observados en los complejos Htz-5*d* reportados, y a los observados para Him en **1**.

A diferencia de lo que ocurre en el empaquetamiento cristalino de **1**, en **2** la estructura se mantiene unida únicamente mediante interacciones electrostáticas y fuerzas de Van der Waals. No se observan interacciones halógeno...halógeno ni enlaces de hidrógeno, y la distancia intermolecular Cl...Cl más corta entre aniones vecinos es 5.181 Å. La ausencia de estas interacciones se debe a la eficiencia con la que el contraion mantiene aisladas las moléculas del complejo [ReCl₅(Htz)]⁻ entre sí y respecto a las moléculas de solvente de cristalización. Así, en el primer caso se suprime la posibilidad de interacciones entre halógenos, mientras que en el segundo caso se eliminan las posibles interacciones de la molécula de isopropanol para formar enlaces de hidrógeno con átomos de halógeno o nitrógeno proveniente del ligando. Asimismo, la presencia de las moléculas de isopropanol como solvente de cristalización, en lugar del acetonitrilo menos voluminoso

presente en **1**, también contribuye a mantener a los aniones $[\text{ReCl}_5(\text{Htz})]^-$ aislados en el empaquetamiento cristalino.

$[\text{ReCl}_5(\mu\text{-im})\text{Cu}(\text{tren})]\cdot\text{dmf}\cdot i\text{PrOH}$ (**3**)

El compuesto dinuclear **3** cristaliza en el sistema monoclinico con un grupo espacial $P2_1$. Su estructura cristalina está constituida por las unidades dinucleares neutras de fórmula $[\text{ReCl}_5(\mu\text{-im})\text{Cu}(\text{tren})]$ y moléculas de dmf e $i\text{PrOH}$ como solventes de cristalización. Así el empaquetamiento cristalino resulta estabilizado por una red de enlaces de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals. En la Figura 1.1.3 se puede ver la estructura molecular del complejo.

La unidad mínima asimétrica contiene cuatro unidades dinucleares. Cada unidad dinuclear contiene un catión Re^{IV} y un Cu^{II} unidos entre sí por un puente imidazolato. Así, la distancia intramolecular entre los centros metálicos es aprox. 6.05 Å. Por su parte, los iones Re^{IV} presentan el mismo entorno y la misma geometría de coordinación, previamente descrita en **1**. Las distancias de enlace Re-Cl ecuatoriales en **3** resultan relativamente elongadas respecto a las observadas en **1** [promedios: 2.348Å (**1**) y 2.356Å (**3**)]. Asimismo, las distancias Re-Cl axiales resultan también elongadas [distancia promedio Re-Cl axial: 2.36Å (**1**) y 2,39 Å (**3**)], mientras que las distancias de enlace Re-N, apicales en el compuesto dinuclear, se ha acortado levemente [distancia Re-N promedio: 2.101 (**1**) y 2.080 (**3**) Å]. En la Tabla 1.1.2 se presenta una selección de las distancias de enlace en **3** - **4**.

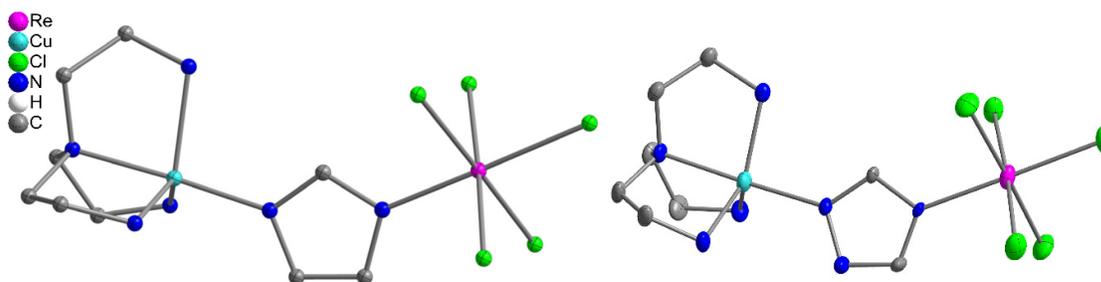


Figura 1.1.3: Estructura molecular los complejos **3** (izquierda) y **4** (derecha). En la figura se ha incluido el código de colores para una adecuada identificación de los átomos. Los átomos de hidrógeno se han omitido para mejor visualización de las estructuras.

Tabla 1.1.2: Distancias de enlace para los complejos **1** – **4**.

	1*	3	2	4
Re(1) – N(1)	2.101	2.082 (9)	2.109 (2)	2.078 (2)
Re(1) – Cl(1)	2.343	2.344 (5)	2.3527 (5)	2.351 (3)
Re(1) – Cl(2)	2.342	2.356 (7)	2.3537 (5)	2.326 (3)
Re(1) – Cl(3)	2.347	2.356 (6)	2.3435 (4)	2.349 (3)
Re(1) – Cl(4)	2.353	2.341 (4)	2.3623 (5)	2.350 (3)
Re(1) – Cl(5)	2.345	2.393 (3)	2.3449 (5)	2.384 (3)
Cu(1) – N(2)	-	1.972 (6)	-	1.990 (8)
Cu(1) – N(3)	-	2.064 (1)	-	2.035 (1)
Cu(1) – N(4)	-	2.170 (1)	-	2.160 (1)
Cu(1) – N(5)	-	2.073 (9)	-	2.057 (9)
Cu(1) – N(6)	-	2.062 (9)	-	2.054 (8)
Re(2) – N(7)	-	2.085 (1)	-	-
Re(2) – Cl(6)	-	2.352 (1)	-	-
Re(2) – Cl(7)	-	2.326 (1)	-	-
Re(2) – Cl(8)	-	2.348 (1)	-	-
Re(2) – Cl(9)	-	2.349 (2)	-	-
Re(2) – Cl(10)	-	2.384 (2)	-	-
Cu(2) – N(8)	-	1.964 (3)	-	-
Cu(2) – N(9)	-	2.064 (4)	-	-
Cu(2) – N(10)	-	2.117 (3)	-	-
Cu(2) – N(11)	-	2.112 (9)	-	-
Cu(2) – N(12)	-	2.063 (8)	-	-
Re(3) – N(13)	-	2.074 (1)	-	-
Re(3) – Cl(11)	-	2.339 (1)	-	-
Re(3) – Cl(12)	-	2.354 (3)	-	-
Re(3) – Cl(13)	-	2.355 (2)	-	-
Re(3) – Cl(14)	-	2.345 (1)	-	-
Re(3) – Cl(15)	-	2.392 (1)	-	-
Cu(3) – N(14)	-	1.967 (6)	-	-
Cu(3) – N(15)	-	2.068 (4)	-	-
Cu(3) – N(16)	-	2.073 (3)	-	-
Cu(3) – N(17)	-	2.171 (8)	-	-
Cu(3) – N(18)	-	2.061 (9)	-	-
Re(4) – N(19)	-	2.082 (1)	-	-
Re(4) – Cl(16)	-	2.341 (2)	-	-
Re(4) – Cl(17)	-	2.357 (1)	-	-
Re(4) – Cl(18)	-	2.356 (1)	-	-
Re(4) – Cl(19)	-	2.344 (1)	-	-
Re(4) – Cl(20)	-	2.393 (1)	-	-
Cu(4) – N(20)	-	1.972 (3)	-	-
Cu(4) – N(21)	-	2.062 (7)	-	-
Cu(4) – N(22)	-	2.064 (5)	-	-
Cu(4) – N(23)	-	2.170 (4)	-	-
Cu(4) – N(24)	-	2.073 (8)	-	-

*Las longitudes de enlace de **1** son informadas aquí como promedio de las moléculas del anión en la unidad asimétrica.

Los iones Cu^{II}, asimismo, presentan una geometría de coordinación de bipirámide trigonal distorsionada, cuyos vértices son ocupados por cinco átomos de nitrógeno, cuatro provenientes del ligando tren y el quinto perteneciente al puente imidazol. Las

tres aminas primarias del tren forman el plano ecuatorial. El nitrógeno proveniente de la amina ternaria [N (6)] y el nitrógeno grupo imino-aromático del im⁻ [N (2)] ocupan el eje axial. Las longitudes de enlace Cu-N en **3** resultan muy similares a las descritas en complejos de Cu^{II}-N-heterociclo y Cu^{II}-tren previamente reportados.^[2,34] Debe puntualizarse aquí que los iones Cu^{II} presentan un cierto desplazamiento, respecto al plano ecuatorial de coordinación, en dirección al átomo de nitrógeno de Him [desviación de 0.169 Å]. Esta desviación también ha sido reportada en complejos como [Cu(tren)(μ-im)Cu(tren)]²⁺ y [Cu(tren)(μ-im)Zn(tren)]²⁺, cuya estructura presenta incluso el mismo sistema cristalino y grupo espacial que **3**.^[34]

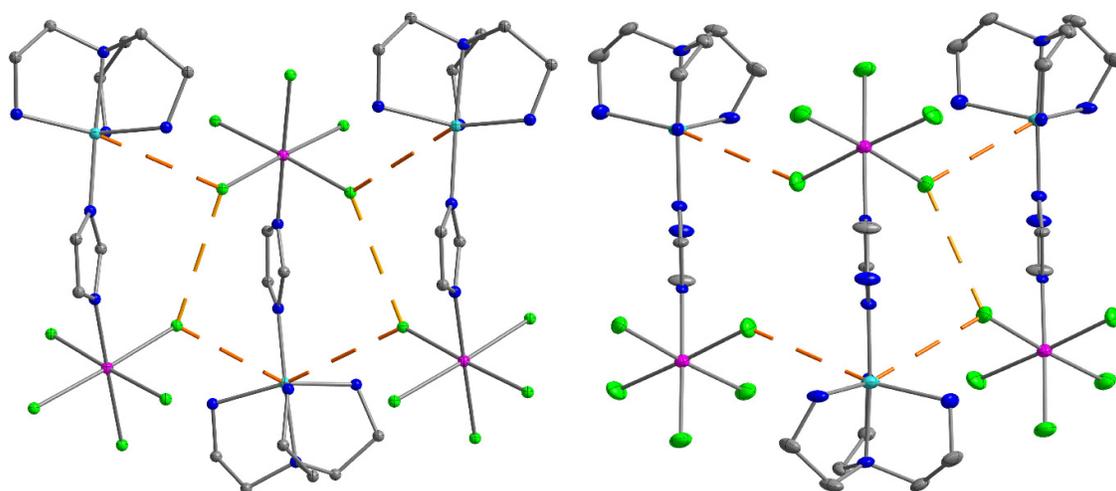


Figura 1.1.4: Estructura supramolecular de **3** (izquierda) y **4** (derecha). Los contactos a través de interacciones Re-Cl...Cl-Re se representan como líneas punteadas en amarillo. Las interacciones Re-Cl...Cu se representan en línea punteada en anaranjado. Se han omitido los átomos de hidrógenos para mejor visualización de las estructuras.

En el empaquetamiento cristalino de **3**, las unidades dinucleares [ReCl₅(μ-im)Cu(tren)] y las moléculas de solvente de cristalización, ⁱPrOH y dmf, interactúan entre sí mediante enlaces de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals. Además, las unidades dinucleares se ubican de manera alternada en la red, como se representan en la Figura 1.1.4. Esta disposición da lugar a débiles interacciones intermoleculares halógeno...halógeno. La distancia intermolecular Re-Cl...Cl-Re más corta es 3.760 Å [Cl(12)...Cl(16)] y la segunda más corta es 3.805 Å [Cl(2)...Cl(6b)]. Mediante estas interacciones se forma una estructura monodimensional en forma de cinta que se extiende a lo largo del eje cristalográfico *b*. Este motivo incluye, además de las interacciones Re-Cl...Cl-Re, contactos Re-Cl...Cu, de modo que se forma un motivo de hexágonos distorsionados, como se ejemplifica en la Figura 1.1.4. Así, cada centro metálico Cu^{II} interactúa con un átomo de Cl

de cada dinuclear adyacente. Las distancias Cu...Cl son variables, siendo la distancia promedio 3.728 Å.

Así, mientras las distancias Re-Cu a nivel intramolecular son aprox. 6.05 Å, a nivel intermolecular son del entorno de 5.70 Å.

Pese a ello, a la hora de realizar el análisis magnetoestructural de los sistemas, será importante recordar que el canje magnético entre los iones metálicos estará determinado por las distancias de enlace. Es a través del enlace que las nubes electrónicas se polarizan dando lugar a un canje magnético de magnitudes variables en función del nivel de solapamiento de los orbitales. Asimismo, las interacciones Re-Cl...Cl-Re antes descritas tienen lugar a una distancia mayor al radio de Van der Waals de los aniones cloruro, y a la distancia más corta determinada para **1** [3.586(1) Å].

*[ReCl₅(μ-tz)Cu(tren)]·dmf·ⁱPrOH (**4**)*

El compuesto **4** cristaliza en el sistema triclinico con un grupo espacial P $\bar{1}$. La estructura está constituida por las unidades dinucleares [ReCl₅(μ-tz)Cu(tren)] y moléculas de dmf e ⁱPrOH como solventes de cristalización. Como en el caso de **3**, la estructura de **4** mantiene su cohesión mediante enlaces de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals. No obstante, la unidad mínima asimétrica en este caso contiene solo una molécula del complejo. En la Figura 1.1.3 se muestra estructura molecular de la unidad dinuclear.

Al igual que **3**, **4** contiene un ion Re^{IV} y un Cu^{II} unidos, en este caso, mediante un puente triazolato. Asimismo, la distancia intramolecular entre los iones metálicos es similar a la observada en **3**, 6.10 Å aprox. Los iones Re^{IV} mantienen la geometría y el entorno de coordinación descrito para el metaloligando **2**. Sin embargo, al contrario de lo que se observa en **3**, en **4** todas las distancias Re-Cl se han acortado levemente en comparación con las observadas en el precursor **2** (2.351 Å y 2.343 Å en promedio para **2** y **4** respectivamente), mientras que el enlace Re-N (2.109 Å en **2**) se ha elongado levemente a 2.157 Å en la unidad dinuclear (ver Tabla 1.1.2).

En lo que respecta al ion Cu^{II}, en **4** presenta también una geometría de coordinación de bipirámide trigonal distorsionada, con un entorno de coordinación análogo al descrito para **3**, con cuatro posiciones ocupadas por los nitrógenos amínicos del ligando tren y la quinta posición es ocupada por el nitrógeno imino-aromático del ligando tz. No obstante, en **4** el ion Cu^{II} presenta un mayor desplazamiento respecto al plano ecuatorial de la

bipirámide, alcanzando a desplazarse 0.334 Å. Llegados a este punto es importante remarcar que no existen estructuras reportadas que contengan a los ligandos tz⁻ y tren coordinando al mismo centro metálico. De cualquier manera, esta desviación del ion Cu^{II} en **4** respecto al plano ecuatorial resultaba esperable dado su carácter análogo a **3**.

En el empaquetamiento cristalino las unidades de [ReCl₅(μ-im)Cu(tren)] interactúan entre sí mediante interacciones débiles de van der Waals, en particular se observan interacciones Re-Cl...Cl-Re, así como enlaces de hidrógeno entre las unidades dinucleares y las moléculas de solvente de cristalización.

Particularmente, las moléculas de ⁱPrOH de cristalización se encuentran en una posición especial, justo en un centro de inversión, lo que se traduce a nivel estructural en un desorden posicional periódico. Este fenómeno implica que, mientras que la estructura supramolecular de **4** podría seguir un patrón análogo al descrito en **3**, como se puede apreciar en la Figura 1.1.4, existe interrupción periódica dada por la elongación de una de las distancias intermoleculares Re-Cl...Cl-Re. De esta manera, la distancia Re-Cl...Cl-Re más corta es 3.758 Å [Cl(3)...Cl(3')] y la segunda más corta 4.051 Å [Cl(4)...Cl(4')]. En forma similar a lo que se observa en **3**, **4** presenta también contactos Re-Cl...Cu con distancias Cl...Cu de 3.765 Å.

1.1.4a Propiedades magnéticas de 1 - 2

Las propiedades magnéticas de **1** fueron medidas sobre una muestra de polvo microcristalino, mientras que no fue posible realizar medidas adecuadas sobre la muestra en polvo de **2**, incluso con protección de eicosano debido a que los cristales son inestables y sufren la pérdida de solvente de cristalización. Por esta razón las medidas de las propiedades magnéticas de **2** fueron realizadas previa disolución del compuesto en la cantidad mínima necesaria de CH₃CN.

La dependencia térmica de la susceptibilidad magnética (χ_M) molar fue medida, tanto para **1** como para **2** en el rango de temperaturas de 300 a 2K. Los resultados obtenidos

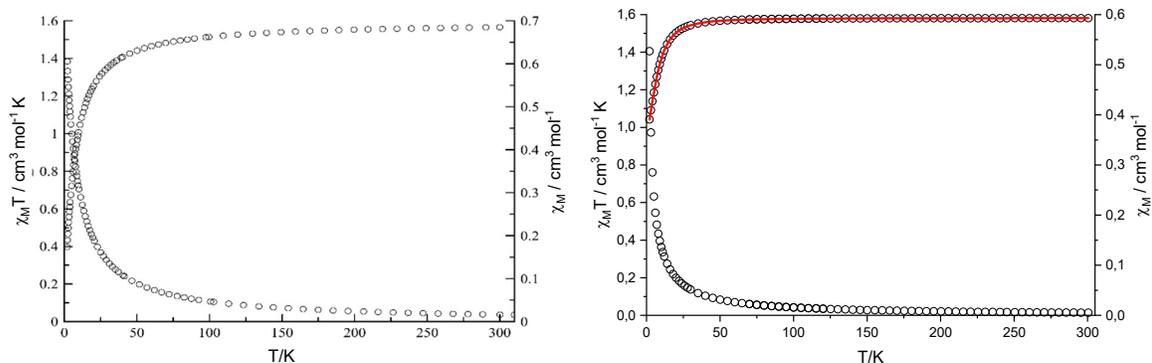


Figura 1.1.5: Variación térmica de χ_M y del producto $\chi_M T$ para los compuestos **1** (izquierda) y **2** (derecha). Los datos experimentales se representan como línea punteada. La línea sólida en rojo representa el ajuste teórico respecto al modelo de la ecuación 1.1-1.5 (2)

se representan gráficamente en la Figura 1.1.5 bajo la forma de χ_M vs T y $\chi_M T$ vs T . A temperatura ambiente, los valores de $\chi_M T$ son de $1.56 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ (**1**) y $1.58 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ (**2**). Estos valores concuerdan con lo esperado para especies mononucleares de Re^{IV} magnéticamente aisladas ($S_{\text{Re}} = 3/2$, $\chi_M T \sim 1.60 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ y $g = 1.85$).

A medida que la temperatura desciende, se observa que los valores de $\chi_M T$ permanecen constantes hasta 85 K (**1**) y 40 K (**2**) respectivamente. Precisamente aquí, a temperaturas bajas es donde las curvas de ambos compuestos muestran diferencias. Mientras que la curva de **2** decrece con una tendencia a alcanzar un valor cercano a $1.00 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, **1** presenta un descenso más pronunciado en los valores de $\chi_M T$. Esto se explica mediante la existencia de interacciones intermoleculares en **1**, no presentes en **2** (ya que este se midió en solución), fenómeno que se analiza más adelante en este apartado.

En ninguno de los casos se observa máximo en la curva de susceptibilidad en el rango de temperatura explorado.

A la luz de los estudios magnetoestructurales previamente reportados sobre compuestos mononucleares de Re^{IV} ,^[5] la caída en $\chi_M T$ observada en **2** puede ser atribuida exclusivamente al fenómeno de desdoblamiento a campo cero, debido al elevado valor de la constante de acoplamiento espín-órbita que presenta el Re^{IV} (ca. $\lambda 1000 \text{ cm}^{-1}$ en el ion libre $5d^3$). De hecho, cuando este ion hexacoordinado presenta una geometría octaédrica, el primer término excitado que surge del término fundamental 4F del ion libre es un $^4T_{2g}$, el cual al ser sometido a una distorsión tetragonal se desdobra en un término 4B_2 y un 4E . Bajo esta nueva configuración, la interacción de estos dos términos excitados con los cuatro microestados del estado fundamental lleva a estos últimos a desdoblarse en dos

dobletes de Kramer, $|\pm 3/2\rangle$ y $|\pm 1/2\rangle$. Estos dobletes se encuentran separados entre sí por un salto en energía $|2D|$, valor que corresponde al desdoblamiento a campo cero generado por la combinación del acoplamiento espín-órbita de segundo orden y el campo cristalino tetragonal.^[5]

Dado que la muestra de **2** se midió en solución, los aniones $[\text{ReCl}_5(\text{Htz})]^-$ están diluidos en el medio, y por tanto magnéticamente aislados. De esta manera, los resultados observados para **2** a bajas temperaturas concuerdan con lo esperado dadas las condiciones de medida (Figura 1.1.5). En este sentido es importante aclarar que estas condiciones nos permiten determinar un valor de D promedio para el compuesto. Y, aunque este no necesariamente coincida con el D del compuesto puro al estado sólido, resulta una buena aproximación.

Por su parte, cuando los datos experimentales de **1** son tratados considerando la especie mononuclear (ver Figura 1.1.5), a bajas temperaturas la caída observada en la curva de $\chi_M T$ vs T alcanza un valor de $0.3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ($1.2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ si se considera el tetrámero supramolecular, ver Figura 1.1.7), muy inferior al esperado para un compuesto mononuclear de renio(IV) aislado ($1.0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$).^[35] Esta caída da cuenta de la existencia de interacciones intermoleculares antiferromagnéticas que tienen lugar en el empaquetamiento cristalino de **1**. Estas interacciones son transmitidas mediante contactos $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$. Las dos interacciones más cortas de este tipo definen una unidad tetramérica supramolecular. Así, estas interacciones débiles no se extienden a lo largo del sólido, razón por la cual no se observa un máximo en χ_M vs T .

Teniendo en cuenta estas consideraciones, se ha analizado por separado el comportamiento magnético de **1** y **2**. Los datos experimentales de este último se han ajustado al Hamiltoniano de la ecuación 1.1 (donde $n = 1$, ya que en este modelo inicial se considera un único ion Re^{IV} magnéticamente aislado) y su derivada expresión teórica de la susceptibilidad magnética (ecuaciones 1.2 – 1.5).^[5]

$$\hat{H} = \sum_{\text{Re}_i}^{n} D_{\text{Re}_i} \left[(\hat{S}_z)^2 - S(S+1)/3 \right] + g_{\text{Re}_i \parallel} \beta H_z \hat{S}_z + g_{\text{Re}_i \perp} \beta (H_x \hat{S}_x + H_y \hat{S}_y) \quad (1.1)$$

$$\chi_{\parallel} = \frac{N g_{\parallel}^2 \beta^2}{4kT} \cdot \frac{1 + 9 \exp(-\frac{2D}{kT})}{1 + \exp(-\frac{2D}{kT})} \quad (1.2)$$

$$\chi_{\perp} = \frac{Ng_{\perp}^2\beta^2}{kT} \cdot \frac{1 + \frac{3kT}{4D} [1 - \exp(-\frac{2D}{kT})]}{1 + \exp(-\frac{2D}{kT})} \quad (1.4)$$

$$\chi_M = \frac{\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp}}{3} \quad (1.5)$$

Con el objetivo de evitar la sobreparametrización del sistema, hemos asumido que, para el ion Re^{IV} , $g = g_{\parallel} = g_{\perp}$ y que los dos iones Re^{IV} de la unidad mínima son magnéticamente equivalentes.

Así, para **2**, el mejor ajuste de los datos experimentales mediante mínimos cuadrados en el rango de temperaturas de 2 a 300 K corresponde a $g = 1,84$ y $|D| = 10.1 \text{ cm}^{-1}$ con un $R = 0.00019$. La curva teórica obtenida se representa como línea sólida en rojo en la Figura 1.1.5. Los valores de g y $|D|$ obtenidos para **2** se encuentran dentro de lo esperado para un complejo mononuclear de Re^{IV} monosustituido y con un entorno de coordinación octaédrico.^[5]

El ajuste de la curva de χT vs T de **1** no puede llevarse a cabo mediante el uso exclusivo del parámetro $|D|$, ya que este no es suficiente para explicar la caída antiferromagnética que se observa a bajas temperaturas. En este sentido, se consideraron dos posibles estrategias a llevar a cabo para el ajuste de las propiedades magnéticas de **1**. La aproximación más simple al problema es usar el coeficiente θ (que se introduce en la ecuación 1.6), que considera todas las interacciones intermoleculares presentes en la estructura. Por otra parte, si analizamos la estructura cristalina de **1**, los aniones complejos se disponen formando tetrámeros mediante interacciones $\text{Re-Cl}\cdots\text{Cl-Re}$. Estas estructuras supramoleculares discretas se encuentran aisladas entre sí por cationes tetrametilamonio y moléculas de solvente de cristalización. Es así que un segundo acercamiento al problema sería tener en cuenta las interacciones intermoleculares de las subunidades discretas. De este modo, el sistema se podría modelar como un tetrámero, al que corresponderían hasta dos parámetros J de canje magnético.

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (1.6)$$

Así, si se tiene en cuenta el primer acercamiento propuesto, la curva se ajusta utilizando g , $|D|$ y θ como variables, a través de las ecuaciones 1.1 ($n = 1$) a 1.6. En esta situación, el mejor ajuste a los datos experimentales corresponde a $g = 1.84$ (1) y $\theta = -2.2$ (4) K y $|D| =$

4.8 (3) cm^{-1} con $R = 0.00094\%$ (Figuras 1.1.6). Debe tenerse en cuenta aquí que el parámetro θ presenta una correlación algorítmica con $|D|$ de 0.8.

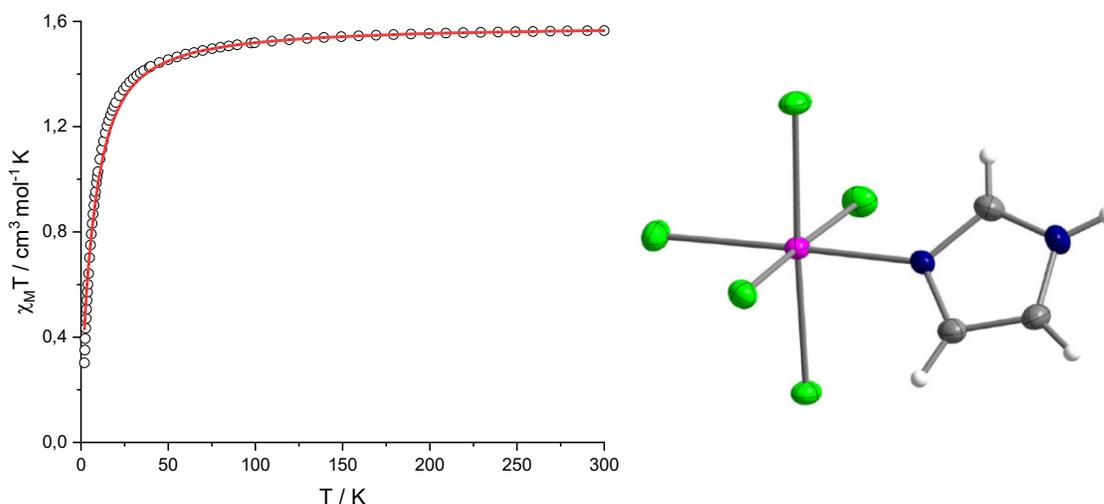


Figura 1.1.6: Variación térmica y ajuste teórico según ecuaciones 1.1 - 1.6 (línea sólida en rojo) del producto χT para **1** considerando un comportamiento magnético de especie mononuclear (izquierda). Estructura molecular del anión $[\text{ReCl}_5(\text{Him})]^-$ (derecha).

Si ahora se considera el segundo acercamiento propuesto y se tiene en cuenta que estamos frente a un tetrámero supramolecular de Re^{IV} (dadas las dos interacciones $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ más cortas presentes en la red cristalina), las propiedades magnéticas de **1** se pueden analizar considerando dos constantes de acoplamiento magnético J (Figura 1.1.7). Dado que existen dos distancias de interacciones $\text{Re}-\text{Cl}\cdots\text{Cl}-\text{Re}$, 3.586 Å y 3.710 Å, se puede asignar a cada tipo de contacto un valor de J , J_1 y J_2 respectivamente. Así, las variables de ajuste para este modelo serían g , $|D|$, J_1 y J_2 . El análisis de datos en este caso se lleva a cabo sumando al Hamiltoniano 1.1, en el que ahora se cuenta con 4 iones Re^{IV} , y la expresión 1.7.

$$\hat{H} = -J_1 \cdot (S_{\text{Re}_2} S_{\text{Re}_3}) - J_2 \cdot (S_{\text{Re}_1} S_{\text{Re}_2} + S_{\text{Re}_3} S_{\text{Re}_4}) \quad (1.7)$$

En primera instancia, dada la alta correlación que presentan J_1 y J_2 en este modelo, y que la distancia $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ de la interacción correspondiente a J_2 es sensiblemente mayor que la correspondiente a la suma de los radios de Van der Waals de Cl , ésta se considerará despreciable. Por tanto, se realiza el ajuste con valor $J_2 = 0$.

El mejor ajuste encontrado en estas condiciones corresponde a los valores $g = 1.80$ (1), $|D| = 4.8$ (2) cm^{-1} , $J_1 = -1.5$ (1) cm^{-1} , $J_2 = 0$, $R = 0.00023\%$ (línea roja en la Figura 1.1.7). La

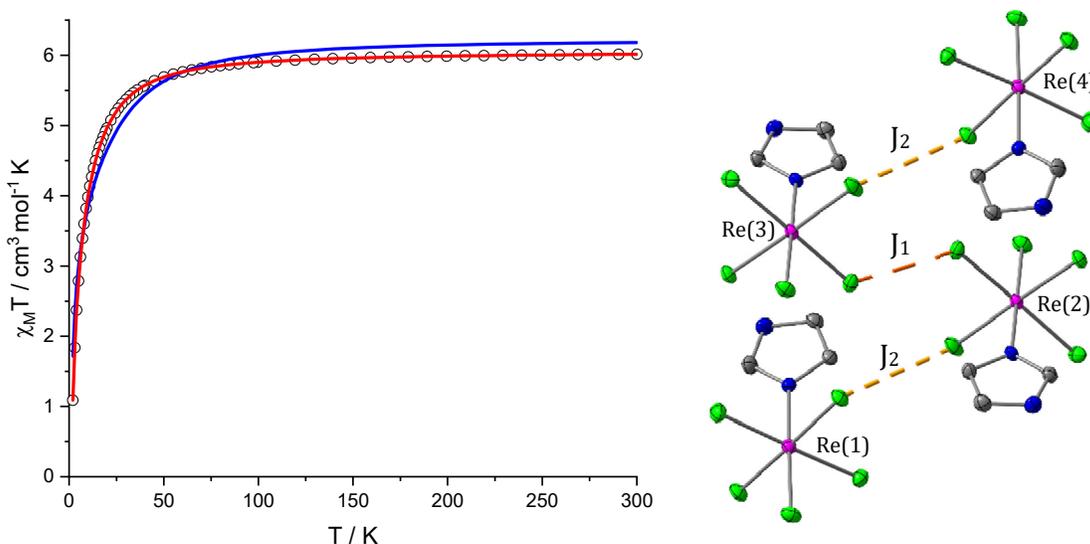


Figura 1.1.7: Variación térmica y ajuste teórico [líneas sólidas en rojo ($J_2 = 0$) y azul ($J_2 \neq 0$), ver texto] del producto χT para **1** considerando un comportamiento magnético de especie tetramérica (izquierda). Estructura molecular del tetrámero de aniones $[\text{ReCl}_5(\text{Him})]^-$ (derecha).

correlación entre J_1 y J_2 es evidente cuando se realizan simulaciones con valores de $J_2 < 0$ entonces J_1 se reduce en valor absoluto respecto al informado, y el modelo pierde ajuste a los datos experimentales. En la Figura 1.1.7 se muestra en línea azul el mejor ajuste obtenido dejando libres todos los parámetros, obteniendo valores de $g = 1.82$ (2), $|D| = 4.8$ (5) cm^{-1} , $J_1 = -0.82$ (2) cm^{-1} , $J_2 = -0,46$ (6) cm^{-1} $R = 0.0012$. Como se puede observar, el valor de $|D|$ se mantiene incambiado dependiendo del modelo. El hecho de que se observe una consistencia en los valores de $|D|$ obtenidos mediante diferentes modelos da una cierta confiabilidad a la magnitud determinada para este parámetro. Finalmente, en vista que el mejor ajuste se alcanza a través de un modelo con un solo J , se puede decir que el compuesto **1** se comporta magnéticamente como un dímero supramolecular

En resumen, se puede decir que el mejor ajuste de los datos experimentales de χT mediante mínimos cuadrados en el rango de temperaturas de 2 a 300 K para el compuesto **2** corresponde a $g = 1.84$ (1) y $|D| = 10.1$ (3) cm^{-1} con un $R = 0.00019$ (2) (Tabla 1.1.3). En el caso del compuesto **1** se utilizaron dos estrategias de ajuste, en las cuales varía la forma de considerar las interacciones intermoleculares, pero en ambas estrategias se obtiene un valor similar para $D_{\text{Re}} = 4.8$ (2) cm^{-1} (Tabla 1.1.3). Los valores de $|D|$ obtenidos para **1** y **2** son del mismo orden ya que ambos compuestos presentan un similar entorno de coordinación. Si bien la diferencia en los valores de $|D|$ en ambos

compuestos ($|D_2| \approx 2|D_1|$) se puede relacionar a las diferentes distorsiones que puede presentar la geometría de coordinación, se debe recordar en este momento que ambos compuestos fueron medidos en diferentes condiciones (**1** como sólido microcristalino y **2** en disolución), lo cual restringe la posibilidad de comparación. Asimismo, también se debe tener presente que en la bibliografía se reportan casos donde incluso para un mismo anión de Re^{IV} , los valores de $|D|$ varían significativamente en función del contraion y el empaquetamiento cristalino de los sistemas. A modo de ejemplo, en la Tabla 1.1.3, junto con los valores determinados para **1** y **2**, se resumen aquellos reportados para diferentes sales del anión $[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]^-$.^[1]

Tabla 1.1.3: Parámetros magnéticos obtenidos para **1** y **2** comparados con los reportados $[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]^-$.

	1	2	$\text{NBu}_4[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]$	$\text{NH}_2\text{Me}_2[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]$
g	1.84 (1)	1.84 (1)	1.83	1.79
$ D $ (cm^{-1})	4.8 (2)	10.1 (3)	9.4	6.7
θ (K)	-2.2 (4)*	-	-	-11.0
J (cm^{-1})	-1.5 (1)**	-	-	-

*Obtenido con el modelo Curie-Weiss

** Obtenido con el modelo de *tetranuclear supramolecular* con interacciones intermoleculares $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$

1.1.4b Propiedades magnéticas de **3** - **4**

Las propiedades magnéticas de **3** y **4** fueron medidas sobre muestras de polvo microcristalino de cada compuesto. La dependencia térmica de la susceptibilidad magnética (χ_M) molar fue medida, tanto para **3** como para **4** en el rango de temperaturas de 300 a 2K. Los resultados obtenidos se representan gráficamente en la Figura 1.1.9 bajo la forma de χ_M vs T y $\chi_M T$ vs T . A temperatura ambiente, los valores de $\chi_M T$ son de $2.04 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ (**3**) y $2.02 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ (**4**). Estos valores concuerdan con lo esperado para

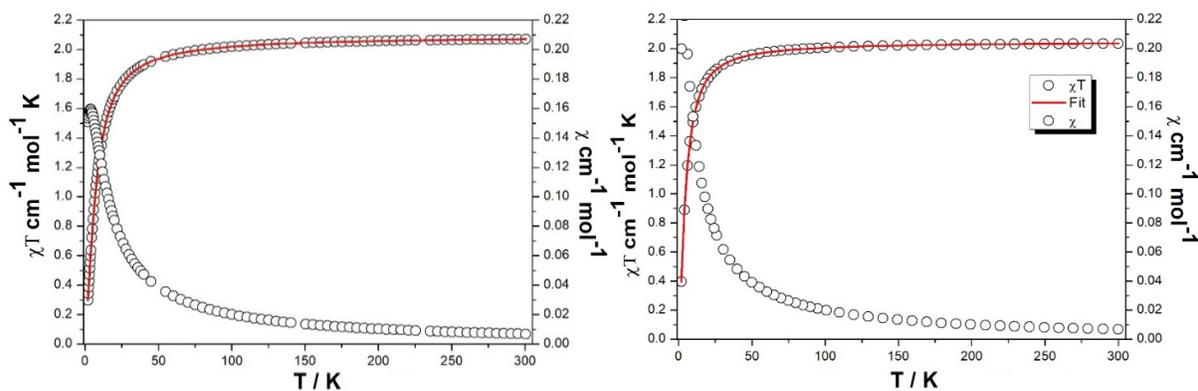


Figura 1.1.8: Variación térmica de χ y del producto χT para **3** (izquierda) y **4** (derecha). Los datos experimentales se representan como línea punteada. El ajuste teórico de los datos se representa como línea sólida en rojo.

especies dinucleares de Re^{IV} y Cu^{II} magnéticamente aisladas ($S_{\text{Re}} = 3/2$, $\chi_{\text{MT}} \sim 1.60 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ y $g = 1.85$; $S_{\text{Cu}} = 1/2$, $\chi_{\text{MT}} \sim 0.375 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ y $g = 2.0$).

A medida que la temperatura desciende, se observa que los valores de χ_{MT} permanecen constantes hasta 90 K (**3**) y 30 K (**4**) respectivamente. A partir de estas temperaturas, ambos compuestos presentan un pronunciado descenso de los valores de χ_{MT} que alcanza valores próximos a $0.4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ a 2 K. Este valor es más bajo que el esperado para la suma χT de los iones aislados a esa temperatura ($\chi T \text{ Re}^{\text{IV}} = 1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, $\chi T \text{ Cu}^{\text{II}} = 0,375 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$), lo cual indica la presencia de interacciones antiferromagnéticas predominantes, confirmadas por la presencia de un máximo a 4 K en la curva de χ vs T. Debe tenerse también en cuenta la anisotropía del Re^{IV} , que también contribuye al descenso de χT .

Según el análisis realizado sobre el empaquetamiento cristalino de **3** y **4**, se descartará a priori la existencia de interacciones intermoleculares, ya que las distancias $\text{Re}-\text{Cl}\cdots\text{Cl}-\text{Re}$ observadas superan el radio de Van der Waals de los iones cloruro. Por otra parte, en **3** y **4**, las distancias $\text{Cl}\cdots\text{Cu}$ en la interacción $\text{Re}-\text{Cl}\cdots\text{Cl}\cdots\text{Cu}$ van desde 3.71 hasta 3.86 Å, mientras que los ángulos $\text{Re}-\text{Cl}-\text{Cu}$ toman valores entre 124° y 138° . Tomando en cuenta estos datos y la relación magnetoestructural reportada para compuestos monodimensionales del tipo $\text{Re}-\text{Cl}-\text{Cu}$ es de esperar que esta interacción sea despreciable desde el punto de vista magnético. [36]

Por esta razón, tanto en **3** como **4**, en un primer análisis se considera que solamente tienen lugar interacciones intramoleculares entre los iones Re^{IV} y Cu^{II} transmitidas a través del puente azolato.

Teniendo en cuenta la naturaleza dinuclear de **3** y **4**, se han analizado los datos experimentales mediante el Hamiltoniano de la expresión 1.8.

$$\hat{H} = -J\hat{S}_{\text{Re}}\hat{S}_{\text{Cu}} + D_{\text{Re}} \left[(\hat{S}_{\text{Re}}^z)^2 - \frac{5}{4} \right] + \beta (\hat{S}_{\text{Re}} g_{\text{Re}} + \hat{S}_{\text{Cu}} g_{\text{Cu}}) H \quad (1.8)$$

Aquí J es la constante de acoplamiento entre los espines locales de los iones Re^{IV} y Cu^{II} . El segundo término de la expresión responde a el desdoblamiento a campo cero del Re^{IV} y el tercer a las contribuciones de efecto Zeeman de ambos iones. En el entendido de evitar la sobreparametrización del sistema, se considera un único valor de la constante giromagnética (g) para el cobre (g_{Cu}), y la se fija la constante g_{Re} al valor obtenido para los

precursores **1** y **2**. De esta manera, el ajuste de las propiedades magnéticas de **3** y **4** se llevó a cabo teniendo en cuenta las variables J , $|D_{\text{Re}}|$, g_{Cu} . Asimismo, se asume que las cuatro moléculas presentes en la unidad mínima asimétrica de **3** son magnéticamente equivalentes.

Así, el mejor ajuste de los datos experimentales de χT [$R = 99.9\%$ (**3**) y 99.6% (**4**)], mediante mínimos cuadrados, en el rango de temperaturas de 2 a 300K corresponde a los valores que se resumen en la Tabla 1.1.4. Como se puede observar, las curvas calculadas con estos parámetros (líneas sólidas en rojo en Figura 1.1.9) reproducen razonablemente bien los datos magnéticos experimentales de **3** y **4**.

Tabla 1.1.4: Parámetros magnéticos obtenidos para **1** - **4**.

	1	2	3*	3**	4*	4**
g_{Re}	1.84 (1)	1.84 (1)	1.84 (1)	1.84 (1)	1.84 (1)	1.84 (1)
g_{Cu}	-	-	2.17 (4)	2.17 (4)	2.07 (2)	2.07 (2)
$ D_{\text{Re}} $ (cm^{-1})	4.8 (2)	10.1 (3)	5.3 (3)	6.2 (5)	4.0 (1)	7.2 (3)
θ (K)	-2.2 (4)*	-	-1.6 (2)	-	-1.1 (1)	-
J (cm^{-1})	-1.5 (1)**	-	8.5 (2)	-2.7 (3)	5.9 (2)	-1.5 (1)

* Modelo que aplica Ley Curie-Weiss

** Modelo basado únicamente en constante de acoplamiento J (intermolecular para **1** e intramolecular para **3** y **4**)

En primer lugar, los valores de g obtenidos se encuentran dentro de lo esperado para los iones metálicos Re^{IV} y Cu^{II} , y próximos a los reportados para compuestos similares.

Resulta de interés en este momento comentar algunos aspectos de la relación entre la estructura y las propiedades magnéticas analizadas a partir de este modelo.

El parámetro D depende de la geometría molecular y de la naturaleza de los ligandos. Para todos los compuestos estudiados el renio presenta geometrías de coordinación octaédricas distorsionadas con un entorno de coordinación similar, dado por cinco átomos de cloro y un nitrógeno de un azolato. Por esta razón, los valores de D tienen un orden de magnitud similar. No obstante, se aprecian diferencias entre los cuatro compuestos, ya que D es sensible a pequeñas distorsiones de la geometría de coordinación. En este sentido se observa que al pasar del compuesto **1** al **3**, las distancias de enlace Re-Cl han aumentado levemente mientras que el enlace Re-N se acorta ligeramente. Esto conlleva un cambio en la axialidad del compuesto que se traduce en un diferente valor de D en **1** y **3**, siendo $D_{\text{Re}}(\mathbf{3}) > D_{\text{Re}}(\mathbf{1})$. En el caso de los compuestos **2** y **4** el entorno de coordinación se modifica en sentido contrario al descrito para **1** y **3**. Al pasar de **2** a **4** las distancias Re-Cl se acortan mientras que el enlace Re-N se elonga, y

como resultado del ajuste se obtiene un valor de $D_{\text{Re}}(\mathbf{4}) < D_{\text{Re}}(\mathbf{2})$. De todas formas, aquí se debe tener presente que la medida de $D_{\text{Re}}(\mathbf{2})$ se ha realizado en solución, donde distancias y ángulos del entorno de coordinación pueden variar respecto al estado sólido. Más allá de esto, la magnitud de la variación es pequeña y se ve afectada por el error intrínseco de las limitaciones de los modelos.

Estos comentarios tienen como objetivo resaltar observaciones y no pretenden ser una correlación magnetoestructural acabada, ya que para ello se necesitaría contar con un número mayor de compuestos en estudio medidos en las mismas condiciones, tener valores de D más confiables (en ausencia de interacciones magnéticas intermoleculares o medidos por EPR) que los que se obtienen por un ajuste de un modelo que presenta varias limitaciones, y por otra parte, sustentar el cálculo de los valores de D por métodos teóricos.

Por otra parte, esta variabilidad en los valores de D a pesar del similar entorno de coordinación no es excepcional, y puede observarse en otros compuestos, por ejemplo en la familia $\text{Cat}[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]$, siendo Cat^+ los cationes NBu_4^+ , NMe_4^+ , NH_2Me_2^+ , y el compuesto relacionado $[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]_2[\text{Ni}(\text{cyclam})]$. En estos compuestos al variar los cationes los valores de D van desde 5,0 a 9,4 cm^{-1} . Además, cuando este anión complejo se usa en la preparación de compuestos polinucleares Re-Cu-Re, el valor de D_{Re} calculado presenta un aumento muy importante respecto a los mononucleares de renio. En este compuesto trinuclear existe un estiramiento de ambas distancias de enlace axiales en los centros Re^{IV} respecto de los mononucleares, que podría explicar el origen del diferente valor en D .^[1]

En lo que respecta a la constante de acoplamiento magnético, debe mencionarse que la interacción magnética a través de un puente azolato, o derivado de éste, ha sido largamente estudiada, fundamentalmente en compuestos homometálicos. Una gran parte de estos compuestos son dinucleares de cobre con puente imidazol o derivado de éste, en los cuales el valor de J varía desde -38 a -88 cm^{-1} .^[11,37-39] La interacción en estos compuestos se transmite por vía σ , e independientemente de si la interacción se da a través de orbitales dx^2-y^2 o dz^2 , se observa un buen solapamiento a través del puente. No obstante, el solapamiento depende del valor del ángulo α , como se puede ver en la Figura 1.1.10. Este solapamiento es máximo para $\alpha = 180^\circ$ y disminuye con el ángulo, anulándose a valores cercanos a 90° (ortogonalidad). Olivier Kahn demostró la dependencia del parámetro de acoplamiento J según la expresión 1.9.^[43]

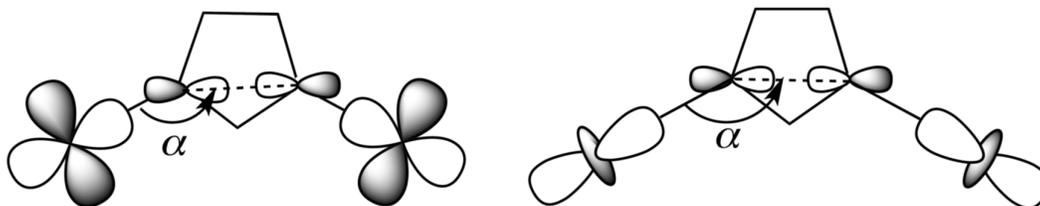


Figura 1.1.10: Caminos de canje magnético y su dependencia del ángulo α entre dos iones Cu^{II} con orbitales d magnéticos de simetría s dx^2-y^2 (izquierda) y dz^2 (derecha).

$$J \cong 2K - 4S^2 \quad (1.9)$$

Aquí K es la integral bielectrónica de intercambio (siempre positiva) y S es el solapamiento entre orbitales magnéticos. En general $S^2 \gg K$, por lo que en la mayoría de los casos $J < 0$, es decir la interacción es antiferromagnética. Además, dado que el valor de K se mantiene casi constante para un mismo puente (depende de la distancia), el acoplamiento antiferromagnético es proporcional a S^2 . De esta manera, J depende directamente del ángulo α [$\text{Cu-N}(\text{Im})-\text{C}(\text{Im})$], pudiendo llegar a ser $J > 0$ (interacción ferromagnética) para ángulos cercanos a 90° (ortogonalidad entre orbitales magnéticos).

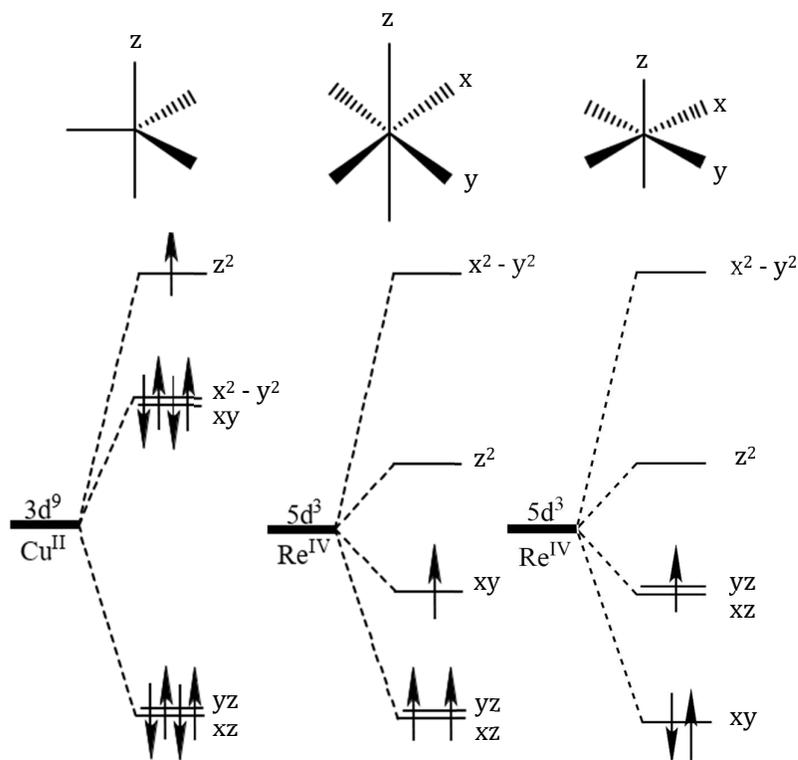


Figura 1.1.11: Desdoblamiento de los orbitales d de un ión Cu^{II} bajo una geometría de bipirámide trigonal (izquierda) y de un ión Re^{IV} con simetría octaédrica con elongamiento (centro) y estrechamiento (derecha) axial.

Para **3** y **4**, se han obtenido valores de la constante de acoplamiento magnético $J = -2.7$ (**3**) cm^{-1} (**3**) y -1.5 (**1**) cm^{-1} (**4**). En ambos compuestos se observan valores similares, lo cual es de esperar dado que se trata de estructuras análogas. Sin embargo, llama la atención la naturaleza antiferromagnética de la interacción, ya que los orbitales magnéticos de renio y cobre involucrados son ortogonales y por lo tanto se esperaría un canje ferromagnético. Se debe notar también que los valores de J obtenidos son mucho más pequeños en valor absoluto que para los dímeros de cobre.

En el caso de **3** y **4** el orbital magnético del Cu^{II} , que presenta una geometría de bipirámide trigonal, es el d_{z^2} , que tiene simetría σ respecto del enlace $\text{Cu-N}(\text{Im})$, mientras que el Re^{IV} presenta tres orbitales magnéticos (d_{xy} , d_{xz} y d_{yz}) los cuales interaccionan por vía π con el Cu , tal y como se muestra en las Figura 1.1.11 y 1.1.12. Así, para ángulos α [$(\text{M-N}(\text{Im})-\text{N}(\text{Im}))$], de 180° , $\theta = 90^\circ$ (θ es el ángulo diedro formado entre el anillo del Im^- y el plano del orbital t_{2g} del renio (IV) que permite mayor interacción), así como $\delta = 180^\circ$ (δ es el ángulo entre el enlace Re-N y le plano del anillo Im^-) el solapamiento de los orbitales magnéticos es nulo, de manera que se observaría una interacción ferromagnética ($J > 0$). Sin embargo, cualquier desviación de estos ángulos conlleva a un cierto solapamiento y por tanto una posible interacción antiferromagnética. Este sería el argumento para explicar la débil interacción antiferromagnética observada en **3** y **4**, a partir del modelo de ausencia de interacciones intermoleculares

Mas allá del anterior análisis del comportamiento magnético de **3** y **4**, se debe tener presente que se encuentran reportados en bibliografía algunos ejemplos de compuestos que muestran una simetría de orbitales similar a **3** y **4**, pero las interacciones magnéticas

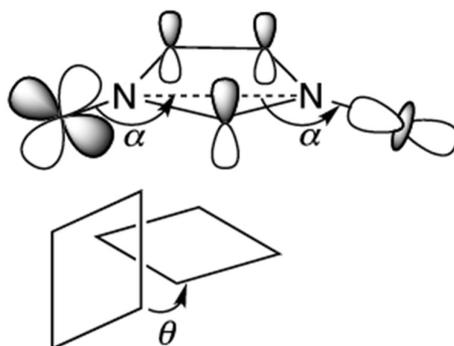


Figura 1.1.12: Caminos de canje magnético y su dependencia los ángulos α y θ entre dos iones Cu^{II} con orbitales d magnéticos de simetría $s dx^2-y^2$ (izquierda) y d_{z^2} (derecha).

observadas son de naturaleza ferromagnética.^[41,42] Dado este hecho, se ha planteado un

modelo alternativo de interacciones en el cual se puede considerar que, si bien la distancia de los contactos intermoleculares Cl...Cl es mayor a la suma de radios de Van der Waals, estos son transmitidos en forma extendida en una dimensión. Así, estas interacciones extendidas podrían contrarrestar una posible interacción intramolecular ferromagnética entre los portadores de espín, Re^{IV} y Cu^{II}, a través del puente azolato. De esta consideración resultaría una interacción antiferromagnética predominante que se manifiesta con la contribución al descenso en la curva de χT . Por ello se analizan los datos con el mismo hamiltoniano de la ecuación 1.8 pero se agrega ahora un término que toma en cuenta las interacciones intermoleculares antiferromagnéticas. Los parámetros obtenidos para el mejor ajuste con este modelo son $g_{Re} = 1.84$ (1) (3, 4), $g_{Cu} = 2.17$ (4) (3) y 2.07 (2) (4), $|D| = 5.25$ (3) cm^{-1} (3) y 4.01 (1) cm^{-1} (4), $\theta = -1.58$ (2) K (3) y -1.06 (1) K (4), $J = 8.47$ (2) cm^{-1} (3) y 5.93 (2) cm^{-1} (3). Las curvas así obtenidas ajustan adecuadamente a los datos experimentales con un $R = 0,00025$ que refleja un ajuste de calidad similar al obtenido con el modelo de interacción intramolecular antiferromagnética en ausencia de interacciones intermoleculares.

En este modelo, dejando libres todos los parámetros, se obtienen valores de $J > 0$ indicando interacción de naturaleza ferromagnética, mientras que el resto de los parámetros toma valores similares a los obtenidos en el modelo anterior. En este caso entonces, el resultado de J estaría de acuerdo con lo esperado teniendo en cuenta la ortogonalidad de orbitales.

En vista de la factibilidad de ambos modelos que arrojan resultados en direcciones contrarias en lo que respecta a la naturaleza del intercambio magnético a través de los ligandos azolato, resulta claro que se necesita trabajo adicional para explicar el comportamiento magnético del sistema. Estudios teóricos, así como medidas magnéticas en solución podrían brindar mayor información para así resolver los problemas aquí planteados.

Desafortunadamente no se han reportado estudios magneto-estructurales sobre compuestos Cr^{III}-im-Cu^{II} con estructuras resueltas, con los que se podría establecer comparaciones. Sin embargo, debe mencionarse que se encuentra publicado un trabajo donde se propone la síntesis de sistemas en los cuales los iones Cr^{III} se encuentran coordinados por tetrafenilporfirinato e interactúan con un ion Cu^{II} a través de un derivado de imidazol. En este complejo la principal vía de interacción es el puente

imidazol, y, en base a medidas magnéticas parciales, se postula interacciones ferromagnéticas transmitidas a través de éste.^[40] Los compuestos heterometálicos con estudios magnéticos completos son escasos y fundamentalmente presentan al imidazol como sustituyente de un ligando quelante. Dentro de estos, sólo hemos encontrado tres ejemplos con interacciones ferromagnéticas. Dos de ellos corresponden a compuestos $\text{Ru}^{\text{III}} (t_{2g}^5, S = 1/2) - \text{Cu}(\text{II}),$ ^[41] y $\text{Fe}^{\text{III}} (t_{2g}^5, S = 1/2) - \text{Cu}^{\text{II}}$ ^[42] donde los orbitales magnéticos son $t_{2g} - e_g$ que verifican ortogonalidad. El otro ejemplo corresponde a un sistema $\text{Mn}^{\text{III}} (t_{2g}^3 e_g^1, S=2) - \text{Fe}^{\text{III}}$ (espín bajo, $t_{2g}^5, S = 1/2$) en el cual, algunas interacciones de pares de orbitales magnéticos se presentan ortogonales ($e_g - t_{2g}$) pero otras presentan solapamiento ($t_{2g} - t_{2g}$).

1.1.5 Conclusiones

Se ha puesto a punto la síntesis de dos nuevas especies mononucleares de Re^{IV} de la fórmula $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{ReCl}_5(\text{Him})] \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN}$ (**1**) y $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{ReCl}_5(\text{Htz})] \cdot i\text{PrOH}$ (**2**). Estos compuestos fueron utilizados como metaloligandos para coordinar al ion Cu^{II} , obteniéndose los dinucleares $[\text{ReCl}_5(\mu\text{-im})\text{Cu}(\text{tren})] \cdot \text{dmf} \cdot i\text{PrOH}$ (**3**) y $[\text{ReCl}_5(\mu\text{-tz})\text{Cu}(\text{tren})] \cdot \text{dmf}$ (**4**). **1** - **4** fueron caracterizados magnetoestructuralmente mediante difracción de rayos - X de monocristal y magnetometrías en SQUID. El análisis de propiedades magnéticas para estos compuestos concuerda en términos generales con lo esperado.

Desde el punto de vista sintético, tanto el uso de Cu^{II} como del ligando tren permitieron controlar adecuadamente la nuclearidad de los compuestos. Así, la obtención de **3** y **4** permitió realizar el primer análisis de canje magnético entre un ion metálico $5d$ y un $3d$ a puente azol.

Mediante la aplicación de los Hamiltonianos adecuados para cada caso, se han determinado los principales parámetros magnéticos que definen **1** - **4**. Asimismo, se ha visto que dependiendo del modelo de ajuste utilizado, se obtienen diferentes resultados en lo que refiere al acoplamiento magnético entre los iones Re^{IV} y Cu^{II} a través de ambos puentes azolato, im (**3**) y tz (**4**). En el caso del modelo de interacciones intramoleculares Re-Im-Cu antiferromagnéticas, la intensidad de este acoplamiento es mucho menor a la observada en sistemas $\text{Cu}^{\text{II}} - \text{Cu}^{\text{II}}$ con puente imidazolato.

Dado que estos resultados dejan abierta la posibilidad de dos modelos diferentes para interpretar las propiedades magnéticas de **3** y **4**, se requiere realizar experimentos

adicionales que arrojen más evidencia sobre la naturaleza de la interacción magnética entre Re y Cu en estos compuestos. Esto, sumado al hecho de los escasos reportes de estudios magnéticos realizados en compuestos heterometálicos con puente azolato, en particular de especies conteniendo iones $4d$ o $5d$, justifican la pertinencia de la continuidad en el estudio de sistemas $\text{Re}^{\text{IV}}\text{-(Im)}\text{-M}$.

1.6 Parte experimental

1.6.1 Materiales y métodos:

Todos los reactivos fueron utilizados sin purificación posterior. El hexaclororrenato de amonio fue sintetizado a partir de ácido perrénico siguiendo un procedimiento similar al reportado en la literatura^[43] sustituyendo KReO_4 por HReO_4 y el cloruro de potasio por cloruro de amonio. Los solventes fueron secados con tamices de tamaño de poro adecuado durante las 24 hs previas a su uso. La dmf fue secada con un tamiz molecular de un tamaño de poro de 4 Å, mientras que el resto de los solventes se secaron con tamices de 3 Å.

Los espectros infrarrojos fueron medidos en un espectrofotómetro Nicolet FT-IR 5700, utilizando cápsulas de KBr y en un rango de 4000 a 400cm^{-1} .

El análisis elemental de elementos livianos fue realizado por el servicio de microanálisis SCSIE de la Universidad de Valencia, España.

1.6.2 Síntesis

$(\text{CH}_3)_4\text{N}[\text{ReCl}_5(\text{Him})] \cdot \frac{1}{2} \text{CH}_3\text{CN}$ (1**):** Una mezcla de $(\text{NH}_4)_2\text{ReCl}_6$ (196mg, 0,45mmol) e Him (306mg, 4,5mmol) disueltos en dmf (3mL) se agitó durante 4 hs a $125\text{ }^\circ\text{C}$. Una vez finalizada la reacción, se evaporó calentó la solución a $70\text{ }^\circ\text{C}$ hasta evaporación completa del disolvente. El sólido fue redisolto en 5 mL de CH_3CN y sobre esta mezcla se agregó $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ (150 mg, 1,37 mmol) disuelto en 5mL del mismo disolvente. Se filtró la solución y se dejó evaporar obteniéndose cristales verdes de **1** adecuados para difracción de rayos - X. El rendimiento fue de 70%. Los datos de IR seleccionados son [KBr , $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$]: 3140m, 3029w, 2922vw, 1546w, 1510w, 1482vs, 1432m, 1320w, 1250m, 1180m, 1122m, 1106m, 1068vs, 949s, 752s, 643s, 606m. Análisis elemental calculado para $\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{Cl}_{10}\text{N}_7\text{Re}_2$: C, 18.36; H, 3.35; N, 9.32%. Experimental: C, 18.81; H, 3.52; N, 9.44%.

$(\text{CH}_3)_4\text{N}[\text{ReCl}_5(\text{Htz})]\cdot i\text{PrOH}$ (2): Para la síntesis de **2** se siguió un procedimiento similar al llevado a cabo para la obtención de **1**, sustituyendo Him por Htz. El rendimiento fue del 60%. Los datos de IR seleccionados son $[\text{KBr}, \nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}]$: 3320m, 3270w, 2935vw, 1662s, 1616w, 1503s, 1472w, 1386m, 1311w, 1267m, 1207w, 1148m, 1094w, 1060m, 1002w, 903w, 652m, 628w. Análisis elemental calculado para $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{Cl}_5\text{N}_4\text{Re}$: C, 14.22; H, 2.98; N 11.60 %. Experimental: C, 14.30; H, 3.08; N 11.90%.

$[\text{ReCl}_5(\mu\text{-im})\text{Cu}(\text{tren})]\cdot\text{DMF}\cdot i\text{PrOH}$ (3): Sobre una solución de **1** (15mg, 0,03mmol) en 1 mL de CH_3CN se agregó $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ disuelto en un 1 mL del mismo solvente. Después de agitar la mezcla durante 5 min, se agregó una dilución de tren 1:100 en CH_3CN (900 μL). Se filtró el precipitado y se disolvió en 2 mL de dmf. Mediante difusión directa de $i\text{PrOH}$ se obtuvieron cristales verde oscuros con un rendimiento del 65%. Algunos de estos cristales resultaron adecuados para difracción de rayos - X. Los datos de IR seleccionados son $[\text{KBr}, \nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}]$: 3332vs, 3320s, 3268s, 2963vw, 2921vw, 2876vw, 1653w, 1501s, 1138s, 1061m, 1006w, 985m, 970m, 902w, 873w, 657m. Análisis elemental calculado para $\text{C}_{15}\text{H}_{37}\text{N}_7\text{O}_2\text{Cl}_5\text{CuRe}$: C, 21.68; H, 4.19; N, 14.45 %. Experimental: C, 21.67; H, 4.19; N, 14.29 %.

$[\text{ReCl}_5(\mu\text{-tz})\text{Cu}(\text{tren})]\cdot\text{DMF}$ (4): Para la síntesis de **4** se siguió un procedimiento similar al llevado a cabo para la obtención de **3**, sustituyendo **1** por **2**. Los datos de IR seleccionados son $[\text{KBr}, \nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}]$: 3418s, 3321vs, 3270s, 2925vw, 2883vw, 1662vs, 1616m, 1503s, 1386w, 1312w, 1287w, 1208w, 1148m, 1060m, 100w, 974w, 903w, 653m, 627w. Análisis elemental calculado para $\text{C}_{11}\text{H}_{28}\text{N}_8\text{OCl}_5\text{CuRe}$: C, 18.47; H, 3.94; N, 15.66 % . Experimental: C, 18.96; H, 3.89; N, 15.78 %.

1.6.3 Determinación de la estructura cristalina

Los datos de difracción de rayos - X de monocristal para los compuestos **1** - **3** fueron tomados en un difractómetro Bruker Nonius X8APEXII con detector de área, y para **4** en un Bruker APEXII, con radiación de $\text{Mo-K}\alpha$ monocromada por grafito ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) en todos los casos. Todas las medidas fueron realizadas a 293 K. Las estructuras fueron resueltas por métodos directos utilizando ShelxS. Los modelos fueron refinados con SHELXL-2017 en ShelXle.^[44] En todos los casos se aplicaron correcciones de absorción. Los métodos utilizados se encuentran listados en la Tabla 1.1.5 junto con el resumen de

los resultados de refinamiento. Los gráficos de estructura molecular y supramolecular fueron realizados utilizando Diamond 4.0.

Tabla 1.1.5: Resumen de parámetros cristalográficos de **1** – **4**.

Compound	1	2	3	4
Formula	C ₁₆ H ₃₅ Cl ₁₀ N ₇ Re ₂	C ₉ H ₂₃ Cl ₅ N ₄ ORe	C ₁₂ H ₂₉ Cl ₅ N ₄ O ₂ CuRe	C ₁₂ H ₂₉ Cl ₅ N ₄ O ₂ CuRe
M _r /gmol ⁻¹	1052.41	566.77	727.79	727.79
Crystal system	monoclinic	monoclinic	orthorhombic	triclinic
Space group	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁</i>	<i>P$\bar{1}$</i>
<i>a</i> /Å	7.2599	16.689	9.307 (2)	9.304 (3)
<i>b</i> /Å	15.222	6.9121	21.384 (1)	12.044 (4)
<i>c</i> /Å	30.266	18.589	27.854 (1)	12.951 (3)
α /°	90.00	90.00	90.0	68.268 (1)
β /°	93.49	116.3	90.0	86.616 (1)
γ /°	90.00	90.00	90.0	73.885 (1)
<i>V</i> /Å ³	3338.5	1922.6	5382.7	1293.6
Z	4	4	8	2
D _c /gcm ⁻³	2.094	2.387	2.964	1.868
μ (Mo-K α)mm ⁻¹	8.066	7.039	7.533	6.033
F(000)	2000	1372	1837	707
Goof	1.021	1.045	1.122	1.105
R ₁ [I>2 σ (I)]	0.0344	0.0279	0.0932	0.0810
wR ₁ [I>2 σ (I)]	0.0438	0.0491	0.1903	0.1449

1.6.4 Medidas magnetométricas

La medida de las propiedades magnéticas de muestras policristalinas de **1** – **4** fueron llevadas a cabo en un magnetómetro SQUID Quantum Design. Las medidas de susceptibilidad magnética se realizaron en el rango de 1.9 – 300K bajo un campo continuo (dc) de 1000 (T > 20 K) y 250 G (1.9 ≤ T ≤ 20K). Se aplicaron correcciones para las contribuciones diamagnéticas provenientes tanto de los soportes de las muestras (cápsulas de 5,0 mg cada una) como de los átomos que las constituyen. Los datos experimentales fueron ajustados utilizando el software de ajuste magnético PHI.^[45]

Referencias

1. Martínez-Lillo, J., Armentano, D., Marino, N., Arizaga, L., Chiozzzone, R., González, R., Kremer, C., Cano, J., Faus, J. (2008). Pentachloro(pyrazine)rhenate(IV) complex as precursor of heterobimetallic pyrazine-containing $\text{Re}^{\text{IV}}_2\text{M}^{\text{II}}$ (M = Ni, Cu) species: synthesis, crystal structures and magnetic properties. *Dalton Transactions*, (34), 4585-4594.
2. Arizaga, L., González, R., Chiozzzone, R., Kremer, C., Cerdá, M. F., Armentano, D., DeMunno, G., Lloret F., Faus, J. (2008). Synthesis, crystal structure, electrochemical and magnetic properties of $(\text{NBu}_4)[\text{ReCl}_5(\text{L})]$ with L= pyrimidine and pyridazine. *Polyhedron*, 27(2), 552-558.
3. Arizaga, L., González, R., Armentano, D., De Munno, G., Novak, M. A., Lloret, F., Julve, M., Kremer, C., Chiozzzone, R. (2016). Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Properties of Heteropolynuclear $\text{Re}^{\text{IV}}\text{M}^{\text{II}}$ Complexes Based on the Robust $[\text{ReCl}_5(\text{pyzCOO})]_2$ -Unit (pyzCOO= 2-pyrazinecarboxylate). *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2016(12), 1835-1845.
4. Martínez-Lillo, J., Armentano, D., De Munno, G., Lloret, F., Julve, M., Faus, J. (2006). A two-dimensional ReIVAgI compound: X-ray structure and magnetic properties. *Crystal growth & design*, 6(10), 2204-2206.
5. Martinez-Lillo, J., Faus, J., Lloret, F., Julve, M. (2015). Towards multifunctional magnetic systems through molecular-programmed self assembly of Re (IV) metalloligands. *Coordination Chemistry Reviews*, 289, 215-237.
6. Wei, X. Q., Pi, Q., Shen, F. X., Shao, D., Wei, H. Y., & Wang, X. Y. (2018). Syntheses, structures, and magnetic properties of three new Mn II–[Mo III (CN) 7] 4– molecular magnets. *Dalton Transactions*, 47(34), 11873-11881.
7. Stetsiuk, O., Petrusenko, S. R., El-Ghayoury, A., Kokozay, V. N., & Avarvari, N. (2018). Tetrathiafulvalene Schiff base Cu (II) 1D coordination polymer upon a metallo-ligand approach. *Inorganica Chimica Acta*, 475, 172-176.
8. Martínez-Lillo, J., Armentano, D., Fortea-Pérez, F. R., Stiriba, S. E., De Munno, G., Lloret, F., Julve, M., Faus, J. (2015). A Chiral, Photoluminescent, and Spin-Canted $\{\text{CuIReIV}_2\}_n$ Branched Chain. *Inorganic chemistry*, 54(10), 4594-4596.
9. Seela, J. L., Knapp, M. J., Kolack, K. S., Chang, H. R., Huffman, J. C., Hendrickson, D. N., Christou, G. (1998). Structural and magnetochemical properties of mono-, di-, and trinuclear manganese (III) dithiolate complexes. *Inorganic chemistry*, 37(3), 516-525.
10. Patrick, B. O., Reiff, W. M., Sánchez, V., Storr, A., Thompson, R. C. (2004). Poly [(2, 2'-bipyridine) tetrakis (imidazolato) diiron (II)]: Structural and Spin-State Phase Transitions and Low-Temperature Magnetic Ordering in a Unique 2-Dimensional Material. *Inorganic chemistry*, 43(7), 2330-2339.
11. Zhuang, X. M., Lu, T. B., Chen, S. (2005). Cyanide and imidazolate bridged macrocyclic dinuclear CuII complexes: Synthesis, structure and magnetic properties. *Inorganica chimica acta*, 358(6), 2129-2134.

12. Andersson Trojer, M., Movahedi, A., Blanck, H., Nydén, M. (2013). Imidazole and triazole coordination chemistry for antifouling coatings. *Journal of Chemistry*, 2013.
13. Shankar, B., Elumalai, P., Deval Sathiyashivan, S., Sathiyendiran, M. (2014). Spheroid metallocavitands with eight calixarene-shaped receptors on the surface. *Inorganic chemistry*, 53(19), 10018-10020.
14. Eddaoudi, M., Sava, D. F., Eubank, J. F., Adil, K., & Guillerm, V. (2015). Zeolite-like metal-organic frameworks (ZMOFs): design, synthesis, and properties. *Chemical Society Reviews*, 44(1), 228-249.
15. Xin, X., Ai, J., Li, F., Zhao, J., & Zhang, L. (2020). An imidazole functionalized copper (II)-organic framework for highly selective sensing of picric acid and metal ions in water. *Applied Organometallic Chemistry*, 34(9), e5803.
16. Boualavong, J., Gorski, C. A. (2021). Electrochemically Mediated CO₂ Capture Using Aqueous Cu (II)/Cu (I) Imidazole Complexes. *ACS ES&T Engineering*.
17. Garcia, R., Paulo, A., Domingos, Â., Santos, I., Ortner, K., & Alberto, R. (2000). Re and Tc Complexes Containing B- H⁺ M Agostic Interactions as Building Blocks for the Design of Radiopharmaceuticals. *Journal of the American Chemical Society*, 122(45), 11240-11241.
18. Gómez, E., Huertos, M. A., Pérez, J., Riera, L., Menendez-Velazquez, A. (2010). Organometallic complexes with terminal imidazolato ligands and their use as metalloligands. *Inorganic chemistry*, 49(20), 9527-9534.
19. Yamada, Y. M., Sarkar, S. M., Uozumi, Y. (2012). Self-assembled poly (imidazole-palladium): Highly active, reusable catalyst at parts per million to parts per billion levels. *Journal of the American Chemical Society*, 134(6), 3190-3198.
20. Lin, S. M., Velayudham, M., Tsai, C. H., Chang, C. H., Lee, C. C., Luo, T. T., Thanasekaran, P., Lu, K. L. (2014). A Molecular triangle as a precursor toward the assembly of a jar-shaped metallasupramolecule. *Organometallics*, 33(1), 40-44.
21. Fernández-Moreira, V., Marzo, I., Gimeno, M. C. (2014). Luminescent Re (I) and Re (I)/Au (I) complexes as cooperative partners in cell imaging and cancer therapy. *Chemical Science*, 5(11), 4434-4446.
22. Colacio, E., Dominguez-Vera, J. M., Ghazi, M., Kivekäs, R., Klinga, M., Moreno, J. M. (1998). A novel series of heterotrinary complexes involving imidazolate bridging Schiff's base ligands. Synthesis, crystal structure, and magnetic properties. *Inorganic Chemistry*, 37(12), 3040-3045.
23. Lambert, F., Renault, J. P., Policar, C., Morgenstern-Badarau, I., Cesario, M. (2000). A polymeric, layered bimetallic Mn (II) Fe (III) imidazolate network; crystal structure and magnetic properties. *Chemical Communications*, (1), 35-36.
24. Plass, W., Pohlmann, A., Subramanian, P. S., Srinivas, D. (2002). Magnetic Interactions through Imidazolate-Bridges: Synthesis, Spectroscopy, Crystal Structure and Magnetic Properties of μ -Imidazolato-Bridged Copper (II) Complexes. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 628(6), 1377-1384.
25. Zhuang, X. M., Lu, T. B., Chen, S. (2005). Cyanide and imidazolate bridged macrocyclic

26. Mondal, S. S., Bhunia, A., Demeshko, S., Kelling, A., Schilde, U., Janiak, C., Holdt, H. J. (2014). Synthesis of a Co (II)-imidazolate framework from an anionic linker precursor: Gas-sorption and magnetic properties. *CrystEngComm*, 16(1), 39-42.
27. Huang, W., Ma, X., Sato, O., & Wu, D. (2021). Controlling dynamic magnetic properties of coordination clusters via switchable electronic configuration. *Chemical Society Reviews*, 50(12), 6832-6870.
28. Barea, E., Rodríguez-Diéguez, A., Navarro, J. A., Giuseppe, D., & Sironi, A. (2008). [Re₂(μ-1,2,4-triazolate)₂(μ-OH)(CO)₆]-: a novel metalloligand for the construction of flexible porous coordination networks. *Dalton Transactions*, (14), 1825-1827.
29. Wei, G., Shen, Y. F., Li, Y. R., Huang, X. C. (2010). Synthesis, crystal structure, and photoluminescent properties of ternary Cd (II)/triazolate/chloride system. *Inorganic chemistry*, 49(20), 9191-9199.
30. Chen, Y., Li, Z., Liu, Q., Shen, Y., Wu, X., Xu, D., Xiang, S. (2015). Microporous metal-organic framework with lantern-like dodecanuclear metal coordination cages as nodes for selective adsorption of C₂/C₁ mixtures and sensing of nitrobenzene. *Crystal Growth & Design*, 15(8), 3847-3852.
31. Zhang, Y., Wu, Y., He, X., Ma, J., Shen, X., Zhu, D. (2018). Topological identification of the first uninodal 8-connected lsz MOF built from 2, 2'-difluorobiphenyl-4, 4'-dicarboxylate pillars and cadmium (II)-triazolate layers. *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, 74(3), 256-262.
32. Singha, D. K., Majee, P., Mandal, S., Mondal, S. K., Mahata, P. (2018). Detection of pesticides in aqueous medium and in fruit extracts using a three-dimensional metal-organic framework: experimental and computational study. *Inorganic chemistry*, 57(19), 12155-12165.
33. Pedersen, A. H., Julve, M., Martínez-Lillo, J., Cano, J., Brechin, E. K. (2017). Magneto-structural correlations in dirhenium (iv) complexes possessing magnetic pathways with even or odd numbers of atoms. *Dalton Transactions*, 46(35), 11890-11897.
34. Lu, Z. L., Duan, C. Y., Tian, Y. P., You, X. Z., Fun, H. K., Yip, B. C. (1997). Synthesis and crystal structure of an imidazolate-bridged dicopper tris (2-aminoethyl) amine complex. *Transition metal chemistry*, 22(6), 549-552.
35. Chiozzone, R., González, R., Kremer, C., De Munno, G., Cano, J., Lloret, F., Julve, M., Faus, J. (1999). Synthesis, Crystal Structure, and Magnetic Properties of Tetraphenylarsonium Tetrachloro (oxalato) rhenate (IV) and Bis (2,2'-bipyridine) tetrachloro (μ-oxalato) copper (II) rhenium (IV). *Inorganic chemistry*, 38(21), 4745-4752.
36. Pedersen, A. H., Julve, M., Martínez-Lillo, J., Cano, J., Brechin, E. K. (2017). Magneto-structural correlations in a family of Re IV Cu II chains based on the hexachlororhenate(iv) metalloligand. *Dalton Transactions*, 46(46), 16025-16033.
37. Li, D., Li, S., Yang, D., Yu, J., Huang, J., Li, Y., Tang, W. (2003). Syntheses, structures, and properties of imidazolate-bridged Cu (II)- Cu (II) and Cu (II)- Zn (II) dinuclear complexes of a single macrocyclic ligand with two hydroxyethyl pendants. *Inorganic chemistry*, 42(19), 6071-6080.

- 38.** Patel, R. N., Singh, N., Shukla, K. K., Chauhan, U. K. (2005). Novel copper (II)-dien-imidazole/imidazolate-bridged copper (II) complexes: Crystal structure of [Cu (dien)(Him)](ClO₄) 2 and of [(dien) Cu (μ-im) Cu (dien)](ClO₄) 3, a homobinuclear model for the copper (II) site of the CuZn-superoxide dismutase. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 61(1-2), 287-297.
- 39.** Verdejo, B., Blasco, S., García-España, E., Lloret, F., Gaviña, P., Soriano, C., Tatay, S., Jiménez H. R., Doménech, A., Latorre, J. (2007). Imidazolate bridged Cu (ii)-Cu (ii) and Cu (ii)-Zn (ii) complexes of a terpyridinophane azamacrocycle: a solution and solid state study. *Dalton Transactions*, (41), 4726-4737.
- 40.** Brewer, G., Wang, R. (1990). Synthesis of imidazolate bridged di- and tri-nuclear ferromagnetic complexes of chromium (III) porphyrins. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (7), 583-584.
- 41.** Inoue, K., Matsumoto, N., Okawa, H. (1993). Synthesis and Ferromagnetic Spin-Coupling of a Imidazolate-Bridged 3 d-4 d Cu (II)-Ru (III) Binuclear Complex. *Chemistry letters*, 22(8), 1433-1436.
- 42.** Koch, C. A., Reed, C. A., Brewer, G. A., Rath, N. P., Scheidt, W. R., Gupta, G., & Lang, G. (1989). Ferromagnetic coupling via imidazolate in an iron (III)-porphyrin-dicopper (II) system. *Journal of the American Chemical Society*, 111(19), 7645-7648.
- 43.** a) Rulfs, C. L., & Meyer, R. J. (1955). Rhenium (IV) compounds: synthesis and properties. *Journal of the American Chemical Society*, 77(17), 4505-4507; b) Ishikawa, R., Miyasaka, H., & Yamashita, M. (2009). Ferromagnetic Assemblies Composed of Mn^{III} Salen-Type Complexes and a Tripodal Fe^{III} Complex with an Imidazolate Bridge. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 82(7), 816-818.
- 44.** Kahn, O. (2021). *Molecular magnetism*. Courier Dover Publications.
- 45.** Hübschle, S. H. E. L. X. L. E. (2011). CB; Sheldrick, GM; Dittrich, B. *J. Appl. Cryst*, 44, 1281-1284.
- 46.** Chilton, N. F., Anderson, R. P., Turner, L. D., Soncini, A., Murray, K. S. (2013). PHI: A powerful new program for the analysis of anisotropic monomeric and exchange-coupled polynuclear d- and f-block complexes. *Journal of computational chemistry*, 34 (13), 1164-1175.

Sección II

El uso de compuestos de coordinación mononucleares basados en Re^{IV} como metaloligandos ha permitido la obtención de una importante cantidad de compuestos con propiedades magnéticas interesantes. La mayoría de estos son sistemas que contienen metales de la primera serie de transición ($3d$), muchos de los cuales presentan comportamientos del tipo SMM, SCM, así como fenómenos de ferrimagnetismo y *spin canting*.^[1-3] Como ejemplo podríamos citar el compuesto tetranuclear $\text{Re}_3^{\text{IV}}\text{Ni}^{\text{II}}$, de fórmula $(\text{NBu}_4)_4[\{\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_4(\mu\text{-ox})\}_3\text{Ni}^{\text{II}}]$,^[4] que presenta un comportamiento tipo SMM, la familia de SCMs obtenida mediante el uso del complejo $[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2-}$ como metaloligando hacia Mn^{II} , Fe^{II} , Co^{II} y Ni^{II} ,^[5] así como las cadenas de Cu^{II} , de fórmula general $[\text{ReX}_4(\mu\text{-ox})\text{Cu}(\text{pyim})_2]_n$ ($X = \text{Cl}$ y Br), en las que se observa un acoplamiento ferrimagnético.^[6,7]

De la misma manera, la publicación en 2003 de los primeros SMMs basados en lantánidos (Ln^{III}), por parte de Ishikawa et al., fue el puntapié inicial para el rol fundamental que hoy juegan los lantánidos en el magnetismo molecular.^[8-10] En la última década se ha incrementado considerablemente la cantidad de trabajos enfocados en el estudio de las propiedades magnéticas de sistemas basados en metales $4f$. Se han reportado una gran cantidad de familias de compuestos de diferente nuclearidad, desde especies mononucleares y heteropolinucleares $3d\text{-}4f$, $4f\text{-}4f$, hasta lo que se conoce por su nombre en inglés como *giant cages*.^[11-19] Todos estos sistemas han contribuido significativamente a la consolidación de los iones lantánidos en el desarrollo de materiales magnéticos. Asimismo, la mayoría de estos sistemas han presentado mejoras respecto a las propiedades magnéticas observadas en sistemas basados en metales $3d$. Esto se suma a su potencial como base para el desarrollo de materiales multifuncionales, donde las propiedades magnéticas pueden coexistir con fenómenos de luminiscencia, quiralidad, conducción protónica, entre otros.^[10, 11, 17 - 21]

Por su parte, los estudios magnéticos sobre sistemas $4d\text{-}4f$ o $5d\text{-}4f$, como se comenta en la sección anterior para los sistemas $5d\text{-}3d$, son escasos. En los últimos años se han reportado los primeros compuestos polinucleares discretos y monodimensionales $4d\text{-}4f$ y $5d\text{-}4f$ que presentan comportamientos de SMM y SCM. ^[22-25]

En este contexto, la riqueza intrínseca a la química de coordinación de los elementos $4d$ y $5d$ supone una gran plataforma para la exploración y el diseño de nuevos metaloligandos.

Particularmente, los sistemas del tipo $\text{Re}^{\text{IV}}\text{-}4f$ han sido muy poco explorados hasta el momento. De hecho, apenas en 2012 se reportó el primer compuesto de este tipo, un complejo heteropentanuclear conteniendo Gd^{III} , en el que se observan interacciones intramoleculares antiferromagnéticas.^[26] Tres años más tarde, se reportó el primer sistema $\text{Re}^{\text{IV}}\text{-Dy}^{\text{III}}$, un sistema monodimensional que presenta relajación lenta de la magnetización y una alta anisotropía debida a los portadores de espín que la constituyen (ver Figura 2.1.1).^[25]

Es así como, en este trabajo nos hemos propuesto profundizar en el estudio de los sistemas $5d\text{-}4f$, y en particular del tipo $\text{Re}^{\text{IV}}\text{-}4f$. Para ello se han seleccionado tres complejos mononucleares de Re^{IV} previamente sintetizados en nuestro grupo. Estos pueden ser, bien utilizados como metaloligandos, o como contraiones de especies basadas en iones lantánidos.

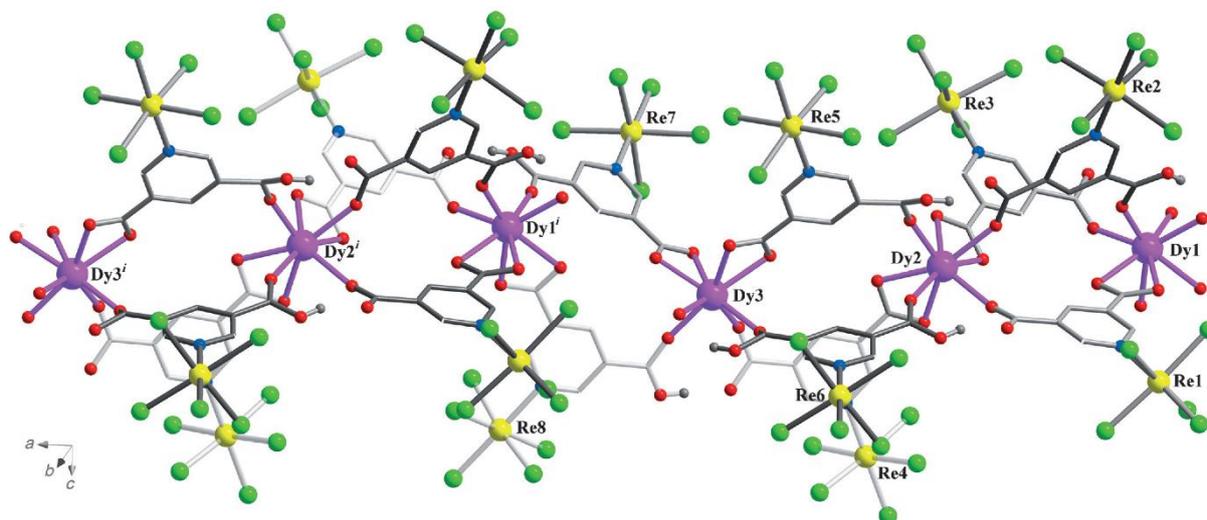
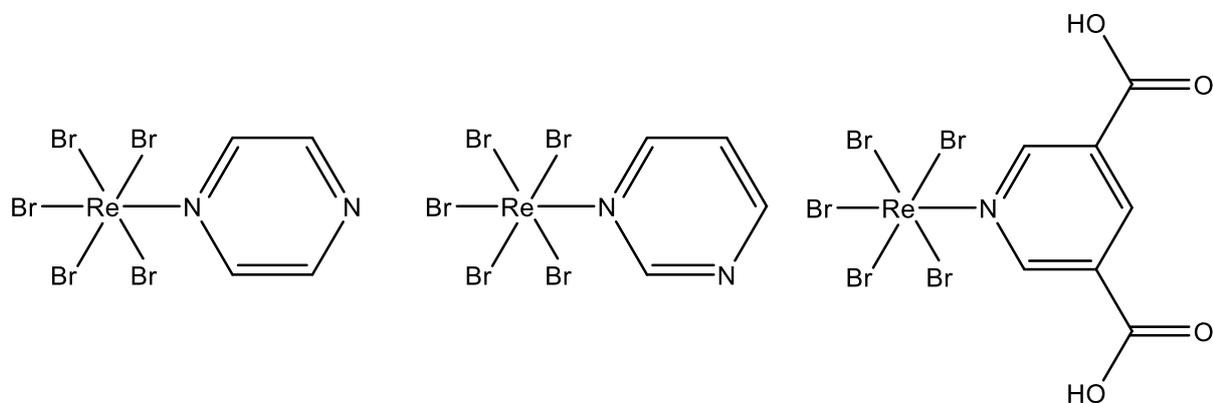


Figura 2.1.1: vista en perspectiva de un fragmento de la cadena de fórmula $[\text{Dy}_3\{\text{ReBr}_5(\text{pydc})\}_3\{\text{ReBr}_5(\text{Hpydc})\}_4\{\text{ReBr}_5(\text{H}_2\text{pydc})\}]^{9-}$. Los átomos de hidrógeno han sido eliminados para mejor visualización de la estructura.

Los compuestos mononucleares a los que hacemos referencia responden a la fórmula general $[\text{ReBr}_5\text{L}]^-$, donde L = ácido 3,5-piridindicarboxílico (H_2pyc), pirazina (pyz) y pirimidina (pym), tal como se representa en el Esquema 2.1.1. El primero de estos compuestos es el metaloligando $[\text{ReBr}_5(\text{H}_2\text{pyc})]^-$, utilizado para la obtención del sistema $\text{Re}^{\text{IV}}\text{-Dy}^{\text{III}}$ previamente comentado. Por su parte, los compuestos mononucleares basados en pyz y pym [a las que nos referiremos genéricamente como diazinas (diaz)] también fueron sintetizados en nuestro grupo, aunque su estructura cristalina y propiedades magnéticas aún no han sido reportadas.

Estos complejos de fórmula $[\text{ReBr}_5(\text{diaz})]^-$, son sintetizados por reacción directa del precursor $[\text{ReBr}_6]^{2-}$ con un exceso del correspondiente ligando (pyz o pym) en medio acetona/isopropanol (1:3).



Esquema 2.1.1: representación esquemática de la estructura de las especies mononucleares de Re^{IV} $[\text{ReBr}_5(\text{H}_2\text{p2dc})]^-$ (derecha), $[\text{ReBr}_5(\text{pym})]^-$ (centro) y $[\text{ReBr}_5(\text{pyz})]^-$ (izquierda).

En estas condiciones se utiliza el complejo $[\text{ReBr}_6]^{2-}$ bajo la forma de sal de tetrabutilamonio, catión que también funciona como contraion de los complejos obtenidos. La presencia de este catión, así como de otros cationes voluminosos, tales como tetrafenilfosfonio o tetrafenilarsonio, es fundamental desde el punto de vista sintético y magnetoestructural. Por un lado, los cationes voluminosos permiten aislar con facilidad las especies de interés del medio de reacción mediante precipitación o cristalización en solventes relativamente polares. Asimismo, su gran tamaño (en relación con cationes como los iones alcalinos o el amonio) favorece distancias intermoleculares largas entre las especies aniónicas complejas cuando estas forman parte de una red cristalina. Generalmente estas distancias son tales que permiten considerar que las especies se encuentran magnéticamente aisladas en el empaquetamiento cristalino. Así, los comportamientos magnéticos observados en este tipo de compuestos pueden atribuirse, y ser estudiados, como fenómenos de origen puramente molecular. Además, fenómenos tales como SMM, SIM o SCM, sólo pueden ser observados cuando las especies en cuestión se encuentran magnéticamente aisladas entre sí.

En relación con el uso de las diazinas como ligandos para coordinar Re^{IV} , se han reportado tres trabajos. En el más reciente, publicado en 2017, se utilizan los ligando diaz como puente entre dos iones Re^{IV} para dar los compuestos de fórmula $(\text{NBu}_4)_2[(\text{ReX}_5)_2(\mu\text{-diaz})]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ o Br). Allí se reporta un análisis magnetoestructural detallado de las especies obtenidas, destacándose la correlación existente entre las interacciones magnéticas

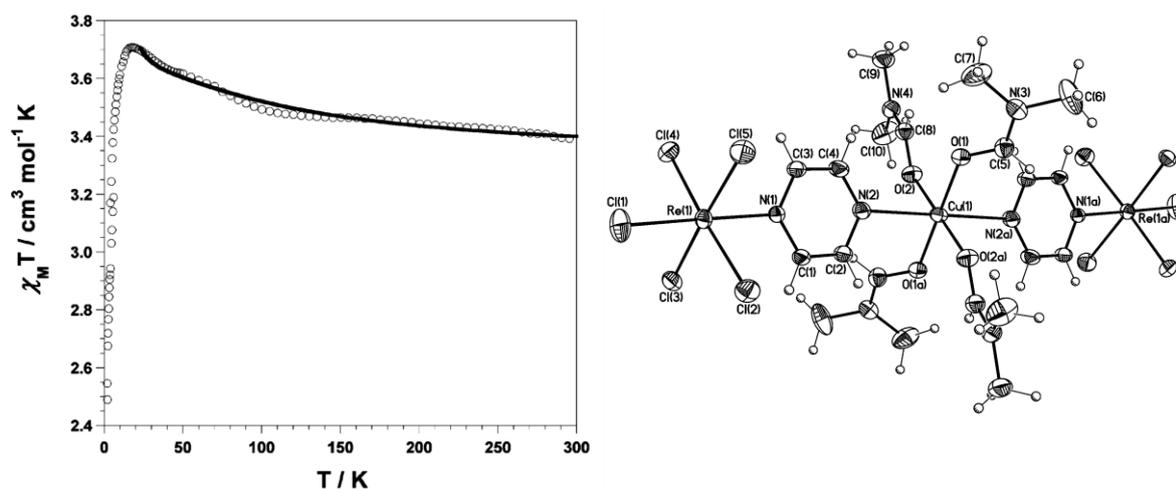


Figura 2.1.2: variación térmica del producto χT (izquierda) y estructura molecular del compuesto $\{\text{ReCl}_5(\mu\text{-pyz})\}_2\text{Cu}(\text{dmf})_4$.

intramoleculares observadas y las distancias intermetálicas que permiten los diferentes ligandos puente.^[27] Por su parte, en los dos trabajos previos, se reportan tres compuestos mononucleares de renio, conteniendo pyz, pym y pyridazina (pyd) como ligandos. EL primero da cuenta de la estructura cristalina y propiedades electroquímicas y magnéticas de las sales de tetrabutilamonio de los complejos $[\text{ReCl}_5(\text{pym})]^-$ y $[\text{ReCl}_5(\text{pyd})]^-$.^[28] En el segundo, publicado en 2008, se reporta el complejo $[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]^-$ como sal de diferentes cationes, incluyendo el catión paramagnético de Ni^{II} $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$. Asimismo, se reporta un compuesto trinuclear conteniendo Cu^{II} de fórmula $\{\text{ReCl}_5(\mu\text{-pyz})\}_2\text{Cu}(\text{dmf})_4$, donde la especie $[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]^-$ funciona como metaloligando coordinando al ion 3d. Este compuesto presenta un canje ferromagnético $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Re}^{\text{IV}}$ a través del puente pyz (Figura 2.1.2). Mediante el ajuste teórico de la curva de χT vs T, se obtuvo un valor de $J_{\text{Cu}^{\text{II}}\text{Re}^{\text{IV}}} = 11.8 \text{ cm}^{-1}$.^[29]

Habida cuenta del interés que reportan los sistemas obtenidos usando H_2pyzc , pyz y pym como ligandos, hemos decidido profundizar en su uso como precursores para la obtención de, entre otros, sistemas $\text{Re}^{\text{IV}}\text{-Ln}^{\text{III}}$. De hecho, durante el desarrollo de esta tesis utilizamos los aniones $[\text{ReBr}_5(\text{diaz})]^-$ como metaloligandos para coordinar iones de metales 3d. Se buscó obtener el sistema bromo-derivado análogo al compuesto $\{\text{ReCl}_5(\mu\text{-pyz})\}_2\text{Cu}(\text{dmf})_4$ previamente comentado, así como especies análogas conteniendo otros iones 3d. De esta manera se obtuvieron cuatro nuevos compuestos de coordinación trinucleares lineales de fórmula general $\{\text{ReBr}_5(\mu\text{-diaz})\}_2\text{M}(\text{dmf})_4$ donde $\text{M} = \text{Ni}^{\text{II}}$ y Cu^{II} . No obstante, cuando el mismo procedimiento de síntesis fue llevado a cabo con los iones Mn^{II} , Fe^{II} y Co^{II} sólo se obtuvieron los complejos homolépticos de estos cationes

coordinados por dmf, donde dos moléculas del correspondiente complejo $[\text{ReBr}_5(\text{diaz})]^-$ funcionan como contraiones. A modo de ejemplo, en la Figura 2.1.3 se representan respectivamente la estructura molecular de uno de los compuestos trinucleares y de una de las sales antes descritas (resultados aún no reportados y que no formarán parte del cuerpo de esta tesis).

En estos casos, la obtención de sales podría deberse al alto poder coordinante de la dmf, capaz de competir con el metaloligando por las posiciones de coordinación disponibles. Además, es posible que el nitrógeno libre de los ligandos diaz se encuentre parcialmente desactivado debido a la coordinación al ion Re^{IV} .

En vista de estas observaciones, que indican que es posible que los complejos $[\text{ReBr}_5(\text{diaz})]^-$ presenten una capacidad coordinante limitada, nos hemos planteado la posibilidad de explorar en esta tesis la obtención de sales análogas a las antes descritas, pero basadas en iones lantánidos. De esta manera podríamos continuar estudiando las propiedades magnéticas de los aniones $[\text{ReBr}_5(\text{diaz})]^-$ en diferentes entornos cristalinos y, a su vez, la sustitución de los iones de metales 3d por iones lantánidos podría aportar nuevas propiedades a los materiales así obtenidos.

Por lo antes expuesto, en este trabajo de tesis nos hemos propuesto estudiar diferentes tipos de sistemas basados en renio(IV) y lantánidos, desde sales mixtas hasta sistemas heteropolinucleares.

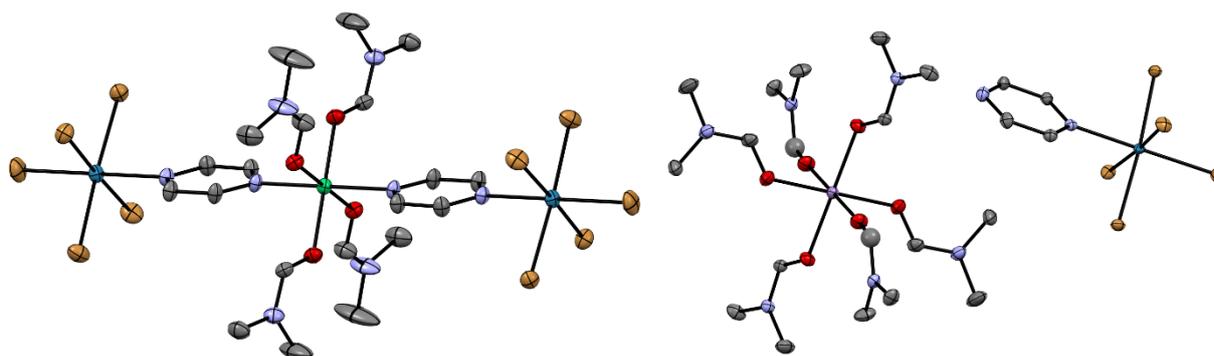


Figura 2.1.3: a la izquierda se representa la estructura molecular del compuesto trinuclear $\{\text{ReBr}_5(\mu\text{-pyz})\}_2\text{Cu}(\text{dmf})_4$. A la derecha la sal mixta $[\text{Mn}(\text{dmf})_6][\text{ReBr}_5(\mu\text{-pyz})]_2$. Los átomos de hidrógeno han sido eliminados para mejor visualización de la estructura.

Objetivos específicos

En primer lugar, se trabajó con el objetivo de obtener y estudiar sales mixtas, donde tanto aniones como cationes son compuestos de coordinación mononucleares basados en Re^{IV} y Ln^{III} respectivamente. Así, los aniones $[\text{ReBr}_5(\text{diaz})]^-$ fueron utilizados como contraiones de cationes complejos de diferentes iones lantánidos. De esta manera se esperaba obtener sales conteniendo Sm^{III} , Gd^{III} , Dy^{III} , Tb^{III} , Ho^{III} e Yb^{III} , tanto con el anión $[\text{ReBr}_5(\text{pyz})]^-$ como con $[\text{ReBr}_5(\text{pym})]^-$. Se procuraba además determinar la estructura cristalina de cada una de las especies obtenidas, así como sus propiedades magnéticas. Asimismo, mediante la obtención y el estudio de sales con diferentes lantánidos y con las dos especies de renio antes mencionadas, se llevó a cabo el estudio de las propiedades magnéticas de los sistemas caracterizados.

Además, se estudió la química de coordinación del metaloligando $[\text{ReBr}_5(\text{H}_2\text{pyc})]^-$, y las propiedades magnéticas de los sistemas con este obtenidos. En este sentido, se procuró sintetizar y caracterizar estructural y magnéticamente nuevas especies de diferente nuclearidad, monodimensionales y adimensionales, basados en $[\text{ReBr}_5(\text{H}_2\text{pyc})]^-$ e iones lantánidos. Para ello se utilizaron los iones Dy^{III} , Tb^{III} y Sm^{III} .

Capítulo II

*Sales mixtas basadas en Re^{IV} e iones
lantánidos*

2.2.1 Introducción

Sobre la base del trabajo de obtención de sales $\text{Re}^{\text{IV}}\text{-3d}$ antes comentado, se optimizó un nuevo procedimiento para aislar siete nuevas sales basadas en Re^{IV} e iones $4f$. En este capítulo se presentan la síntesis y caracterización estructural y magnética de los siete sistemas $\text{Re}^{\text{IV}}\text{-Ln}^{\text{III}}$ de fórmula general $[\text{Ln}(\text{dmsO})_8][\text{ReBr}_5(\text{diaz})]_3$, donde $\text{Ln} = \text{Dy}^{\text{III}}$ (**5** y **10**), Tb^{III} (**6** y **11**), Ho^{III} (**7**), Sm^{III} (**8**), Y^{III} (**9**), $\text{dmsO} = \text{dimetilsulfóxido}$ y $\text{diaz} = \text{pirazina (pyz)}$ (**5 - 9**) y pirimidina (pym) (**10 - 11**). En todos los casos, a excepción de **9**, se trata de sales donde tanto cationes como aniones son iones complejos paramagnéticos.

Inicialmente el trabajo se enfocó en el estudio estructural y magnético de los compuestos **5 - 8**. Particularmente, **5** y **6** cristalizan en un sistema ortorrómbico con un grupo espacial quiral ($P2_12_12_1$). Dada esta condición, **5** y **6** presentan un fenómeno de 'spin canting'. A partir de estos resultados, se continuó con la síntesis de los sistemas análogos **7** y **8**. Al mismo tiempo se sintetizó **9**, basado en Y^{III} , un ion químicamente análogo a los lantánidos, pero diamagnético. El uso de este sistema, que también presenta 'spin canting' como testigo, permitió confirmar que el comportamiento observado en **5 - 8** es independiente de la presencia del ion lantánido. Este fenómeno tiene origen en el hecho de que **5 - 9** cristalizan en un grupo espacial no centrosimétrico, y en la consecuente disposición espacial de los aniones $[\text{ReBr}_5(\text{pyz})]^-$ en el empaquetamiento cristalino. Asimismo, al profundizar en el estudio de las propiedades magnéticas de estos compuestos, nos encontramos con que **5** y **7** presentan relajación lenta de la magnetización, lo cual responde a la presencia del ion lantánido en cuestión (Dy^{III} y Ho^{III} respectivamente).

Para finalizar el análisis comparativo, se sintetizaron y caracterizaron los compuestos **10** y **11**. Estos contienen los iones Dy^{III} y Tb^{III} respectivamente, y sustituyen al anión $[\text{ReBr}_5(\text{pyz})]^-$ por $[\text{ReBr}_5(\text{pym})]^-$. Esta modificación lleva a que las sales cristalicen en un grupo espacial diferente ($P2_1/c$), centrosimétrico, por lo que ya no se observa el fenómeno de 'spin canting'.

2.2.2 Síntesis y caracterización analítica de las sales mixtas **5 - 11**

A la hora de plantear la estrategia sintética se siguió inicialmente el procedimiento previamente establecido para los iones *3d*, utilizando el anión $[\text{ReBr}_5(\text{pyz})]^-$ (como sal de tetrabutilamonio) y los iones lantánidos Dy^{III} y Tb^{III} (como tricloruros hexahidratados). Se disolvieron las sales del metaloligando y el correspondiente lantánido en 2 mL de dmf y se agitó la mezcla durante diez minutos. Pasado este tiempo la solución fue sometida a difusión lenta de isopropanol. Al cabo de una semana, la difusión se completó sin que se observara formación de cristales en ninguno de los casos. Las sales de los complejos homolépticos *4f*-dmf resultaron ser más solubles en el medio de difusión que sus análogas *3d*-dmf obtenidas en trabajos previos. El uso de metanol o etanol como solventes de difusión alternativos tampoco permitió aislar los compuestos, y el uso de éter sólo condujo a la obtención de precipitados. Estos permitieron llevar a cabo una caracterización analítica primaria de los compuestos obtenidos, mediante análisis elemental de elementos livianos, que confirmó que se trataba de las sales esperadas. Sin embargo, no fue posible por estos medios aislar los compuestos en forma de monocristales.

En vista de estas observaciones, se decidió cambiar el solvente de reacción y, a consecuencia de esto, el entorno de coordinación del ion lantánido. Se sustituyó la dmf por dmsó, un solvente de características muy similares a la dmf en cuanto a su polaridad, su carácter oxígeno dador y su alto poder coordinante.

Así, una mezcla en relación estequiométrica 1:1 de la sal simple del lantánido correspondiente y $(\text{NBu}_4)[\text{ReBr}_5(\text{pyz})]$, disueltos en 2 mL de dmsó, fue sometida a difusión directa de isopropanol. Mediante esta estrategia, se obtuvieron cristales adecuados para difracción de rayos - X de **5** y **6**. Una vez optimizado el procedimiento de síntesis, se obtuvieron los compuestos de **7 - 11**.

No obstante, estas sales demostraron ser también muy solubles en el medio de difusión. De hecho, no se obtuvieron rendimientos mayores al 50% (**5 - 9**). Por otra parte, al cambiar el complejo de renio $[\text{ReBr}_5(\text{pyz})]^-$ por $[\text{ReBr}_5(\text{pym})]^-$ (**10 - 11**), se lograron rendimientos superiores al 70%.

De esta manera, más allá de los buenos resultados, el problema de la solubilidad no fue completamente resuelto mediante el uso de dmsó. De hecho, no fue posible aislar otros

sistemas de interés, como las sales de $[\text{ReBr}_5(\text{pyz})]^-$ con los complejos homolépticos de Gd^{III} e Yb^{III} . Además, no se lograron aislar cristales adecuados para difracción de rayos X de **7** – **9**. Estos, pese al bajo rendimiento, crecían inicialmente muy rápido, no sólo con la consiguiente pérdida de calidad, sino que, además algunos de ellos presentaban oclusión del solvente.

El análisis elemental de C, N, H y S de **5** – **11** confirmó en primera instancia que se trata de las sales de cationes lantánidos trivalentes, coordinados por ocho moléculas de dmsó, donde las cargas de los cationes son compensadas por tres moléculas del correspondiente anión $[\text{ReBr}_5(\text{diaz})]^-$.

Complementariamente, el análisis de las muestras **5** – **11** mediante espectroscopía infrarroja FT-IR confirmó la presencia de moléculas de dmsó coordinadas. De hecho, la banda más intensa del espectro es la correspondiente al doble enlace S=O coordinado ($1000 - 1005 \text{ cm}^{-1}$). Asimismo, en todos los casos la segunda banda en intensidad se encuentra aproximadamente a 1415 cm^{-1} . Esta banda corresponde al enlace aromático C-N en los anillos de diaz que forman parte de los contraiones complejos. Además, en la zona de 2900 a 3000 cm^{-1} del espectro sólo se observan tres bandas débiles que corresponden a los enlaces C-H presentes en los grupos metilo. La ausencia de bandas muy intensas en esta zona, características del catión tetrabutilamonio, es un muy buen indicador de que los compuestos aislados no contienen este contraion y, por lo tanto, no puede tratarse del precursor de renio utilizado como reactivo.

Los datos de análisis elemental de elementos livianos, así como los de espectroscopía infrarroja obtenidos para **5** – **11** se encuentran listados en la Sección 1.5.

*2.2.3 Estructura cristalina de **5** - **11***

*$[\text{Ln}(\text{dmsó})_8][\text{ReBr}_5(\text{pyz})]_3$ (**5** y **6**)*

Los compuestos **5** y **6** cristalizan en un sistema ortorrómbico con un grupo espacial $\text{P2}_1\text{2}_1\text{2}_1$. Su estructura cristalina está constituida por aniones $[\text{ReBr}_5(\text{pyz})]^-$ y cationes $[\text{Ln}(\text{dmsó})_8]^{3+}$, donde Ln = Dy^{III} (**5**) y Tb^{III} (**6**). La estructura mantiene su cohesión principalmente debido a las interacciones electrostáticas. Asimismo, existe un número importante de interacciones débiles de Van der Waals. La unidad mínima asimétrica

contiene tres moléculas del anión $[\text{ReBr}_5(\text{pyz})]^-$ y un catión $[\text{Ln}(\text{dmsO})_8]^{3+}$ cristalográficamente independientes. A modo de ejemplo, en la Figura 2.2.1 se representa la unidad mínima asimétrica de **5**, y en la Tabla 2.2.1 se resumen de los datos cristalográficos y parámetros de refinamiento de **5** y **6**.

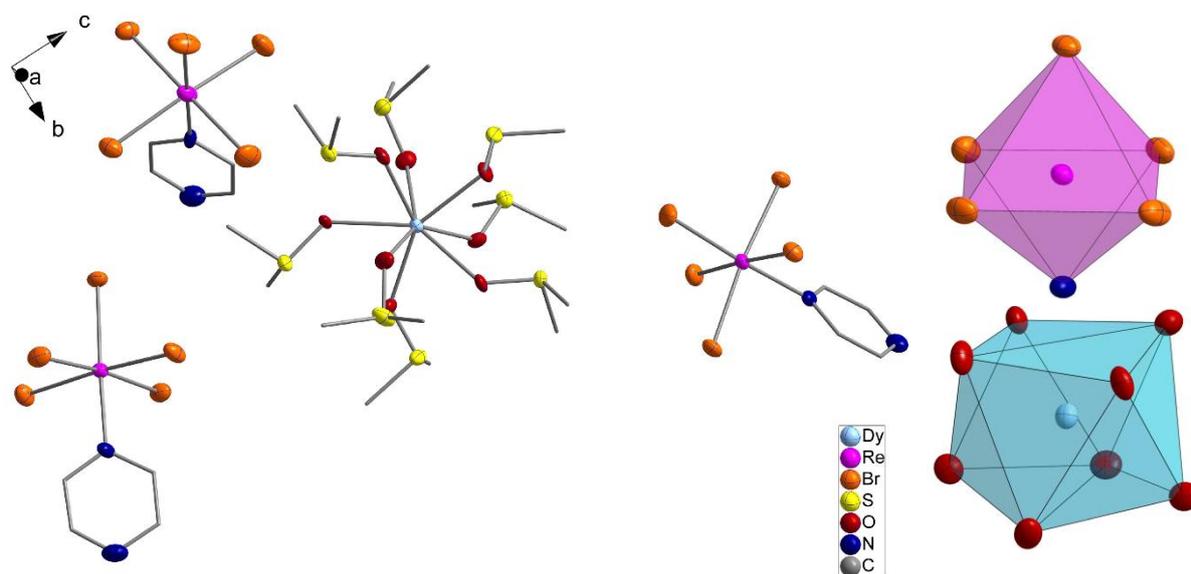


Figura 2.2.1: Estructura molecular de la unidad mínima asimétrica de **5** (izquierda) y representación del entorno de coordinación de los centros metálicos Re^{IV} y Dy^{III} en forma de poliedro. En la figura se incluye la referencia del código de colores asignado a cada átomo. Se han omitido los átomos de hidrógeno para mejorar la visualización.

Los iones Re^{IV} presentan en **5** y **6** una geometría de coordinación octaédrica levemente distorsionada, similar a la observada en la sal del precursor $(\text{NBu}_4)[\text{ReBr}_5(\text{pyz})]$. De esta manera, cinco de las posiciones de coordinación son ocupadas por aniones bromuro y la sexta por un átomo de nitrógeno proveniente del ligando pyz. Las cuatro posiciones ecuatoriales de cada una de las tres moléculas $[\text{ReBr}_5(\text{pyz})]^-$ cristalográficamente independientes son ocupadas por aniones bromuro [Br(1), Br(2), Br(3), Br(4); Br(6), Br(7), Br(8), Br(9); Br(11), Br(12), Br(13), Br(14), en cada caso] y las posiciones axiales las ocupan N(1) y Br(5), N(3) y Br(10) y N(5) y Br(15) respectivamente. Las longitudes de enlace Re-N [2.175 Å y 2.188 Å en promedio para **5** y **6** respectivamente] y Re-Br [2.49 Å tanto en **5** como en **6**] (ver tabla 2.2.2) son similares a las previamente reportadas para compuestos mononucleares de Re^{IV} con este tipo de entorno de coordinación.^[25,27]

Asimismo, tanto en los aniones de **5** como de **6** el anillo del ligando pyz es plano y las longitudes de enlace C-C y C-N, así como los ángulos C-C-C, C-N-C y N-C-N son similares a

los previamente reportados para complejos de renio(IV) que contienen este ligando y otros similares.^[28, 29] El plano de coordinación ecuatorial del metal y el anillo de pyz forman en promedio un ángulo de 87.6° (**5**) y 89.8° (**6**). La carga negativa de los aniones complejos [ReBr₅(pyz)]⁻ es compensada por [Ln(dmsO)₈]³⁺.

Tabla 2.2.1: Resumen de los parámetros cristalográficos y de refinamiento de **5**, **6**, **10**, **11**.

	5	6	10	11
Formula	H ₆₀ C ₂₈ N ₆ O ₈ S ₈ Br ₁₅ Re ₃ Dy	H ₆₀ C ₂₈ N ₆ O ₈ S ₈ Br ₁₅ Re ₃ Tb	H ₆₀ C ₂₈ N ₆ O ₈ S ₈ Br ₁₅ Re ₃ Dy	H ₆₀ C ₂₈ N ₆ O ₈ S ₈ Br ₁₅ Re ₃ Dy
M _r (gmol ⁻¹)	2785.05	2781.47	2785.05	2781.47
Crystal system	ortorrómbico	ortorrómbico	monoclínico	monoclínico
Space group	<i>P2₁2₁2₁</i>	<i>P2₁2₁2₁</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> (Å)	16.5397(3)	16.5210(2)	18.3032(5)	18.3121(5)
<i>b</i> (Å)	18.2411(3)	18.2950(2)	13.0941(3)	13.1043(4)
<i>c</i> (Å)	23.0596(4)	23.0374(3)	29.8173(7)	29.8626(7)
α (°)	90	90	90	90
β (°)	90	90	95.107(2)	95.165(2)
γ (°)	90	90	90	90
V (Å ³)	6957.2(2)	6963.07(16)	7117.8(3)	7136.9(3)
Z	4	4	4	4
D _c (gcm ⁻³)	2.659	2.653	2.599	2.589
μ (Mo-Kα) (mm ⁻¹)	15.161	15.091	14.819	14.723
F(000)	5112	5108	5112	5108
T (K)	293	293	293	293
Goof	1.084	1.039	0.922	1.044
R ₁ [I > 2σ(I)]	0.0356	0.0391	0.0751	0.0691
wR ₁ [I > 2σ(I)]	0.0829	0.0763	0.1643	0.0852

Los cationes del tipo [Ln(dmsO)₈]³⁺, conteniendo Dy^{III} y Tb^{III} y otros lantánidos han sido reportados en trabajos previos formando parte de diferentes tipos de materiales.⁽³⁰⁻³³⁾ No obstante, hasta donde nosotros sabemos, no se han reportado casos donde dichos cationes presenten señales fuera de fase en presencia de un campo magnético alterno.

En las estructuras **5** y **6**, los iones Ln^{III} presentan una geometría de coordinación de antiprisma cuadrado levemente distorsionado (ver Figura 2.1.1). Cada una de las ocho posiciones de coordinación es ocupada por un átomo de oxígeno proveniente de una molécula de dmsO [O(1), O(2), O(3), O(4), O(5), O(6), O(7), O(8)]. Las longitudes de enlace Ln-O [2.378 (**5**), 2.333 (**6**) en promedio] son similares a las previamente reportadas para estos cationes complejos formando parte de otras sales.⁽³⁰⁻³¹⁾ Asimismo, las distancias O-S y S-C y los ángulos de torsión Ln-O-S, O-S-C y C-S-C se encuentran dentro del rango de valores previamente publicados (ver Tablas 2.2.3 y 2.2.4). En el empaquetamiento cristalino, los cationes complejos [Ln(dmsO)₈]³⁺ están intercalados con los aniones [ReBr₅(pyz)]⁻, los cuales se conectan entre sí mediante interacciones débiles del tipo halógeno...halógeno, como se muestra en la Figura 2.2.2.

Tabla 2.2.2: Distancias de enlace Re-N y Re-Br (Å) en **5**, **6**, **10** y **11**.

	5	6	10	11
Re(1) - N(1)	2.175 (9)	2.1780 (6)	2.174 (10)	2.172 (5)
Re(1) - Br(1)	2.4992 (15)	2.4973 (9)	2.5015 (12)	2.4982 (7)
Re(1) - Br(2)	2.4956 (13)	2.4961 (8)	2.5006 (11)	2.5009 (6)
Re(1) - Br(3)	2.5026 (14)	2.5014 (9)	2.4978 (12)	2.5034 (7)
Re(1) - Br(4)	2.4907 (13)	2.4922 (8)	2.4919 (11)	2.4968 (6)
Re(1) - Br(5)	2.4642 (14)	2.4652 (9)	2.4740 (12)	2.4749 (6)
Re(2) - N(3)	2.166 (10)	2.202 (7)	2.149 (9)	2.157 (5)
Re(2) - Br(6)	2.4840 (13)	2.4987 (10)	2.4855 (12)	2.5165 (6)
Re(2) - Br(7)	2.5134 (14)	2.4922 (8)	2.5137 (11)	2.4873 (7)
Re(2) - Br(8)	2.5110 (14)	2.4962 (11)	2.5060 (12)	2.4964 (6)
Re(2) - Br(9)	2.4799 (13)	2.4913 (9)	2.4937 (12)	2.5057 (7)
Re(2) - Br(10)	2.4759 (12)	2.4804 (10)	2.4898 (12)	2.4895 (6)
Re(3) - N(5)	2.185 (11)	2.184 (6)	2.165(9)	2.165 (4)
Re(3) - Br(11)	2.5008 (16)	2.4830 (8)	2.4968 (13)	2.5106 (7)
Re(3) - Br(12)	2.4916 (15)	2.5125 (9)	2.5108 (13)	2.4962 (7)
Re(3) - Br(13)	2.5018 (14)	2.5077 (8)	2.5018 (11)	2.4828 (7)
Re(3) - Br(14)	2.4922 (14)	2.4763 (8)	2.4824 (13)	2.5018 (7)
Re(3) - Br(15)	2.4805 (16)	2.4742 (8)	2.4825 (12)	2.4840 (6)

Tabla 2.2.3: Distancias y ángulos de enlace seleccionados para el catión [Dy(dmsO)₈]³⁺ (**5**).

	Distancia (Å)		Ángulos (°)					
	Dy(1)	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)	O(5)	O(6)	O(7)
O(1)	2.377 (7)							
O(2)	2.398 (8)	72.4 (3)						
O(3)	2.377 (9)	75.4 (3)	79.2 (3)					
O(4)	2.345 (7)	140.3 (3)	71.5 (3)	82.2 (3)				
O(5)	2.373 (8)	122.5 (3)	140.2 (3)	71.1 (3)	78.6(3)			
O(6)	2.402 (8)	139.9 (2)	121.4 (3)	140.6 (3)	75.0 (3)	73.2 (3)		
O(7)	2.354 (8)	71.9 (3)	138.6 (3)	110.9 (3)	147.7 (3)	78.3 (3)	76.9 (3)	
O(8)	2.394 (8)	79.3 (3)	71.7 (3)	146.0 (3)	104.1 (3)	142.7 (3)	71.8 (3)	81.8 (3)

Tabla 2.2.4: Distancias y ángulos de enlace seleccionados para el catión [Tb(dmsO)₈]³⁺ (**6**).

	Distancia (Å)		Ángulos (°)					
	Tb(1)	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)	O(5)	O(6)	O(7)
O(1)	2.349 (5)							
O(2)	2.384 (5)	81.97 (18)						
O(3)	2.373 (5)	72.15 (16)	79.39 (17)					
O(4)	2.409 (4)	139.34 (17)	72.28 (17)	72.54 (16)				
O(5)	2.377 (5)	111.36 (17)	146.34 (16)	76.05 (18)	78.59 (16)			
O(6)	2.356 (5)	147.35 (17)	104.46 (18)	140.27 (16)	71.31 (17)	81.17 (18)		
O(7)	2.400 (5)	77.89 (17)	142.36 (17)	122.78 (17)	139.75 (17)	71.21 (17)	78.19 (17)	
O(8)	2.420 (5)	76.95 (17)	71.85 (17)	140.16 (17)	121.53 (17)	140.02 (17)	74.96 (17)	72.80 (17)

Las distancias Re-Br...Br-Re más cortas entre los aniones $[\text{ReBr}_5(\text{pyz})]^-$ son de aproximadamente 3.67 Å en **5** y 3.68 Å en **6** respectivamente $[\text{Br}(3)\cdots\text{Br}(6), 1/2+x, 3/2-y, 1-z]$. Esta interacción entre subunidades adyacentes lleva a la formación de pseudodímeros del anión complejo, las cuales se extienden en forma de hélice al tener en cuenta la segunda distancia Re-Br...Br-Re más corta, de 3.81 Å (**5**) y 3.87 Å (**6**) aprox. $[\text{Br}(3)\cdots\text{Br}(6), 2-x, 1/2+y, 1/2-z]$. Como se muestra en la Figura 2.2.2 este motivo se extiende a lo largo del eje cristalográfico *c*.

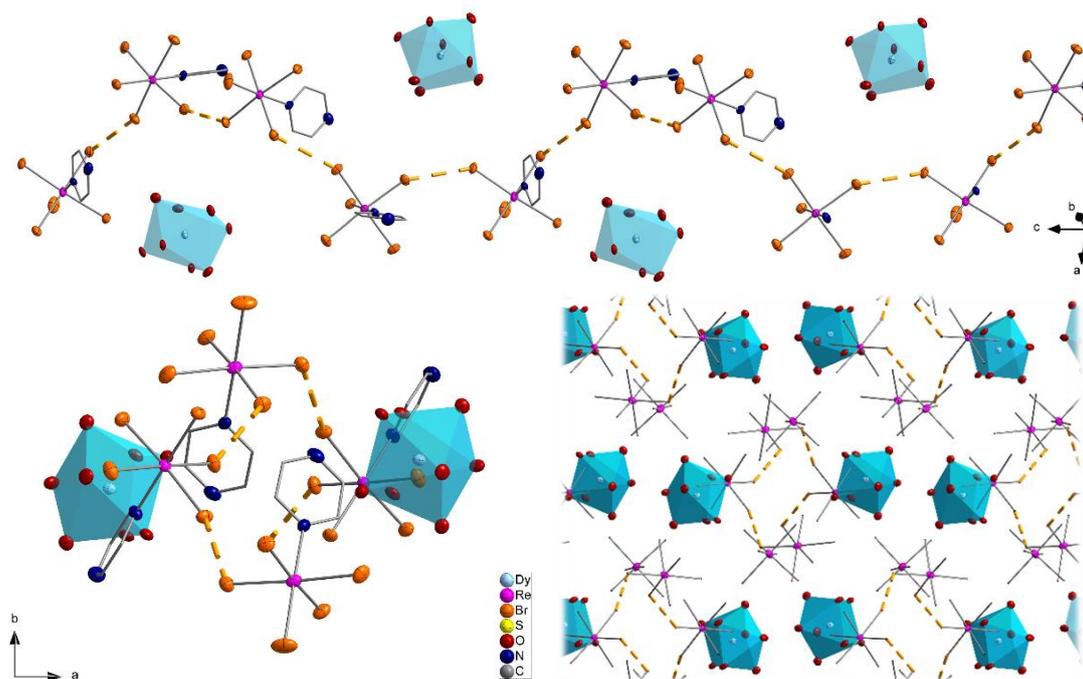


Figura 2.2.2: Estructura supramolecular de **5**. Vista del motivo monodimensional en forma de hélice conformado por las moléculas de $[\text{ReBr}_5(\text{pyz})]^-$ a través de interacciones Re-Br...Br-Re (líneas punteadas en amarillo) (arriba). Vista del motivo monodimensional en la dirección del eje cristalográfico *c* (abajo, izquierda). Disposición del motivo monodimensional en el empaquetamiento cristalino, vista eje *c* (abajo, derecha). La primera esfera de coordinación de los iones Dy^{III} se muestra en forma de poliedro. Se incluye la referencia del código de colores asignado a cada átomo. Se han omitido los átomos de hidrógeno y las moléculas de dmsó para mejorar la visualización.

Este motivo helicoidal involucra a dos de las moléculas de $[\text{ReBr}_5(\text{pyz})]^-$ cristalográficamente independientes. El tercer anión $[\text{ReBr}_5(\text{pyz})]^-$ se ubica en el intersticio de dichas hélices, intercalado con moléculas del catión $[\text{Ln}(\text{dmsó})_8]^{3+}$ (Figura 2.2.2). Esta tercera molécula del anión complejo se conecta al mismo tiempo con cuatro hélices adyacentes mediante interacciones Br...Br más largas (4.00 Å aprox.) e interacciones π - π entre los anillos aromáticos del ligando pirazina. La distancia promedio

entre los anillos pyz es aproximadamente de 3.60 Å (**5**) y 3.57 Å (**6**) respectivamente (Figura 2.2.3).

Teniendo en cuenta estas interacciones, la estructura cristalina de **5** y **6** puede ser descrita como una red helicoidal aniónica de $[\text{ReBr}_5(\text{pyz})]^-$ que se extienden a lo largo del eje cristalográfico *c*, interconectadas en las direcciones *a* y *b* por otras moléculas del mismo anión, las cuales yacen en los intersticios intercaladas con los cationes complejos $[\text{Ln}(\text{dmsO})_8]^{3+}$.

En lo que respecta a **7** – **9**, no fue posible obtener cristales adecuados para difracción de rayos – X de monocristal. No obstante, se determinaron los diagramas de difracción de rayos – X de polvo de muestras microcristalinas de **5** – **9**, los cuales confirman que **5** – **9** son isoestructurales (Figura 2.2.4). Asimismo, estos datos concuerdan con lo esperado según los resultados obtenidos mediante análisis elemental, espectroscopía infrarroja y magnetometría SQUID (a discutir en la sección 2.2.4).

Por lo tanto, aunque no es posible realizar un análisis completo de **7** – **9**, la confirmación de que se trata de sistemas isoestructurales respecto a **5** y **6** enriquecerá la discusión de las propiedades observadas en los mismos. Recíprocamente, el análisis de los fenómenos observados en **5** y **6** permitirá comprender las observaciones realizadas para **7** – **9**.

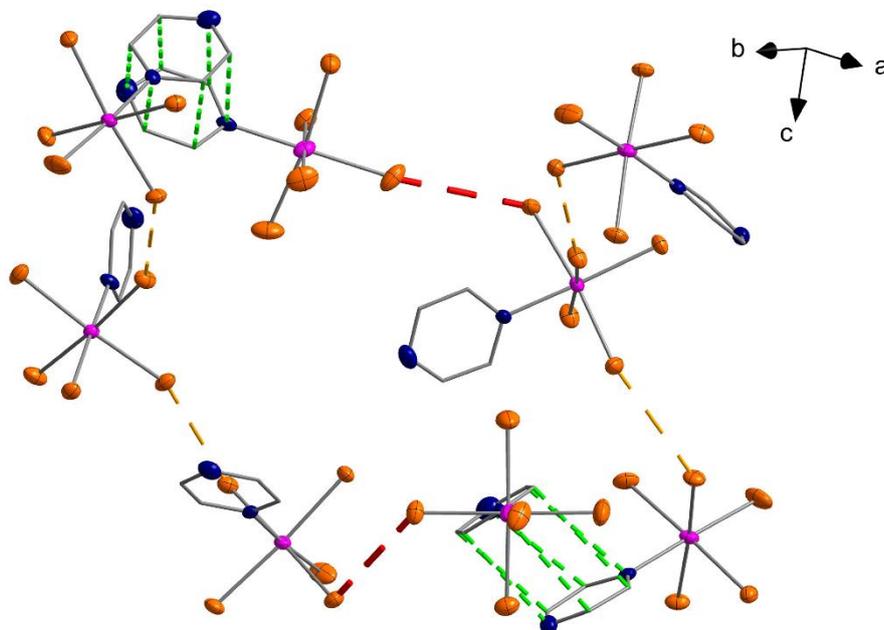


Figura 2.2.3: Estructura supramolecular de **5**. Representación de las interacciones intermoleculares entre dos de las hélices y dos de las moléculas de $[\text{ReBr}_5(\text{pyz})]^-$ del intersticio mediante interacciones π - π (líneas punteadas en verde) y $\text{Re-Br}\cdots\text{Br-Re}$ largas (líneas punteadas en rojo). Los átomos de hidrógeno y los cationes han sido omitidos para mejorar la visualización.

[Ln(dmsO)₈][ReBr₅(pym)]₃ (10 y 11)

Los compuestos **11** y **12** cristalizan en un sistema ortorrómbico con un grupo espacial P2₁/c. Su estructura cristalina está constituida por aniones [ReBr₅(pym)]⁻ y cationes [Ln(dmsO)₈]³⁺, donde Ln = Dy^{III} (**11**) y Tb^{III} (**12**). De esta manera la estructura se mantiene unida mediante interacciones electrostáticas e interacciones débiles de Van der Waals. La unidad mínima asimétrica contiene tres aniones [ReBr₅(pym)]⁻ y un catión [Ln(dmsO)₈]³⁺ cristalográficamente independientes. En la Figura 2.2.5 se representa en color la unidad mínima asimétrica de **11** junto a la de **5** (en tonos de grises), ambas en la misma orientación. Aquí se puede apreciar fácilmente cómo, para cada una de las sales, los aniones complejos se disponen en diferentes posiciones entorno al catión [Ln(dmsO)₈]³⁺.

Los iones Re^{IV} presentan en **10** y **11** un entorno de coordinación análogo al observado en **5** y **6**. Las distancias de enlace Re-N [2.162 (**10**) y 2.164 Å (**11**) en promedio] son levemente más cortas que en **5** y **6** mientras que las longitudes de enlace Re-Br promedio [2.496 Å (**10** y **11**)] prácticamente no varían (Tabla 2.2.2).

Asimismo, los anillos pym son planos y las longitudes de enlace C-C y C-N, así como los ángulos C-C-C, C-N-C y N-C-N son similares a los previamente reportados para complejos de

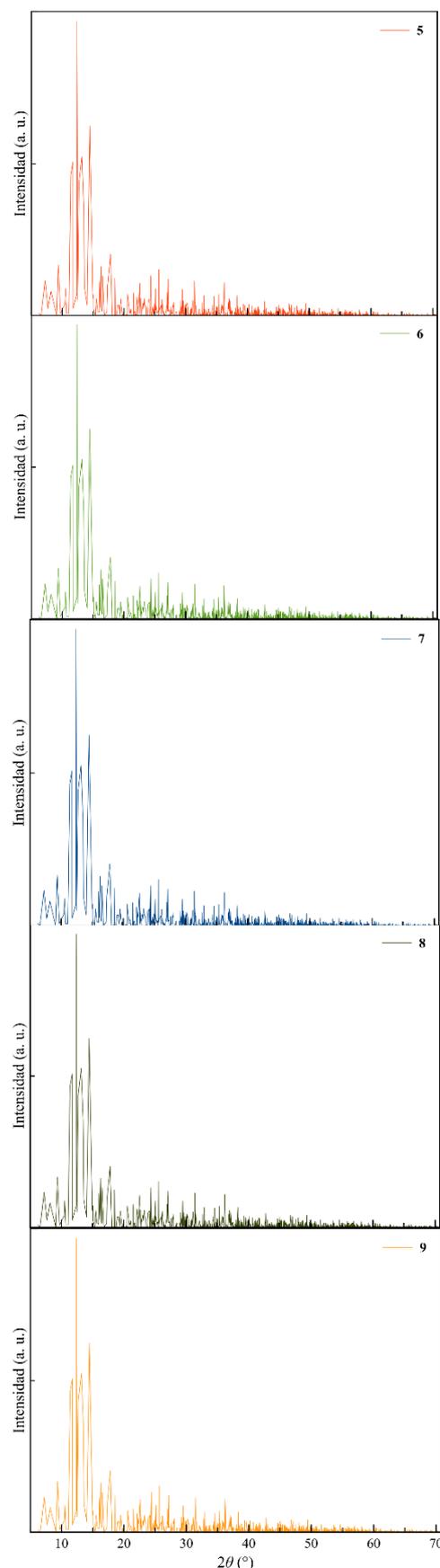


Figura 2.2.4: Diagrama de DRX de polvo de **5 - 9**.

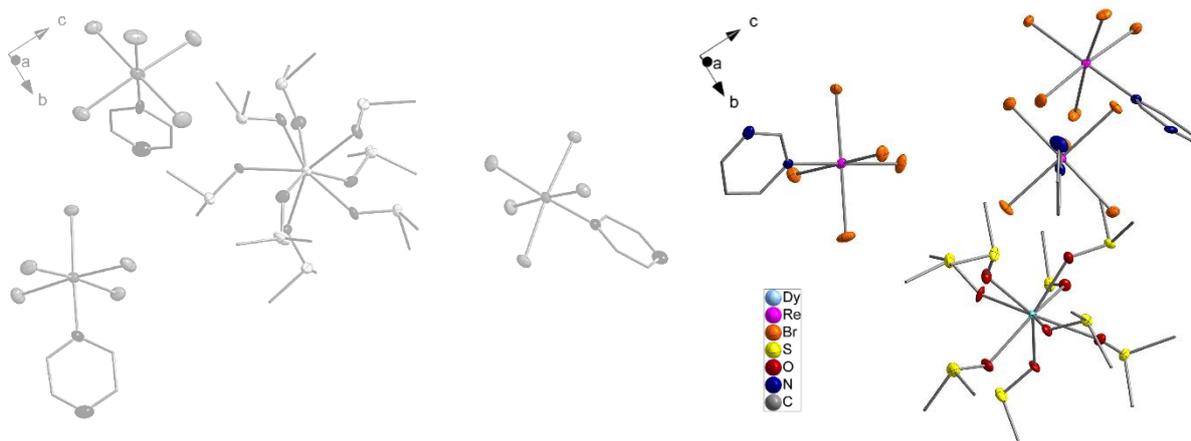


Figura 2.2.5: Estructura molecular de la unidad mínima asimétrica de **5** (escala de grises) y **11** (coloreada). Se incluye la referencia del código de colores asignado a cada átomo. Se han omitido los átomos de hidrógeno para mejorar la visualización.

renio(IV) que contienen este ligando. ^[34,35] El plano de coordinación ecuatorial del metal y el anillo de pym forman en promedio un ángulo de 88.7° (**10**) y 89.3° (**11**). La carga negativa del anión complejo $[\text{ReBr}_5(\text{pym})]^-$ es compensada por $[\text{Ln}(\text{dmsO})_8]^{3+}$. Tanto el entorno de coordinación como la geometría de los cationes complejos en **10** y **11** reproducen la estructura descrita en **5** y **6**.

A diferencia de lo que ocurre en las sales basadas en $[\text{ReBr}_5(\text{pyz})]^-$, los aniones $[\text{ReBr}_5(\text{pym})]^-$ no presentan una disposición helicoidal en el empaquetamiento de **10** y **11**. Mientras que las sales basadas en $[\text{ReBr}_5(\text{pyz})]^-$ cristalizan en un grupo espacial quiral ($P2_12_12_1$), **10** y **11** lo hacen en un grupo espacial centrosimétrico ($P2_1/c$). Las distancia Re-Br \cdots Br-Re más corta entre los aniones $[\text{ReBr}_5(\text{pym})]^-$ son de aproximadamente 3.87 \AA (**10**) y 3.80 \AA (**11**) $[\text{Br}(13)\cdots\text{Br}(7), 2-x, \frac{1}{2}+y, \frac{3}{2}-z]$. Esta interacción entre subunidades adyacentes lleva a la formación de pseudodímeros del anión complejo. A su vez, mediante una serie interacciones Re-Br \cdots Br-Re más largas, comprendidas en el rango $4.01 - 4.11 \text{ \AA}$, las interacciones entre los aniones se extienden en las tres direcciones del cristal.

De esta manera, la estructura cristalina de **10** y **11** puede ser descrita como una red centrosimétrica de aniones $[\text{ReBr}_5(\text{pym})]^-$ que se conectan entre sí mediante interacciones débiles Re-Br \cdots Br-Re, en cuyos intersticios se encuentran las moléculas de los cationes $[\text{Ln}(\text{dmsO})_8]^{3+}$.

2.2.4 Propiedades magnéticas 5 - 11

Como se comenta más arriba, este capítulo está centrado en el estudio estructural y magnético de **5** – **8**, mientras que **9** – **11** son sistemas de referencia que permiten profundizar en el análisis de los fenómenos observados. Es así que esta sección comienza con un análisis de las propiedades magnéticas de **5** – **8**, para posteriormente comentar los resultados observados en los compuestos **9** – **11**.

La susceptibilidad magnética molar (χ_M) de **5** – **8** se midió en el rango de 1.9 – 300 K. Los resultados obtenidos se representan gráficamente bajo la forma de $\chi_M T$ vs T en la Figura 2.2.6. A temperatura ambiente los valores de $\chi_M T$ son de 19.8 cm³mol⁻¹K (**5**), 16.5 cm³mol⁻¹K (**6**), 19.9 cm³mol⁻¹K (**7**) y 5.1 cm³mol⁻¹K (**8**). Estos valores se encuentran dentro de lo esperado para compuestos paramagnéticos mixtos conteniendo tres especies mononucleares de Re^{IV} magnéticamente aislados ($S_{Re} = 3/2$, $\chi_M T \sim 1.60$ cm³ mol⁻¹ K y $g =$

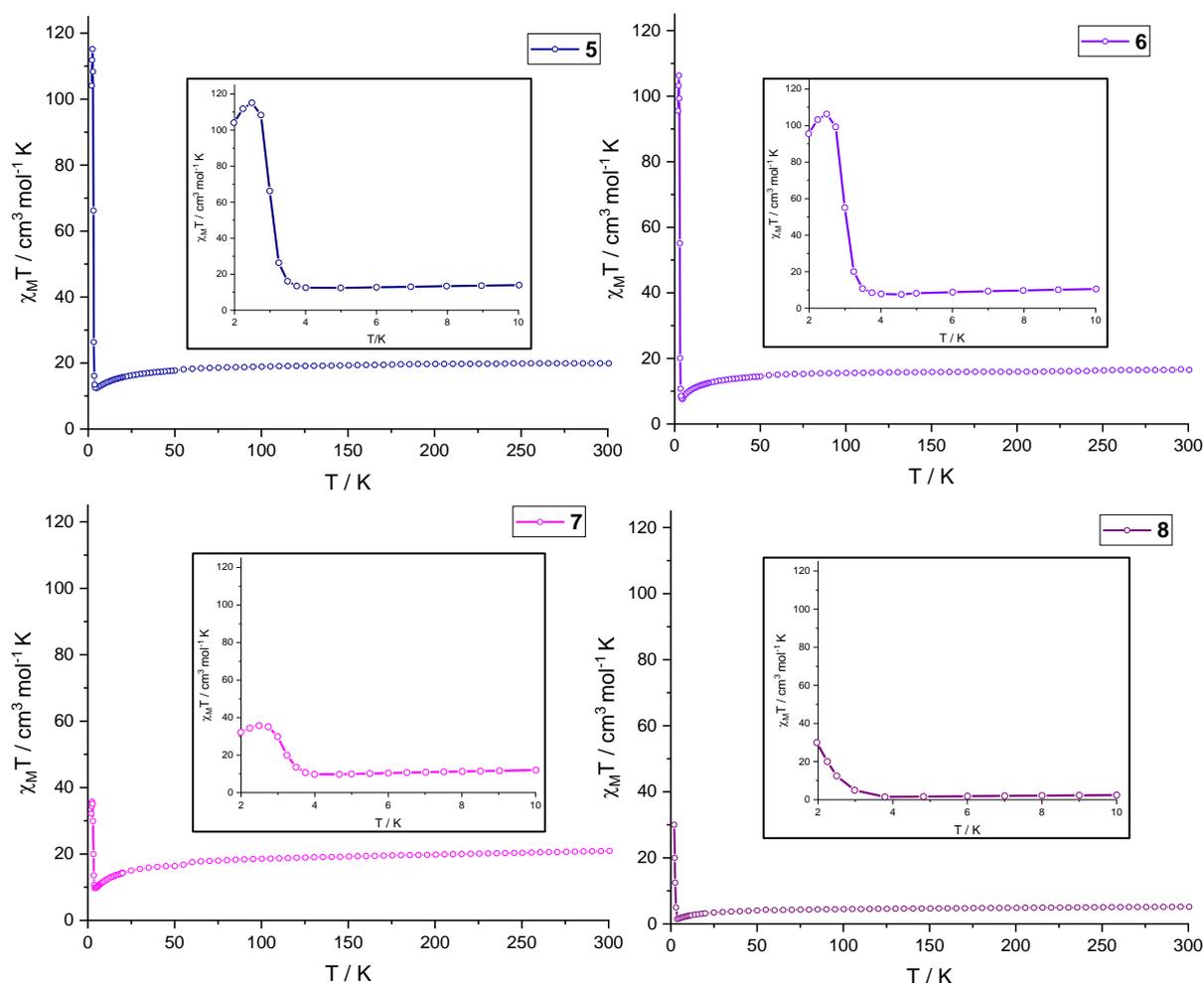


Figura 2.2.6: Variación térmica del producto χT para los compuestos **5** - **8**. En el recuadro interior se incluye una representación aumentada de la curva en el rango 2 – 10 K.

1.8-1.9) y una especie del Ln^{III} correspondiente **5 – 8** [Dy^{III} (⁶H_{15/2}, J_{Dy} = 15/2, g_J = 4/3, χ_{MT} ~14.17 cm³ mol⁻¹ K), Tb^{III} (⁷F₆, J_{Tb} = 6, g_J = 3/2, χ_{MT} ~11.82 cm³ mol⁻¹ K), Ho^{III} (⁵I₈, J_{Ho} = 8, g_J = 5/4, χ_{MT} ~14.07 cm³ mol⁻¹ K) y Sm^{III} (⁶H_{5/2}, J_{Sm} = 5/2, g_J = 2/7, χ_{MT} ~0.09 cm³ mol⁻¹ K) respectivamente].

A medida que la temperatura desciende, se observa que los valores de χ_{MT} permanecen aproximadamente constantes hasta 110 K (**5**), 112 K (**6**), 70 K (**7**) y 55 K (**8**). A partir de estos valores de temperatura, χ_{MT} comienza a descender (Figura 2.2.6). Estos descensos de los valores de χ_{MT} podrían explicarse mediante la existencia de interacciones intermoleculares antiferromagnéticas, a través de los diferentes contactos Re-Br...Br-Re descritos en la sección anterior. Otras posibles causas del descenso de los valores de χ_{MT} a bajas temperaturas son la despoblación térmica de los subniveles de energía m_j y alta anisotropía magnética, intrínseca de los iones lantánidos involucrados, y en menor medida al Re^{IV}.

A muy bajas temperaturas se observa en todos los casos un crecimiento abrupto de los valores de χ_{MT} , lo cual sugiere la existencia del fenómeno de '*spin canting*'. A su vez, el comportamiento magnético no es exactamente el mismo para todos los compuestos. Para **5** y **6** este salto es particularmente abrupto, alcanzándose valores máximos de χ_{MT} = 115 cm³ mol⁻¹ K (**5**) y 106 cm³ mol⁻¹ K (**6**) a temperaturas de 2.5 K (**5**) y 2.7K (**6**). Por su parte, **7** también presenta un máximo de χ_{MT} = 37 cm³ mol⁻¹ K a 2.7 K, mientras que **8** sólo presenta un incremento en χ_{MT} a temperaturas inferiores a 4 K, sin que se llegue a observar un máximo en el rango de temperaturas medido.

Es a partir de aquí que el grupo espacial no centrosimétrico (P2₁2₁2₁) en el que cristalizan las sales, y las características particulares de los contactos Re-Br...Br-Re descritos anteriormente, juegan un rol fundamental a la hora de explicar las propiedades magnéticas de los sistemas **5 – 8**.

Como se comenta en la sección introductoria de esta tesis, es condición necesaria para que se observe el fenómeno de '*spin canting*', que los iones metálicos no estén relacionados entre sí por un centro de simetría. Asimismo, algunos sistemas antiferromagnéticos, como es el caso de **5 – 8**, presentan ciertas características que pueden llevar a que los espines no se ordenen de forma antiparalela, sino que formen un cierto ángulo. Así, se genera una pequeña magnetización espontánea que da lugar a un comportamiento de débil ferromagnetismo y se observa un abrupto incremento en las

curvas χT vs. T . Teniendo en cuenta las características estructurales antes descritas para **5** – **8**, el ‘*spin anting*’ observado en estos compuestos responde al ordenamiento particular de los aniones $[\text{ReBr}_5(\text{pyz})]^-$. Como se comenta más arriba, la unidad mínima del patrón helicoidal, que se extiende a lo largo del eje cristalográfico c , es un pseudódímero formado por una interacción débil $\text{Re-Br}\cdots\text{Br-Re}$ entre dos subunidades de $[\text{ReBr}_5(\text{pyz})]^-$ donde la distancia Br-Br es de 3.60 Å aproximadamente.

Posteriormente, se midió la susceptibilidad magnética ac a muestras de **5** – **8** en un rango de temperaturas de 2 – 8 K. Las medidas fueron realizadas en ausencia de campo magnético dc, aplicando un campo oscilante ac de 3.9 G en un rango de frecuencias de 1 – 1000 Hz (Figura 2.2.7). Se observó señales fuera de fase ac (χ''_M) en las muestras de **5** y **7**. Ambos compuestos presentan una dependencia del máximo de χ''_M respecto a la frecuencia. En ambos casos esto es consistente con un fenómeno de relajación lenta de la magnetización, el cual se puede relacionar a la presencia de los iones lantánidos Dy^{III} (**5**) y Ho^{III} (**7**). En **7** se ve además que el máximo decrece al aumentar la frecuencia.

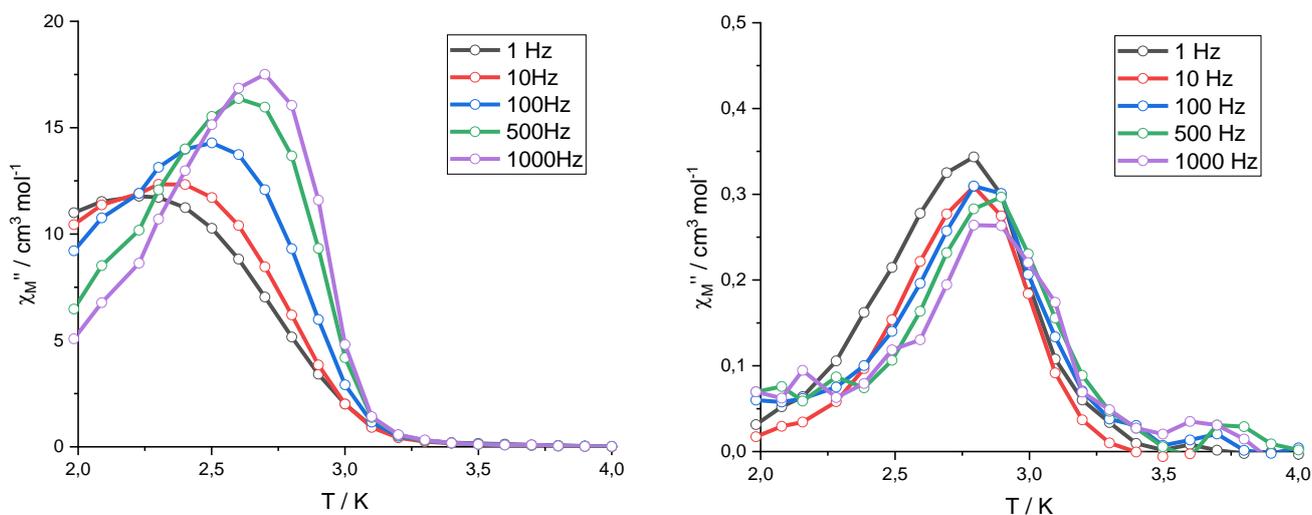


Figura 2.2.7: variación térmica de la susceptibilidad ac fuera de fase (χ'') para los compuestos **5** y **7** en ausencia de campo externo dc.

Las diferencias de comportamiento observadas en **5** - **8** en presencia de un campo ac deben ser consideradas en conjunto con los resultados obtenidos mediante magnetometría dc y las medidas cristalográficas.

Aunque **5** – **8** serían sistemas isoestructurales, una pequeña diferencia en las distancias de enlace y ángulos podrían conducir a cambios importantes en el comportamiento magnético de los sistemas. Esto explicaría las diferencias observadas en

los máximos de susceptibilidad dc para cada uno de los compuestos. Si consideramos que el fenómeno de ‘*spin canting*’ observado se debe a la disposición de los iones $[\text{ReBr}_5(\text{pyz})]^-$ en la red cristalina, entonces los ángulos netos entre los momentos de espín (α) seguirían un orden tal que $5 \sim 6 > 7 > 8$.

En lo que respecta a las observaciones realizadas en presencia de un campo ac, es necesario que se considere además los posibles valores de m_j y espín total del estado fundamental de cada ion lantánido. Así, en **5**, el Dy^{III} es un ion Kramer, es decir, cada nivel de energía está doblemente degenerado, por lo que en ningún caso presenta un $m_j = 0$. Asimismo, la geometría de coordinación de antiprisma cuadrado en **5** actúa en forma sinérgica con la geometría oblonga, característica de la densidad de carga de los estados fundamentales de más altos valores de m_j para el Dy^{III} (Figura 2.2.8).^[36] Es así que estos se ven estabilizados energéticamente respecto a aquellos de menor m_j , observándose el fenómeno de relajación lenta de la magnetización.

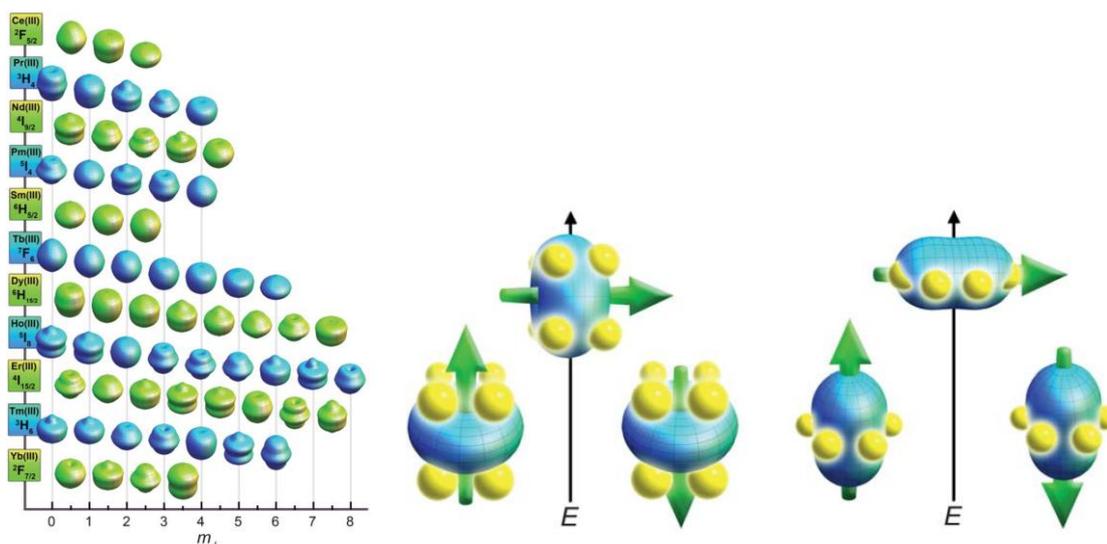


Figura 2.2.8: Aproximación de la dependencia angular de la densidad de carga total $4f$ para los microestados m_j que componen los estados fundamentales de los diferentes lantánidos (izquierda). Representación de las configuraciones de baja y alta energía para las densidades electrónicas de los orbitales f respecto al campo cristalino para un $4f$ de densidad electrónica oblonga (centro) y prolada (derecha).

Siguiendo el mismo razonamiento se pueden explicar los comportamientos observados en los compuestos **6** – **8**. Por ejemplo, el hecho de que **6** no presente señal fuera de fase podría deberse a que el ion Tb^{III} ($J = 6$) puede presentar un $m_j = 0$ para el estado fundamental. De esta manera, para un estado fundamental que no posee doble degeneración no se observa el fenómeno de bloqueo y por tanto no hay señal fuera de

fase. En **7**, donde el estado fundamental del Ho^{III} ($J = 8$) podría también ser nulo, la observación de una relajación lenta de la magnetización podría explicarse mediante la existencia de una mezcla de las funciones de onda entre el estado fundamental (que podría bien ser un $m_J = 0$) y estados excitados de baja energía. Esto a su vez es consistente con el hecho de que, mientras que **5** (que como se explica más arriba siempre va a presentar un $m_J \neq 0$ para el estado fundamental) muestra una relajación lenta que alcanza en χ'' máximos superiores a los $15.0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, **7** presenta una señal considerablemente más débil donde los máximos no superan los $0.35 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Por su parte, debemos puntualizar aquí que el fenómeno de '*spin canting*' es en general muy difícil de observar en medidas de ac, ya que se trata de un fenómeno de "débil ferromagnetismo" de una magnitud muy baja. De hecho, sería difícil observar el fenómeno de canting en las medidas a campo variable de **5**, no sólo porque ambos fenómenos se observan aproximadamente en el mismo rango de temperaturas, sino porque entre ellos existe una diferencia de varios órdenes de magnitud.

Más allá de esto, hemos tomado como hipótesis que el fenómeno de '*spin canting*' observado se debe fundamentalmente a las características estructurales y magnéticas de la subred de Re^{IV}. Es aquí donde juega un rol fundamental el compuesto **9**. Con el objetivo de corroborar esta hipótesis, se sintetizó el compuesto análogo a **5 – 8** conteniendo Y^{III}. Este ión puede ser utilizado como un catión químicamente análogo a los lantánidos, pero que presenta un comportamiento diamagnético. Así, es posible en este caso estudiar las

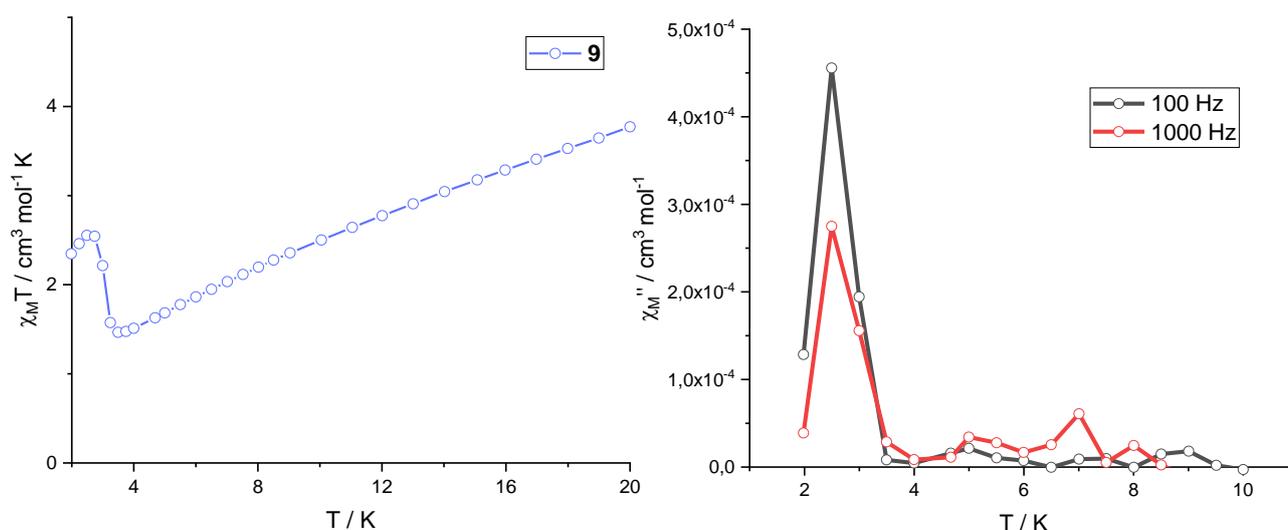


Figura 2.2.9: Variación térmica del producto χT en el rango de 2 – 20 K y variación térmica de la susceptibilidad ac fuera de fase (χ'') sin campo en el rango de 2 – 10 K para el compuesto **9** (izquierda).

contribuciones de la subred de Re^{IV} a las propiedades magnéticas de **5** – **8** sin la interferencia de los iones lantánidos.

Las propiedades magnéticas ac y dc de **9** fueron medidas en las condiciones ya descritas para los demás compuestos. Como se puede ver en la Figura 2.2.9, **9** presenta también un crecimiento abrupto de los valores de χT a muy baja temperatura (2.6 K), aunque este es menor al observado para los demás compuestos de la serie. Además, cuando se somete una muestra del compuesto a un campo oscilante de 3.9 G, se logra ver claramente, y a la misma temperatura, la señal característica de un fenómeno de ‘*spin canting*’. Esto es, en lugar del crecimiento pronunciado en χT , típico de sistemas que presentan un comportamiento magnético tipo SIM, SMM o SCM, aparece un pico agudo de muy baja intensidad, independiente de la frecuencia de campo aplicada, y a la temperatura a la que ocurre el ‘*canting*’.

De esta forma se ha comprobado que el fenómeno de ‘*spin canting*’ en estos sistemas se debe fundamentalmente a la subred que conforman las especies mononucleares de Re^{IV} . No obstante, los iones lantánidos en **5** – **8**, especialmente aquellos que presentan relajación lenta de la magnetización, podrían interactuar magnéticamente con esta subred. Así se puede explicar, por ejemplo, el hecho de que las sales conteniendo lantánidos presenten un mayor aumento en los valores de χT debido al ‘*spin canting*’ respecto al observado en **9**. Recíprocamente, existe la posibilidad de que, sea el ‘*canting*’ el fenómeno responsable de que exista un pequeño campo magnético remanente en la red, que favorecería los comportamientos de SIMs observados en **5** y **7** en ausencia de campo externo. En este sentido, se debe tener presente que no se ha reportado hasta el momento un fenómeno de relajación lenta para los cationes $[\text{Ln}(\text{dmsO})_8]^{3+}$.^[30-33]

Llegados a este punto, los compuestos **10** y **11**, como sales análogas basadas en el ion $[\text{ReBr}_5(\text{pym})]^-$ en lugar de $[\text{ReBr}_5(\text{pyz})]^-$, funcionan aquí no solo como la comprobación de que al cristalizar en un grupo espacial centrosimétrico el fenómeno de ‘*spin canting*’ deja de existir, sino que, el mismo ion complejo $[\text{Ln}(\text{dmsO})_8]^{3+}$ [$\text{Ln} = \text{Dy}^{\text{III}}$ (**10**)] presentando distancias de enlace y ángulos de torsión similares, deja de comportarse como SIM al formar parte de una red donde ya no existe ‘*canting*’ magnético.

Las propiedades magnéticas de **10** y **11** fueron medidas en las mismas condiciones que las de **5** – **9**. Como se puede ver en la Figura 2.2.10, a temperatura ambiente los

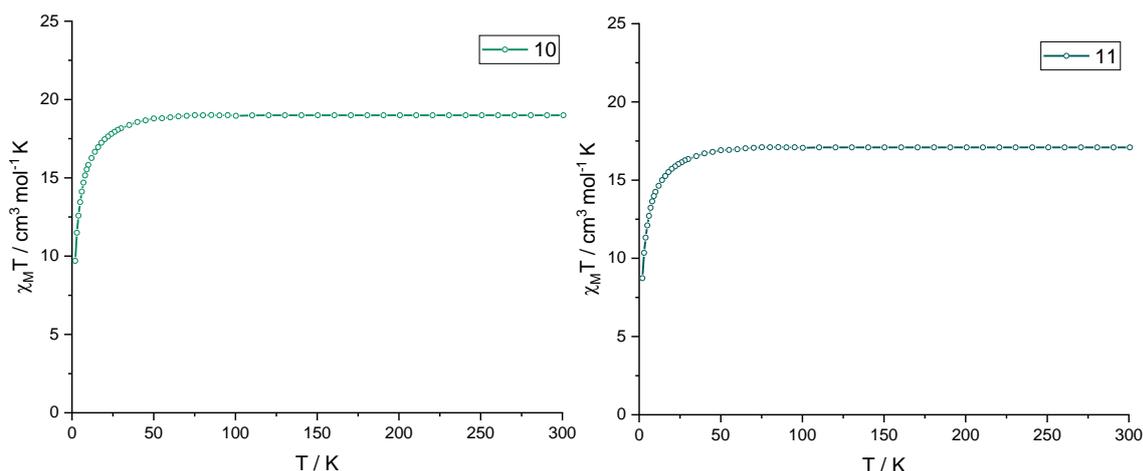


Figura 2.2.10: Variación térmica del producto χT para los compuestos **10** y **11**.

compuestos presentan valores de χT de 18.9 y 17.1 $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$, próximos a lo esperado para este tipo de compuestos y similares a los descritos para **5** y **6**. Al bajar la temperatura los valores de χT permanecen constantes hasta una temperatura del entorno de los 50 K. A partir de allí se observa un descenso en los valores de χT , debido fundamentalmente a la alta anisotropía del correspondiente ión lantánido, y a las interacciones intermoleculares que tienen lugar mediante contactos $\text{Re-Br}\cdots\text{Br-Re}$ entre las moléculas del anión. No se observan en estos compuestos señales fuera de fase en presencia de un campo ac. De este modo, **10** y **11** son sales mixtas de Re^{IV} y lantánidos que no presentan las propiedades magnéticas tipo SIMs ni ‘*spin canting*’ observadas en sus análogas conteniendo el anión $[\text{ReBr}_5(\text{pyz})]^-$. Cabe destacar que la única diferencia entre los sistemas **5 – 9** y **10 – 11** es la isomería posicional entre los ligandos diaz coordinados al anión complejo. Dados estos resultados, se podría decir que esta pequeña variante es suficiente para que los sistemas cristalicen en grupos espaciales diferentes, siendo este el factor fundamental para que los fenómenos magnéticos descritos se observen sólo en **5 – 9**.

2.2.5 Conclusiones

En conclusión, se han caracterizado estructural y magnéticamente siete nuevas sales de Re^{IV} y lantánidos, que responden a la fórmula general $[\text{Ln}(\text{dmsO})_8][\text{ReBr}_5(\text{diaz})]_3$, donde $\text{Ln} = \text{Dy}^{\text{III}}$ (**10**, **5**), Tb^{III} (**11**, **6**), Ho^{III} (**7**), Sm^{III} (**8**), Y^{III} (**9**), $\text{dmsO} = \text{dimetilsulfóxido}$ y $\text{diaz} = \text{pirazina (pyz)}$ (**5** – **9**) y pirimidina (pym) (**10** – **11**). Particularmente, se ha determinado la estructura cristalina de los sistemas **5**, **6**, **10** y **11**, mientras que, mediante medidas de difracción de rayos – X de monocristal complementadas por análisis infrarrojo, análisis elemental de elementos livianos y magnetometría SQUID, han confirmado que los sistemas **7** – **9** presentarían una estructura análoga a la determinada para **5** y **6**. Así, podemos afirmar que **5** – **9** cristalizan en un grupo espacial no centrosimétrico, de manera que las moléculas del anión $[\text{ReBr}_5(\text{pyz})]^-$ se ordenan en el empaquetamiento cristalino en forma de hélice, dando lugar a una subestructura quiral. Este ordenamiento de los aniones es responsable de la existencia de un fenómeno de ‘*spin canting*’. De hecho, los resultados obtenidos para **9**, basado en Y^{III} diamagnético en lugar de Ln^{III} , confirman la hipótesis de que este fenómeno tiene origen en la subred de Re^{IV} . Asimismo, **5** y **7** presentan un comportamiento de SIM debido a la presencia de los iones lantánidos. Dicho fenómeno es a su vez favorecido por el pequeño campo magnético remanente que genera el ‘*canting*’ en la red.

Por último, se debe destacar que son escasos los reportes de compuestos en donde se observa la coexistencia de estos dos fenómenos, *spin canting* y relajación lenta de la magnetización.

2.2.6 Parte experimental

Materiales y métodos

Todos los reactivos fueron utilizados sin purificación posterior. Los aniones complejos $[\text{ReBr}_5(\text{diaz})]^-$ fueron obtenidos a partir de hexabromorrenato de tetrabutilamonio y la correspondiente diaz, según el procedimiento previamente puesto a punto en nuestro grupo de investigación. Los solventes fueron secados con tamices de tamaño de poro adecuado durante las 24 hs previas a su uso. El dmsO fue secado con un tamiz molecular de un tamaño de poro de 4 Å, mientras que el resto de los solventes se secaron con tamices de 3 Å.

Los espectros infrarrojos fueron medidos en los espectrofotómetros Shimadzu Prestige 21 FTIR (Udelar) y Nicolet FT-IR 5700 (UV), utilizando pastillas de KBr y en un rango de 4000 a 400cm^{-1} .

Se realizaron análisis semicuantitativos de elementos pesados mediante EDX a través del servicio brindado por la Unidad de Microscopía electrónica de la Facultad de Ciencias, Montevideo.

El análisis elemental fue realizado por el servicio de microanálisis de Facultad de Química (Udelar) y el Servicio Central de Soporte a la Investigación experimental (SCSIE) de la Universidad de Valencia.

Las medidas de difracción de rayos - X en polvo fueron llevadas a cabo utilizando capilar como soporte de muestra, en un difractómetro PANalytical Empyrean con radiación de cobre y detector PIXcel.

Síntesis

$[\text{Dy}(\text{dmsO})_8][\text{ReBr}_5(\text{pyz})]_3$ (5): Se disolvieron $(\text{NBu}_4)[\text{ReBr}_5(\text{pyz})]$ (30 mg, 0,03mmol) y $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (7.9 mg, 0.03 mmol) en dmsO (2mL). La mezcla de reacción se agitó durante 15 min. Mediante difusión directa de $i\text{PrOH}$ sobre la mezcla de reacción se obtuvieron cristales anaranjados de **1** adecuados para difracción de rayos - X. El rendimiento fue de 45%. Los datos de IR seleccionados son $[\text{KBr}, \nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}]$: 3109vw, 2997vw, 2916vw, 1415s, 1344vw, 1319w, 1292vw, 1226m, 1149m, 1118m, 1055m, 1001vs, 960s, 804m, 715w, 468m, 418m. Análisis elemental calculado para $\text{H}_{60}\text{C}_{28}\text{N}_6\text{O}_8\text{S}_8\text{Br}_{15}\text{Re}_3\text{Dy}$: C 12.1; H 2.2; N 3.0; S 9.2 %. Experimental: C 12.0; H 2.1; N 3.2; S 9.3 %.

[Tb(dmsO)₈][ReBr₅(pyz)]₃ (6): Para la síntesis de **6** se siguió un procedimiento similar al llevado a cabo para la obtención de **5**, sustituyendo DyCl₃·6H₂O por TbCl₃·6H₂O. El rendimiento fue de 40 %. Los datos de IR seleccionados son [KBr, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$]: 3111vw, 2997vw, 2913vw, 1413s, 1344vw, 1319w, 1290vw, 1228m, 1149m, 1118m, 1055m, 1003vs, 960s, 804m, 715w, 468m, 417m. Análisis elemental calculado para: H₆₀C₂₈N₆O₈S₈Br₁₅Re₃Tb: C 12.1; H 2.2; N 3.0; S 9.2 %. Experimental: C 12.2; H 2.1; N 3.0; S 9.1 %.

[Ho(dmsO)₈][ReBr₅(pyz)]₃ (7): Para la síntesis de **7** se siguió un procedimiento similar al llevado a cabo para la obtención de **5**, sustituyendo DyCl₃·6H₂O por HoCl₃·6H₂O. El rendimiento fue de 35 %. No se lograron aislar cristales adecuados para difracción de rayos - X. Los datos de IR seleccionados son [KBr, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$]: 3109vw, 2998vw, 2915vw, 1415s, 1344vw, 1319w, 1292vw, 1226m, 1149m, 1118m, 1055m, 999vs, 960s, 803m, 715w, 470m, 416m. Análisis elemental calculado para: H₆₀C₂₈N₆O₈S₈Br₁₅Re₃Ho: C 12.1; H 2.2; N 3.0; S 9.2 %. Experimental: C 12.1; H 2.1; N 2.9; S 9.4 %.

[Sm(dmsO)₈][ReBr₅(pyz)]₃ (8): Para la síntesis de **8** se siguió un procedimiento similar al llevado a cabo para la obtención de **5**, sustituyendo DyCl₃·6H₂O por SmCl₃·6H₂O. El rendimiento fue de 35 %. No se lograron aislar cristales adecuados para difracción de rayos - X. Los datos de IR seleccionados son [KBr, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$]: 3110vw, 2995vw, 2917vw, 1414s, 1344vw, 1319w, 1291vw, 1226m, 1151m, 1120m, 1055m, 1000vs, 960s, 804m, 720w, 471m, 416m. Análisis elemental calculado para: Experimental: H₆₀C₂₈N₆O₈S₈Br₁₅Re₃Sm: C 12.1; H 2.2; N 3.0; S 9.3 %. Experimental: C 12.0; H 2.0; N 2.9; S 9.5 %.

[Y(dmsO)₈][ReBr₅(pyz)]₃ (9): Para la síntesis de **9** se siguió un procedimiento similar al llevado a cabo para la obtención de **5**, sustituyendo DyCl₃·6H₂O por YCl₃·6H₂O. El rendimiento fue de 50 %. No se lograron aislar cristales adecuados para difracción de rayos - X. Los datos de IR seleccionados son [KBr, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$]: 3109vw, 2999vw, 2917vw, 1415s, 1348vw, 1319w, 1292vw, 1226m, 1151m, 1118m, 1055m, 1008vs, 963s, 804m, 715w, 468m, 416m. Análisis elemental calculado para: Experimental: H₆₀C₂₈N₆O₈S₈Br₁₅Re₃Y: C 12.4; H 2.2; N 3.1; S 9.5 %. Experimental: C 12.5; H 2.1; N 3.0; S 9.7 %.

[Dy(dmsO)₈][ReBr₅(pym)]₃ (10): Para la síntesis de **10** se siguió un procedimiento similar al llevado a cabo para la obtención de **5**, sustituyendo (NBu₄)[ReBr₅(pyz)] por (NBu₄)[ReBr₅(pym)]. El rendimiento fue de 75 %. Los datos de IR seleccionados son [KBr, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$]: 3110_{vw}, 2997_{vw}, 2916_{vw}, 1419_s, 1341_{vw}, 1319_w, 1292_{vw}, 1226_m, 1149_m, 1118_m, 1055_m, 1001_{vs}, 960_s, 804_m, 715_w, 473_m, 420_m. Análisis elemental calculado para H₆₀C₂₈N₆O₈S₈Br₁₅Re₃Dy: C 12.1; H 2.2; N 3.0; S 9.2 %. Experimental: C 12.0; H 2.1; N 3.2; S 9.3 %.

[Tb(dmsO)₈][ReBr₅(pym)]₃ (11): Para la síntesis de **10** se siguió un procedimiento similar al llevado a cabo para la obtención de **11**, sustituyendo DyCl₃·6H₂O por TbCl₃·6H₂O. El rendimiento fue de 65 %. Los datos de IR seleccionados son [KBr, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$]: 3113_{vw}, 2994_{vw}, 2916_{vw}, 1421_s, 1340_{vw}, 1319_w, 1295_{vw}, 1226_m, 1149_m, 1118_m, 1055_m, 1003_{vs}, 960_s, 804_m, 715_w, 473_m, 420_m. Análisis elemental calculado para H₆₀C₂₈N₆O₈S₈Br₁₅Re₃Tb: C 12.1; H 2.2; N 3.0; S 9.2 %. Experimental: C 12.2; H 2.1; N 3.0; S 9.1 %.

Determinación de la estructura cristalina

Los datos de difracción de rayos X de monocristal para los compuestos **5**, **6**, **10** y **11** fueron tomados en un difractómetro Bruker Nonius X8APEXII con detector de área y radiación de Mo-K α monocromada por grafito ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Las medidas fueron realizadas a 293 K. Las estructuras fueron resueltas por métodos directos utilizando ShelxS. Los modelos fueron refinados con SHELXL-2017 en ShelXL. En todos los casos se aplicaron correcciones de absorción. Los métodos utilizados se encuentran listados en la Tabla X junto con el resumen de los resultados de refinamiento. Los gráficos de estructura molecular y supramolecular fueron realizados utilizando Diamond 4.0.

Medidas magnéticas

La medida de las propiedades magnéticas de muestras policristalinas de **5** – **11** fueron llevadas a cabo en un magnetómetro SQUID Quantum Design. Las medidas de susceptibilidad magnética se realizaron en el rango de 1.9 – 300K bajo un campo continuo (dc) de 1000 (T > 20 K) y 100 G (1.9 ≤ T ≤ 20K). Las medidas de a campo alterno (ac) se llevaron a cabo en un rango de 1 a 10000Hz, con aplicación de campo externo de 1000 G y sin campo, en un rango de temperaturas de 1.9 a 10 K. Asimismo, se aplicaron correcciones para las contribuciones diamagnéticas provenientes tanto de los soportes de las muestras (cápsulas de 5,0 mg cada una) como de los átomos que las constituyen.

Capítulo III

*Sistemas monodimensionales basados
en Re^{IV} y lantánidos*

2.3.1 Introducción

El trabajo reportado en este capítulo forma parte del desarrollo de nuestra línea de investigación en síntesis y caracterización magnetoestructural de nuevos sistemas basados en Re^{IV} y Ln^{III} .

Aquí se presenta la síntesis y el estudio estructural y magnético de tres nuevos compuestos monodimensionales de $\text{Re}^{\text{IV}}\text{-Ln}^{\text{III}}$ que responden a la fórmula general $(\text{NBu}_4)_2\{\text{Ln}(\text{EtOH})(\text{dpkOEt})[\text{ReBr}_5(3,5\text{-Hpydc})]_2\}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, donde $\text{Ln} = \text{Dy}^{\text{III}}$ (**12**), Tb^{III} (**13**) y Sm^{III} (**14**), $(\text{dpkOEt})^-$ es la forma hemiacetálica del ligando 2,2'-dipiridilcetona (dpk, ver próxima sección) y 3,5-Hpydc es la forma parcialmente deprotonada del ácido 3,5-piridindicarboxílico comentado en la introducción de la presente sección.

Previo a la síntesis de los sistemas polinucleares, en este trabajo se optimizó el procedimiento sintético para la obtención del precursor $(\text{NBu}_4)[\text{ReBr}_5(3,5\text{-H}_2\text{pydc})]$.

La estrategia sintética desarrollada para la preparación de los compuestos polinucleares aquí expuesta fue optimizada para **12** y luego aplicada a la obtención del resto de los sistemas. Además de los tres iones lantánidos utilizados para **12** – **14**, se emplearon Eu^{III} , Gd^{III} , Ho^{III} y Er^{III} . También se trabajó con 2,2'-bipiridina y 1,10-fenantrolina como ligandos auxiliares alternativos al dpk, y, si bien se obtuvieron productos cristalinos, no fue posible obtener cristales adecuados para difracción de rayos – X, aun cuando se probaron métodos de cristalización alternativos. Por esta razón, no se incluye en este capítulo el estudio magnético de los compuestos obtenidos con 2,2'-bipiridina y 1,10-fenantrolina. No obstante, los aspectos más importantes del procedimiento de síntesis son incluidos en la próxima sección.

Una vez caracterizados estructuralmente mediante difracción de rayos – X de monocristal, se midieron las propiedades magnéticas de **12** – **14** mediante magnetometrías en SQUID y PPMS. Es de destacar que, en presencia de un campo magnético dc de 2000 G, **12** presenta una señal fuera de fase que indica relajación lenta de la magnetización, el cual probablemente tiene origen en la relajación lenta de los iones Dy^{III} .

2.3.2 Síntesis y caracterización analítica

Para la síntesis de **12** – **14** se utilizó $(\text{NBu}_4)[\text{ReBr}_5(3,5\text{-H}_2\text{pydc})]$ como precursor. Si bien este compuesto ya ha sido reportado por nuestro grupo,^[25] en esta tesis se trabajó en la optimización de las condiciones de su síntesis, ya que el rendimiento obtenido hasta el momento no superaba el 65%.

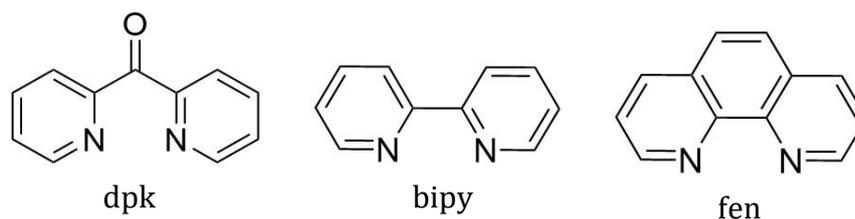
En el procedimiento reportado se utilizan 52 mL de una mezcla 2:1 de isopropanol: acetona como solvente de reacción, y el calentamiento de la solución se lleva a cabo durante 3 horas a 60 -70°. Así, mediante sucesiva modificación de estas variables, se llegó a un procedimiento optimizado con un rendimiento de 85 a 90%.

En este nuevo procedimiento se ha aumentado la proporción de isopropanol en la mezcla de reacción de 2:1 a 3:1. Además, se redujo el volumen de la mezcla de reacción de 52 a 15mL, se aumentó tanto el tiempo como la temperatura de reacción, de 3 a 5 hs y de 70° a la temperatura de reflujo de la mezcla, 80° aproximadamente.

De esta manera, el aumento de la concentración, tiempo y temperatura de reacción favorecen un mayor avance de la reacción. Por otra parte, el aumento de la proporción de isopropanol disminuiría la solubilidad del producto en el medio de reacción, mejorando el rendimiento de la cristalización. No obstante, en esta etapa se constató que el exceso de ligando, 3,5-H₂pydc, precipitaba copiosamente al enfriar la solución. De modo que se debió modificar también el procedimiento llevado a cabo para aislar el producto.

En el procedimiento original, el producto se aísla por cristalización directa del medio una vez este se enfría. En nuestro caso, al reducir el volumen de solución no es posible llevar a cabo este proceso sin que ocurra la co-precipitación del ligando. Es así que, una vez completada la reacción, se evaporó el disolvente obteniéndose un polvo fino de color anaranjado. Este se retomó en la cantidad mínima de acetona. El uso de este disolvente permite separar el producto, anaranjado y soluble, del ligando utilizado en exceso, el cual es un sólido blanco muy insoluble en acetona. La solución de $(\text{NBu}_4)[\text{ReBr}_5(3,5\text{-H}_2\text{pydc})]$ así obtenida fue filtrada y sobre esta se agregó un volumen de isopropanol igual a 5 veces el volumen empleado de acetona. Mediante evaporación lenta del disolvente se obtiene finalmente el compuesto como un sólido cristalino con un alto grado de pureza. Por su parte, el ligando así separado del producto de reacción fue sometido a varios lavados con acetona y reutilizado en sucesivas síntesis del mismo producto.

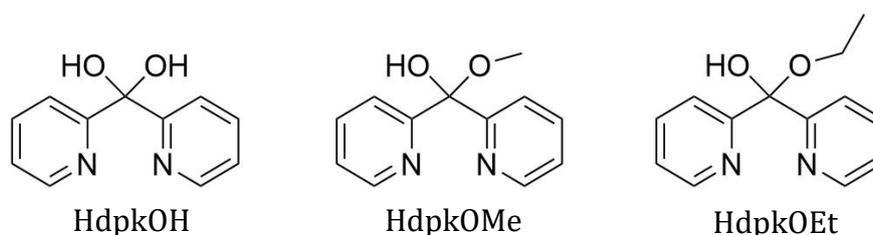
Así, no sólo se ha logrado mejorar el rendimiento de síntesis y la pureza del producto, sino que se ha optimizado un procedimiento mediante el cual el exceso de ligando utilizado se recicla.



Esquema 2.3.1: representación esquemática de los ligandos dpk, bipy y fen.

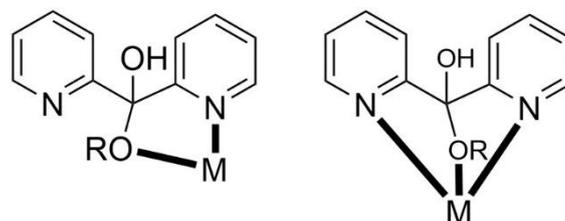
Una vez optimizada la síntesis del precursor, se procedió a explorar posibles caminos de síntesis para los compuestos heteropolinucleares $\text{Re}^{\text{IV}}\text{-Ln}^{\text{III}}$. Para ello, además del metaloligando $[\text{ReBr}_5(3,5\text{-H}_2\text{pydc})^-]$, se utilizaron los ligandos auxiliares dpk (2,2'-dipiridilcetona), bipy (2,2'-bipiridina) y fen (1,10-fenantrolina) (Esquema 2.3.1). Estos ligandos tienen en común su capacidad como agentes quelantes. Esta característica les permite formar complejos estables con diferentes iones metálicos. Por ello, aquí han sido utilizados para bloquear posiciones de coordinación en los diferentes complejos.

Además, el ligando dpk, en presencia de iones metálicos puede reaccionar con el disolvente (en caso de ser estos alcoholes o agua), o con el agua del ambiente, para dar lugar a sus formas hemiacetal y acetal respectivamente (Esquema 2.3.2). Son normalmente estas formas derivadas del dpk las que funcionan como ligando en las reacciones que involucran metales de transición.^[37,38] Asimismo, estas especies multidentadas presentan varios modos de coordinación, de los cuales, los más habituales se resumen en el Esquema 2.3.3. En principio, estos ligandos auxiliares fueron utilizados con el objetivo de obtener nuevas topologías de coordinación y, eventualmente, controlar la nuclearidad de los productos obtenidos. Así, utilizando cantidades variables de los



Esquema 2.3.2: representación esquemática de los ligandos derivados del dpk, respectivamente dpkOH, dpkOMe, dpkOEt.

ligandos se podría obtener tanto moléculas discretas como especies de mayor dimensionalidad.



Esquema 2.3.3: representación esquemática de los modos de coordinación más habituales para los ligandos derivados de dpkOR.

Para ello se implementó una estrategia de síntesis por etapas. Así, en una primera etapa el ion lantánido reacciona con el ligando auxiliar mientras que, en una segunda etapa, el complejo preformado se hace reaccionar con el metaloligando de Re^{IV} . Este orden de reacción por etapas permitiría el control de la nuclearidad de las especies, ya que el ligando auxiliar bloquearía posiciones de coordinación en un paso previo, y luego el ion lantánido reaccionaría con el metaloligando $[\text{ReBr}_5(3,5\text{-H}_2\text{pydc})]^-$, el cual, dada la disposición en meta de los grupos carboxílicos, tiende a reaccionar con más de un ion metálico para dar especies extendidas.^[25]

De este modo, en la primera etapa se obtendría un complejo discreto $[\text{Ln}(\text{L})_x(\text{S})_y]^{n+}$ donde L correspondería al ligando auxiliar, siendo x su estequiometría, al tiempo que S serían moléculas del disolvente, capaces también de coordinar al ion metálico con una estequiometría y. La carga del complejo variaría según el ligando auxiliar utilizado. Cuando L es bipy o fen $n = 3$, mientras que, si L es alguno de los derivados del dpk, estos podrían desprotonarse al coordinar al ion metálico, así n variaría entre 2 y 0 en función de x, es decir $n = 3 - x$.

En la segunda etapa, una vez preformado el complejo, una o varias de las moléculas del ligando auxiliar o de disolvente podrían ser sustituidas por el metaloligando. Esta hipótesis se basa en la fuerte afinidad de los iones lantánidos por ligandos oxigenados del tipo ácido carboxílico/carboxilato. De la estabilidad relativa de un complejo frente a otro dependería la efectividad con que se controle finalmente la nuclearidad de las especies.

Al llevar a cabo la síntesis de los complejos, se vio que los ligandos auxiliares no son capaces de bloquear la coordinación por parte de varias moléculas del metaloligando. Es así que en todos los casos se obtuvieron sistemas monodimensionales, donde los ligandos

auxiliares solo completan las posiciones de coordinación vacantes. Estos resultados dan cuenta de la gran estabilidad de los enlaces entre los iones lantánidos y los ligandos carboxílicos. Además, las especies monodimensionales resultan particularmente estables para el $[\text{ReBr}_5(3,5\text{-H}_2\text{pydc})]^-$. En este sentido, es posible que en solución existan también especies discretas en equilibrio. No obstante, una vez formadas las cadenas, más insolubles, cristalizan o precipitan desplazando este equilibrio.

Como medio de reacción se seleccionaron los solventes MeOH y EtOH. Estos solventes permiten mantener en solución concentraciones razonables de los reactivos y productos involucrados. Además, dadas sus presiones de vapor en condiciones atmosféricas, resultan particularmente adecuados para llevar a cabo procesos de cristalización por evaporación del disolvente. Asimismo, aunque tienen un cierto poder coordinante y podrían permanecer coordinados a los iones lantánidos, no competirían significativamente en las reacciones que involucran ligandos quelantes o ácidos carboxílicos.

Por su parte, la mezcla MeOH: EtOH en relación 1:1 demostró ser la más apropiada para la cristalización de los productos que los disolventes por separado. Además, se probaron otros solventes tales como isopropanol, en el cual los productos resultaron ser muy insolubles, y acetonitrilo o acetona, en los que, por el contrario, los productos de reacción son muy solubles.

Más allá de esto, una vez completada la reacción, en todos los casos se generó un leve precipitado que se debió filtrar.

Estas condiciones de trabajo permitieron la obtención de sólidos cristalinos de los compuestos **12** - **14** en rendimientos adecuados. No obstante, no fue posible obtener cristales adecuados empleando dpk y otros lantánidos de interés. Tampoco fue posible aislar los complejos Re-Ln conteniendo bipy y fen ni especies discretas con ninguno de los ligandos auxiliares.

Por estas razones se probaron otras condiciones de reacción. Por ejemplo, se llevaron a cabo síntesis empleando grandes excesos de los ligandos auxiliares, obteniéndose resultados similares a los alcanzados en las pruebas aquí reportadas para **12** - **14**, donde se emplea estequiometría 1:1 para cada reactivo. Además, se probaron otros solventes donde tanto reactivos como productos resultarían solubles, tales como acetona, dmf y

dmso. Estas pruebas se realizaron empleando los ligandos bipy y fen, con los cuales no se logró aislar ningún compuesto en medio MeOH: EtOH. De esta manera, con dmf como disolvente de reacción y mediante difusión directa con isopropanol, se lograron aislar compuestos monodimensionales de Re^{IV} y Dy^{III} conteniendo bipy y fen. No obstante, los cristales obtenidos no eran adecuados para difracción de rayos - X sobre monocristal, de manera que sólo se obtuvo una resolución parcial de la estructura cristalina del compuesto que contiene bipy.

Una vez aislados, **12** - **14** fueron caracterizados analíticamente mediante espectroscopía infrarroja y análisis elemental de elementos livianos. En el apartado 2.3.6 se presenta un resumen de los resultados obtenidos. El análisis elemental experimental para cada uno de los compuestos concuerda con el esperado para la fórmula general determinada mediante difracción de rayos - X de monocristal (NBu₄)₂{Ln(EtOH)(dpkOEt)[ReBr₅(3,5-Hpydc)]₂}·5H₂O. Asimismo, las bandas observadas en el espectro infrarrojo dan cuenta de la presencia de los ligandos dpk y 3,5-Hpydc, y moléculas del contraion presentes en los compuestos.

2.3.3 Estructura cristalina de **12** - **14**

*(NBu₄)₂{Ln(EtOH)(dpkOEt)[ReBr₅(3,5-Hpydc)]₂}·5H₂O (**12** - **14**):*

12 - **14** son compuestos isoestructurales que cristalizan en un sistema monoclinico con un grupo espacial P2₁/c (Tabla 2.3.1). Su estructura cristalina está constituida por cadenas de carga negativa que contienen a los iones Ln^{III} y Re^{IV}, moléculas de NBu₄⁺ que compensan la carga de las cadenas, y moléculas de agua de cristalización. Tanto las moléculas de agua como algunas de las cadenas carbonadas de los cationes presentan un cierto grado de desorden.

En cada una de las estructuras existe un catión Ln^{III} y dos cationes Re^{IV} cristalográficamente independientes. La presencia de dos iones Re^{IV} independientes se debe a la existencia de dos modos de coordinación distintos, así como a la diferente protonación de los grupos carboxílicos del metaloligando de Re^{IV}, fenómeno que ya ha sido observado en el sistema Re^{IV}-Dy^{III} previamente reportado por nuestro grupo.^[25] Los iones Ln^{III} se encuentran condensados en un motivo monodimensional, conectados por dos moléculas del metaloligando monodeprotonadas, [ReBr₅(3,5-Hpydc)]²⁻ (Figura 2.3.1). De esta manera, las moléculas del metaloligando se disponen en la

periferia del motivo central de cationes Ln^{III} linealmente extendido a lo largo del eje cristalográfico a . Es así que los aniones $[\text{ReBr}_5(3,5\text{-Hpydc})]^{2-}$ funcionan como soporte del arreglo estructural de las cadenas. Por su parte, la presencia de dos cationes NBu_4^+ es necesaria para compensar el desbalance de carga existente entre el único catión Ln^{III} cristalográficamente independiente y el total de cinco cargas negativas correspondientes a las dos moléculas de $[\text{ReBr}_5(3,5\text{-Hpydc})]^{2-}$ y al ligando $(\text{dpkOEt})^-$, generado *in situ* por la solvólisis del dpk con EtOH, que se desprotona al coordinar al ion metálico.

Tabla 2.3.1: Resumen de los datos cristalográficos y de refinamiento de **12** - **14**.

	12	13	14
Formula	$\text{H}_{86}\text{C}_{61}\text{N}_6\text{O}_{17}\text{Br}_{10}\text{Re}_2\text{Dy}$	$\text{H}_{86}\text{C}_{61}\text{N}_6\text{O}_{17}\text{Br}_{10}\text{Re}_2\text{Tb}$	$\text{H}_{86}\text{C}_{61}\text{N}_6\text{O}_{17}\text{Br}_{10}\text{Re}_2\text{Sm}$
M_r (g mol^{-1})	2504.4	2499.32	2492.3
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a (Å)	18.4013 (8)	18.4143 (7)	18.5032 (14)
b (Å)	35.5993 (10)	35.6069 (10)	35.269 (3)
c (Å)	15.7948	15.8737 (8)	15.8302 (14)
α (°)	90	90	90
β (°)	113.833 (6)	113.926 (5)	113.837 (3)
γ (°)	90	90	90
V (Å 3)	9464.5 (8)	9513.7 (7)	9449.4 (14)
Z	4	4	4
D_c (g cm^{-3})	1.753	1.737	1.724
μ (Mo- $K\alpha$) (mm $^{-1}$)	7.61	7.53	7.44
$F(000)$	4750	4730	4420
T (K)	120	120	100
Goof	1.089	1.106	1.132
R_1 [$I > 2\sigma(I)$]	0.088	0.077	0.088
wR_1 [$I > 2\sigma(I)$]	0.182	0.156	0.227

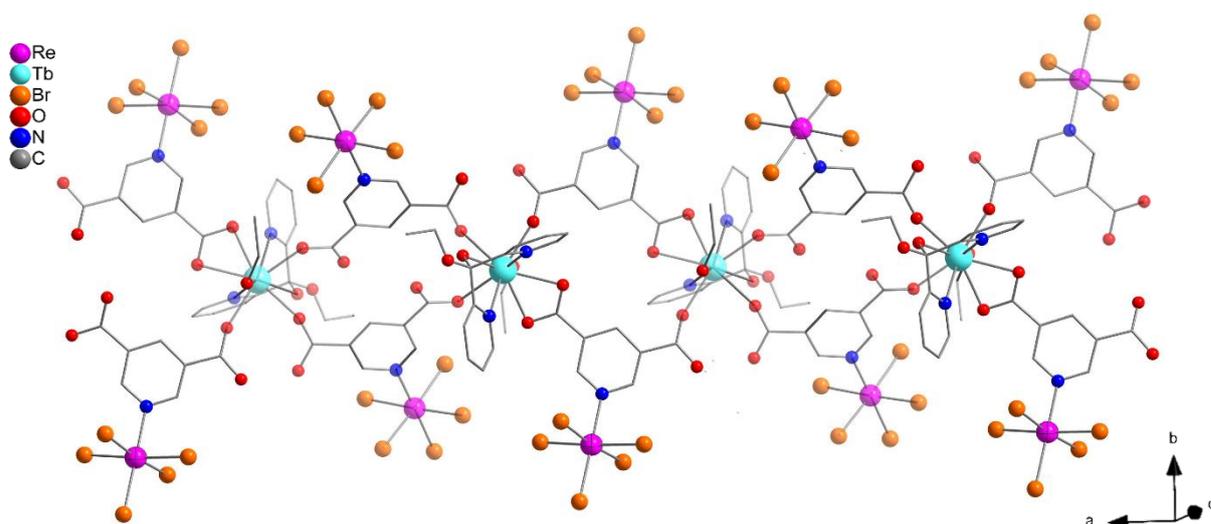


Figura 2.3.1: A modo de ejemplo, se representa la estructura molecular de la cadena $\text{Re}^{\text{IV}}\text{-Tb}^{\text{III}}$ de **13**, siendo esta análoga a las de **12** y **14**. En la figura se incluye la referencia del código de colores asignado a cada átomo. Se han omitido los átomos de hidrógeno, las moléculas de NBu_4^+ y las moléculas de agua de cristalización para mejorar la visualización.

Los iones Re^{IV} preservan la geometría octaédrica distorsionada reportada para el precursor $\text{NBu}_4[\text{ReBr}_5(3,5\text{-H}_2\text{pydc})]$ (Figura 2.3.2). Las distancias de enlace determinadas para ambos iones Re^{IV} cristalográficamente independientes en **12** – **14** se detallan en la Tabla 2.3.2.

Tabla 2.3.2: Resumen de las distancias de enlace para los iones Re^{IV} en **12** – **14**.

	12	13	14
Re(1) – N(1)	2.202 (9)	2.200 (9)	2.200 (10)
Re(1) – Br(1)	2.5049 (16)	2.5025 (15)	2.4924 (19)
Re(1) – Br(2)	2.4903 (17)	2.4890 (17)	2.5069 (16)
Re(1) – Br(3)	2.4790 (13)	2.4793 (13)	2.4942 (19)
Re(1) – Br(4)	2.4897 (18)	2.4889 (17)	2.4837 (13)
Re(1) – Br(5)	2.4668 (14)	2.4671 (14)	2.4677 (16)
Re(2) – N(2)	2.202 (10)	2.189 (9)	2.183 (11)
Re(2) – Br(6)	2.4985 (19)	2.4850 (13)	2.4970 (16)
Re(2) – Br(7)	2.4947 (15)	2.493 (2)	2.503 (2)
Re(2) – Br(8)	2.5038 (19)	2.4919 (14)	2.4848 (14)
Re(2) – Br(9)	2.4847 (14)	2.5037 (19)	2.503 (2)
Re(2) – Br(10)	2.4704 (15)	2.4667 (15)	2.4713 (16)

Los iones lantánidos presentan un índice de coordinación 9 con una geometría de prisma trigonal triapicado. En la Figura 2.3.2 se pueden observar, debido a las diferentes orientaciones de los entornos de coordinación de los iones lantánidos a lo largo de la cadena, cada una de las caras del prisma. Como una forma de describir la coordinación del lantánido según la Figura 2.3.2, en el poliedro de la izquierda se visualiza un plano

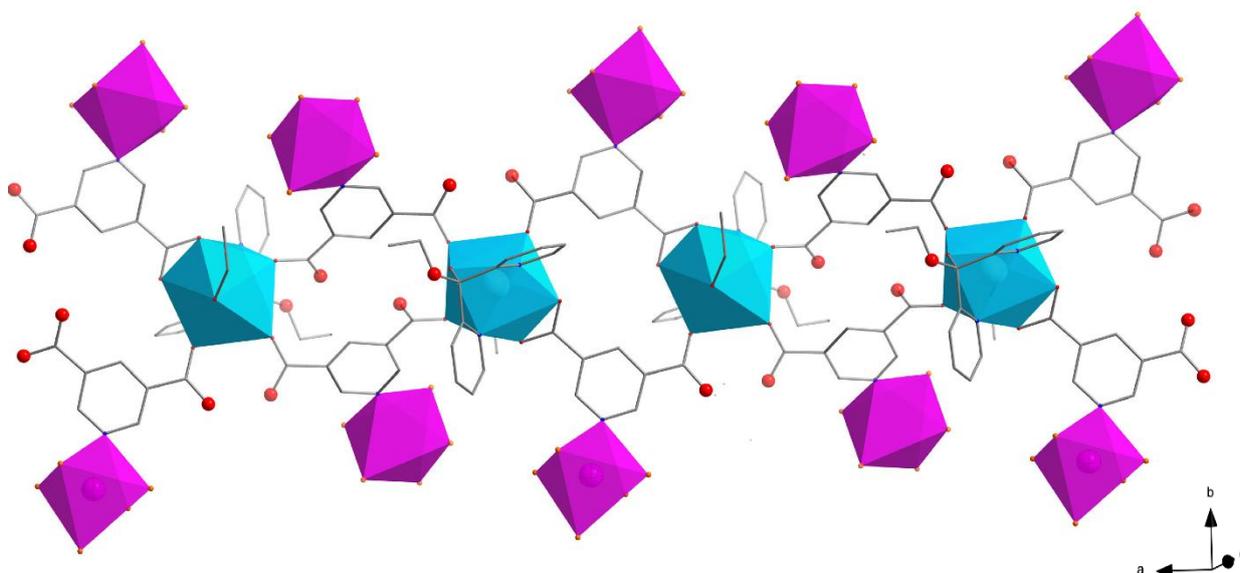


Figura 2.3.2: Representación de los entornos de coordinación de los iones Re^{IV} (fucsia) y Tb^{III} (turquesa) de **13** en forma de poliedros. Los entornos de **12** y **14** resultan análogos a los aquí representados. Se han omitido los átomos de hidrógeno y las moléculas de NBu_4^+ para mejorar la visualización.

que forma un pentágono distorsionado cuyos vértices son ocupados por átomos de oxígeno proveniente de cuatro moléculas diferentes del metaloligando. Una de ellas exhibe un modo de coordinación bidentado, mientras que las tres restantes son monodentadas. Por su parte, la posición apical es ocupada por el átomo de oxígeno proveniente de la molécula de EtOH, mientras que debajo de este pentágono distorsionado queda la base triangular (observable en el segundo prisma - de izquierda a derecha - de la Figura 2.3.2) que se completa con dos átomos de nitrógeno y uno de oxígeno pertenecientes al ligando tridentado (dpkOEt)⁻. La distancia Ln-O_{carboxílico} promedio es de 2.402 (**12**), 2.416 (**13**) y 2.450 (**14**) Å, mientras que la distancia Ln-O_{EtOH} se encuentra en el rango de 2.367 - 2.405 Å. En la Tabla 2.3.3 se resumen las distancias de enlace Ln-O y Ln-N para **12** - **14**.

Tabla 2.3.3: Resumen de las distancias y ángulos de enlace para los iones Ln^{III} en **12** - **14**.

	Distancia (Å)		Ángulos (°)						
Dy(1)	O(1)	O(2)	O(3)	O(5)	O(7)	O(9)	O(11)	N(3)	
O(1)	2.430 (8)								
O(2)	2.475 (8)	52.9 (3)							
O(3)	2.470 (8)	138.7 (3)	145.9 (3)						
O(5)	2.338 (7)	76.2 (3)	129.0 (3)	72.6 (3)					
O(7)	2.299 (8)	119.6 (3)	72.2 (3)	77.7 (3)	146.3 (3)				
O(9)	2.432 (8)	132.3 (3)	134.6 (3)	67.5 (3)	80.3 (3)	102.8 (3)			
O(11)	2.367 (11)	73.7 (3)	81.5 (3)	75.7 (3)	82.0 (3)	75.6 (4)	142.4 (3)		
N(3)	2.699 (11)	70.4 (3)	91.8 (3)	121.9 (3)	71.2 (3)	140.4 (3)	62.9 (3)	139.1 (4)	
N(4)	2.590 (11)	109.8 (3)	73.5 (3)	111.4 (3)	135.2 (3)	70.9 (3)	62.8 (3)	142.9 (4) 69.8 (3)	
Tb(1)	O(1)	O(2)	O(3)	O(5)	O(7)	O(9)	O(11)	N(3)	
O(1)	2.492 (8)								
O(2)	2.445 (8)	52.7 (2)							
O(3)	2.468 (7)	145.5 (3)	138.8 (3)						
O(5)	2.330 (8)	72.3 (3)	119.5 (3)	77.3 (3)					
O(7)	2.347 (7)	128.6 (3)	76.0 (2)	73.2 (2)	146.4 (3)				
O(9)	2.441 (8)	134.8 (3)	131.9 (3)	67.8 (3)	103.3 (3)	80.2 (3)			
O(11)	2.367 (11)	81.1 (3)	73.9 (3)	75.6 (3)	74.9 (4)	82.4 (3)	142.7 (3)		
N(3)	2.591 (11)	74.0 (3)	110.0 (3)	111.1 (3)	71.2 (3)	135.0 (3)	62.6 (3)	142.5 (4)	
N(4)	2.698 (10)	91.9 (3)	70.3 (3)	122.2 (3)	140.7 (3)	70.9 (3)	62.6 (3)	139.4 (4) 69.9 (3)	
Sm(1)	O(1)	O(2)	O(3)	O(5)	O(7)	O(9)	O(11)	N(3)	
O(1)	2.524 (8)								
O(2)	2.462 (9)	52.3 (3)							
O(3)	2.507 (8)	145.2 (3)	139.5 (3)						
O(5)	2.392 (7)	129.8 (3)	77.6 (3)	72.6 (3)					
O(7)	2.366 (9)	71.9 (3)	119.3 (3)	77.5 (3)	146.8 (3)				
O(9)	2.479 (9)	134.1 (4)	131.4 (3)	68.7 (3)	79.3 (3)	103.1 (3)			
O(11)	2.405 (13)	80.8 (4)	73.8 (4)	75.8 (3)	83.1 (4)	75.8 (4)	143.7 (3)		
N(3)	2.624 (13)	74.6 (4)	109.3 (4)	111.1 (3)	133.1 (3)	71.6 (4)	61.2 (3)	143.9 (4)	
N(4)	2.753 (13)	91.8 (3)	70.1 (3)	122.6 (3)	71.0 (3)	139.8 (4)	62.1 (3)	139.2 (4) 68.7 (4)	

Un análisis cuidadoso de las distancias de enlace C-O en los grupos carboxílicos pertenecientes a las moléculas del metaloligando, confirma el hecho de que uno de los dos grupos permanece protonados. En esos casos, la coordinación al lantánido se da a través del grupo carbonilo (C=O). Por su parte, el grupo carboxilato que coordina bidentado se encuentra desprotonado. Asimismo, estos grupos carboxílicos protonados forman enlaces de hidrógeno intramoleculares de dos tipos. Uno de estos enlaces se forma entre dos grupos carboxílicos adyacentes, con una distancia O...O aprox. de 2.41 Å, mientras que el segundo tipo de enlace de hidrógeno ocurre entre el grupo carboxílico protonado y el átomo de oxígeno proveniente del (dpkOEt)⁻ coordinado al metal, con una distancia O...O aprox. de 2.50 Å.

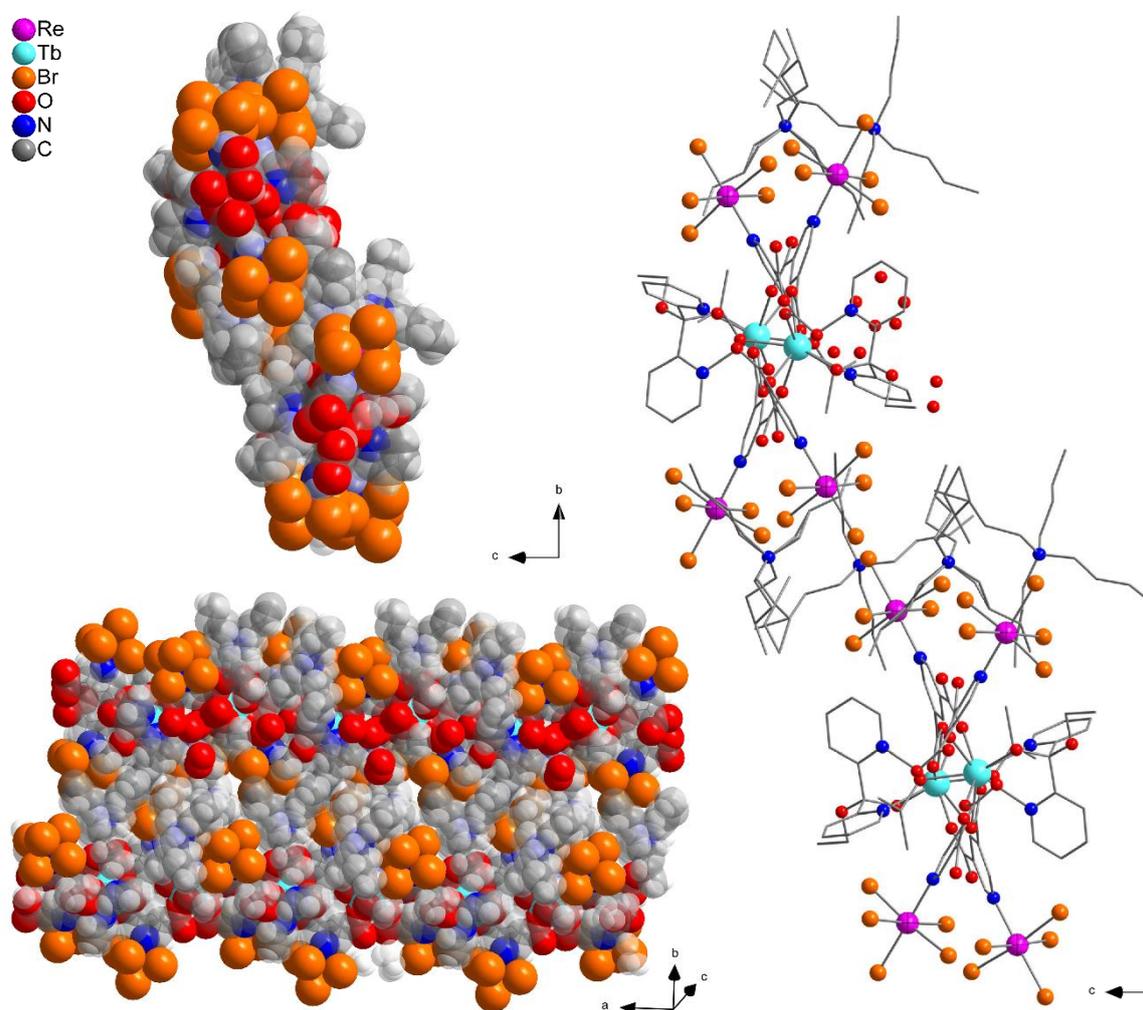


Figura 2.3.3: A la izquierda, vista del empaquetamiento cristalino en 'space fill' de **13** en la dirección del eje cristalográfico *a* (arriba) y en el plano *h, k, l* = 0, 1, -2 (abajo). Derecha, empaquetamiento cristalino de **13** en la dirección del eje cristalográfico *a* representado en 'ball and sticks'.

Es así que, a diferencia de la cadena basada en Dy^{III} y $[ReBr_5(H_xpydc)]^{(3-x)-}$ previamente reportada, en **12** – **14** todos los metaloligandos se encuentran monodesprotonados.

Las distancias $Ln\cdots Ln$ intramoleculares se encuentran en el rango de 8.639 a 10.083 Å, mientras que la separación $Re\cdots Ln$ va de 7.947 a 8.523 Å. Los cationes voluminosos tetrabutilamonio aseguran que las cadenas adyacentes se mantengan aisladas entre sí. De esta manera, la distancia $Re-Br\cdots Br-Re$ más corta entre dos cadenas consecutivas es 4.36 Å aproximadamente, sensiblemente superior a la suma de los radios de Van der Waals de los aniones bromuro (3.70 Å). En la Figura 2.3.3 se ejemplifica en 'space fill' el empaquetamiento de dos cadenas vecinas y las moléculas de tetrabutilamonio intersticiales de **13**. En esta representación se puede observar que no existe interacción directa entre las cadenas aniónicas, y que las moléculas de NBu_4^+ son en efecto las responsables de la separación entre las mismas. Asimismo, se ha observado que existen interacciones $Re-Br\cdots Br-Re$ intramoleculares (Figura 2.3.4). Estas interacciones involucran a las subunidades de $Re(1)$ y $Re(2')$, los cuales interaccionan a través de los ligandos $Br(3)$ y $Br(6')$ a una distancia de 3.55 Å aproximadamente, menor a la suma de los radios de van der Waals de dos bromos. Es posible que estas interacciones intermoleculares influyan en el comportamiento magnético del sistema.

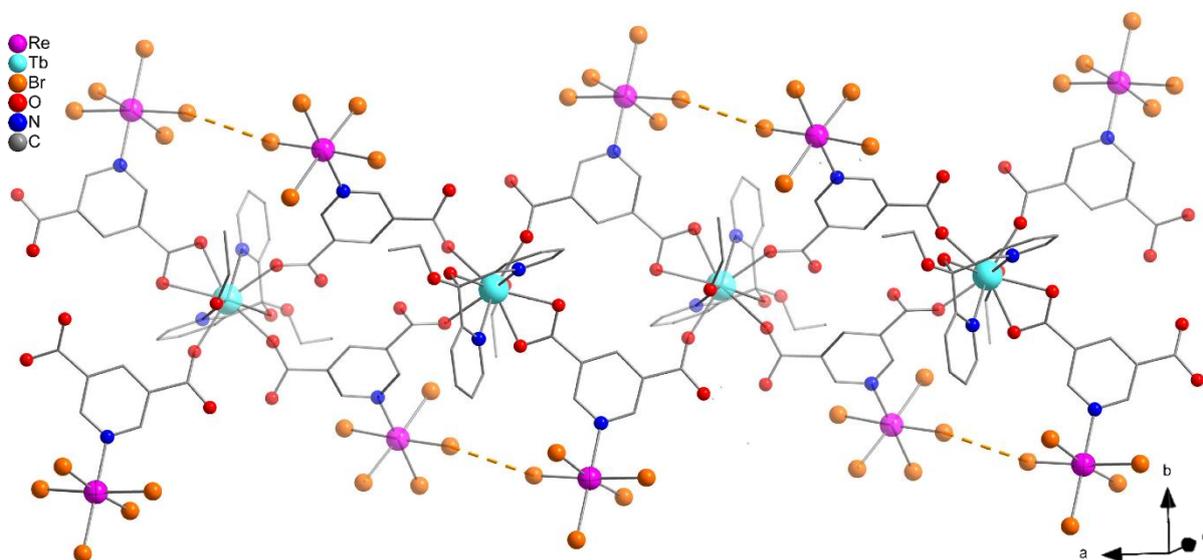


Figura 2.3.4: Estructura molecular de la cadena $Re^{IV}-Tb^{III}$ de **13** incluyendo los contactos intramoleculares $Re-Br\cdots Br-Re$ existentes (líneas punteadas en amarillo). En la figura se incluye la referencia del código de colores asignado a cada átomo. Se han omitido los átomos de hidrógeno para mejorar la visualización.

La estructura se mantiene unida mediante fuerzas electrostáticas e interacciones de Van der Waals. Asimismo, es probable que se establezcan enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua de cristalización, no obstante, estos no pueden ser determinados debido al grado de desorden que estas presentan.

En este sentido, existen más detalles de la estructura cristalina de **12** – **14** que deben ser comentados. Se trata de una serie de desórdenes estructurales sistemáticos. Estos conciernen, en primer lugar, al grupo metilo de la molécula de EtOH coordinada al lantánido, en segundo lugar, al grupo etilo del ligando (dpkOEt). Para ambos grupos se ha determinado que presentan dos posiciones diferentes con igual factor de ocupación. También se observa desorden posicional en átomos de carbono en las moléculas de NBu_4^+ . Estos desórdenes puntuales han sido modelados empleando las particiones y restricciones necesarias en cada caso.

2.3.4 Propiedades magnéticas de **12** - **14**

Las propiedades magnéticas de **12** – **14** fueron medidas sobre muestras de polvo microcristalino de cada compuesto. Los datos obtenidos se representan bajo la forma de $\chi_M T$ versus T (siendo χ_M la susceptibilidad magnética molar por unidad $[\text{Re}^{\text{IV}}]_2[\text{Ln}^{\text{III}}]$) en la Figura 2.3.5. A temperatura ambiente los valores de $\chi_M T$ son de 17.44 (**12**), 14.67 (**13**)

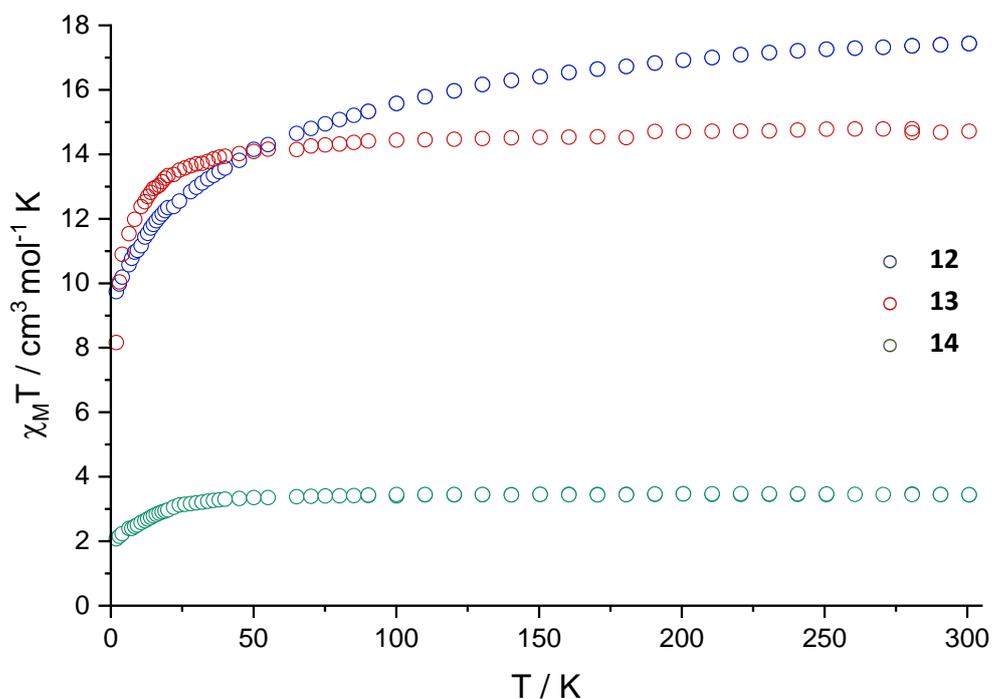


Figura 2.3.5: Variación térmica de 2 a 300 K para el producto de $\chi_M T$ de **12** – **14**.

y 3.46 (**14**) $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$, cercanos a lo esperado para dos iones Re^{IV} ($S_{\text{Re}} = 3/2$, $g \approx 1.8$, $\chi_{\text{M}}T_{\text{Re}300\text{K}} \approx 1.5 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$) y un ion lantánido [Dy^{III} con un término fundamental ${}^6\text{H}_{15/2}$, $J_{\text{Dy}} = 15/2$, $g_{\text{J}} = 4/3$, $\chi_{\text{M}}T \sim 14.17 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ (**12**), Tb^{III} con un término fundamental ${}^7\text{F}_6$, $J_{\text{Tb}} = 6$, $g_{\text{J}} = 3/2$, $\chi_{\text{M}}T \sim 11.82 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ (**13**), y Sm^{III} con un término fundamental ${}^6\text{H}_{5/2}$, $J_{\text{Sm}} = 5/2$, $g_{\text{J}} = 2/7$, $\chi_{\text{M}}T \sim 0.09 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ (**14**)] magnéticamente aislados [$\chi_{\text{M}}T_{300\text{K}}$ aprox. $17.17 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K} = 14.17 + 2 \times 1.5$ (**12**), $14.82 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K} = 11.82 + 2 \times 1.5$ (**13**), $3.09 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K} = 0.09 + 2 \times 1.5$ (**14**)].

Al bajar la temperatura, para **13** y **14** $\chi_{\text{M}}T$ permanece prácticamente constante hasta 50 K, mientras que **12** presenta un descenso en el valor de $\chi_{\text{M}}T$ desde temperaturas superiores a los 200 K. Son varios los factores que pueden contribuir al descenso en los valores de $\chi_{\text{M}}T$ a bajas temperaturas. En primer lugar, se deben considerar los altos valores de anisotropía propios de los iones lantánidos. El efecto de despoblación térmica de los subniveles de energía m_{J} de los orbitales degenerados puede contribuir al descenso de $\chi_{\text{M}}T$. Además, el desdoblamiento a campo cero del Re^{IV} también contribuye a la anisotropía magnética de los sistemas, siendo este otro factor que lleva a la disminución de $\chi_{\text{M}}T$.

Las interacciones magnéticas entre los portadores de espín podrían también contribuir al fenómeno observado. La ausencia de interacciones intermoleculares y las largas distancias $\text{Re} \cdots \text{Ln}$ y $\text{Ln} \cdots \text{Ln}$ intramoleculares descritas en el apartado anterior hacen pensar que no existirían interacciones magnéticas apreciables entre los portadores de espín de **12** – **14**. Sin embargo, como se sigue analizando más adelante, en el caso de **12** las interacciones intramoleculares $\text{Re}-\text{Br} \cdots \text{Br}-\text{Re}$ podrían estar operando.

El número de parámetros que deberían ser incluidos para considerar todos los factores que definen la topología de estas cadenas, así como la complicada dependencia con la temperatura que presentan los diferentes niveles electrónicos de población de los iones lantánidos, dificultan la obtención de un ajuste teórico de los datos experimentales que tenga sentido físico.

A bajas temperaturas, $\chi_{\text{M}}T$ decrece hasta alcanzar valores de $9.07 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ (**12**), $8.16 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ (**13**) y $2.07 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ (**14**). Como ya fue descrito más arriba, varios factores pueden contribuir a este descenso. No obstante, en el caso de **12**, el valor de $\chi_{\text{M}}T$ experimental es menor al que se esperaría habitualmente para un ion Re^{IV} y un Dy^{III}

magnéticamente aislados a bajas temperaturas ($\chi_M T$ se aproxima a $1.0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ para el Re^{IV} , [39] y en el caso de iones Dy^{III} aislados el valor de $\chi_M T$ suele ser cercano a $10 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ [40], es decir un $\chi_M T = 12 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ para **12**). Uno de los factores que podrían influir en estas diferencias entre valores experimentales y teóricos es la existencia de interacciones magnéticas intramoleculares $\text{Re-Br}\cdots\text{Br-Re}$, descritas en la sección anterior. Asimismo se debe tener en cuenta que los valores de χT para Dy^{III} a baja temperatura pueden tener una variación importante dependiendo del sistema. Esta diferencia entre valores experimentales y teóricos no se observa en **13** y **14**.

Las medidas de susceptibilidad magnética *ac* para los tres compuestos estudiados revelaron que no existe una dependencia de esta respecto a la frecuencia del campo magnético *ac* en ausencia de campo aplicado *dc*. No obstante, en presencia de un campo magnético *dc* de 2000 G, **12** mostró una incipiente señal fuera de fase dependiente de la frecuencia a temperaturas en el rango de 9 a 2 K (Figura 2.3.6).

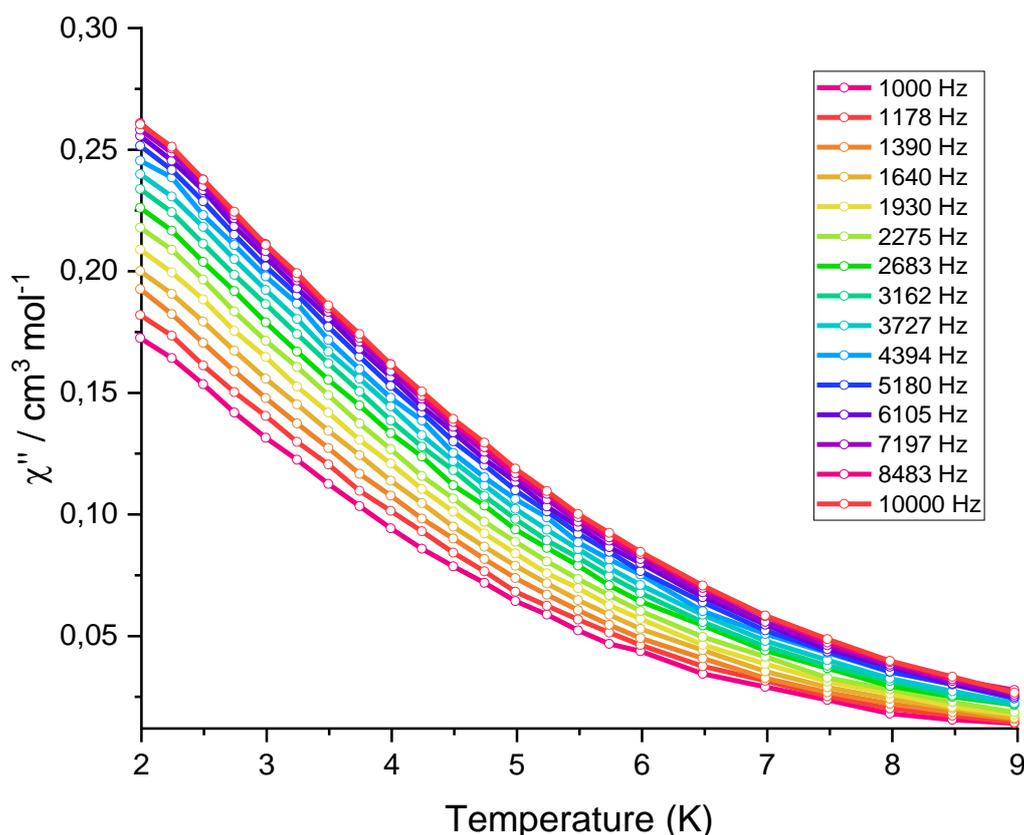


Figura 2.3.6: Variación térmica χ'' para **12** en el rango de temperaturas de 9 a 2 K aplicando un campo magnético *dc* de 2000 G.

La señal fuera de fase observada podría tener origen en la presencia de los iones Dy^{III} , los cuales se comportarían como SIMs. En este sentido se descarta que las señales fuera de fase se deban a un comportamiento de SIM por parte del ion Re^{IV} , ya que el precursor

reportado como sal de NBu_4^+ no presenta comportamiento de SIM y tampoco se observa el fenómeno en **13** y **14**.

Para completar esta discusión se debe tener en cuenta los siguientes aspectos estructurales y magnéticos de **12**. En primer lugar, se debe considerar que los orbitales magnéticos de los lantánidos (4f) son internos. Por otra parte, las distancias involucradas en los posibles caminos de interacción intramolecular $\text{Re}\cdots\text{Ln}$ y $\text{Ln}\cdots\text{Ln}$ son muy largas, por lo que se puede descartar la presencia de interacción magnética entre los portadores de espín. Estas características del sistema permiten descartar la posibilidad de que el compuesto se comporte como una SCM. De esta manera, podemos afirmar que **12** es una cadena de SIMs.

2.3.5 Conclusiones

En conclusión, mediante el uso del metaloligando $[\text{ReBr}_5(3,5\text{-H}_2\text{pydc})]^-$ se han obtenido tres nuevos sistemas monodimensionales basados en Re^{IV} y lantánidos, los cuales responden a la fórmula general $(\text{NBu}_4)_2\{\text{Ln}(\text{EtOH})(\text{dpkOEt})[\text{ReBr}_5(3,5\text{-Hpydc})]_2\}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ donde $\text{Ln} = \text{Dy}^{\text{III}}$ (**12**), Tb^{III} (**13**) y Sm^{III} (**14**), $(\text{dpkOEt})^-$ es la forma hemiacetálica del ligando 2,2'-dipiridilcetona y $(3,5\text{-Hpydc})^-$ es la forma parcialmente desprotonada del ácido 3,5-piridindicarboxílico. Se trata de arreglos en forma de cadenas aniónicas conteniendo Re^{IV} y Ln^{III} aisladas entre sí mediante las moléculas de tetrabutilamonio. Los tres compuestos fueron caracterizados estructuralmente mediante difracción de rayos X de monocristal. Se descarta la posibilidad de interacciones $\text{Re}\cdots\text{Ln}$ y $\text{Ln}\cdots\text{Ln}$ transmitidas a través de los puentes químicos para todos los compuestos. Los resultados obtenidos para **12** sugieren la existencia de un fenómeno de relajación lenta de la magnetización. De esta manera, dadas sus características estructurales, se puede afirmar que **12** se comporta como una cadena de SIMs, donde el fenómeno de relajación lenta de la magnetización tiene origen en la presencia de los iones Dy^{III} aislados magnéticamente entre sí y respecto a los iones Re^{IV} .

2.3.6 Parte experimental

Materiales y métodos

Todos los reactivos fueron utilizados sin purificación posterior. El $\text{NBu}_4[\text{ReBr}_5(3,5\text{-H}_2\text{pydc})]$ fue sintetizado a partir de $(\text{NBu}_4)_2\text{ReBr}_6$ siguiendo el procedimiento reportado en la literatura, aplicando las modificaciones discutidas en la sección 3.2.2.^[25] Los solventes fueron secados con tamices de tamaño de poro adecuado (3 Å) durante las 24 hs previas a su uso.

Los espectros infrarrojos fueron medidos en un espectrofotómetro Shimadzu Prestige 21 FTIR (Udelar), utilizando cápsulas de KBr y en un rango de 4000 a 400cm^{-1} . El análisis elemental de elementos livianos fue realizado por el servicio de microanálisis de Facultad de Química, UdelaR.

Se realizaron análisis semicuantitativos de elementos pesados mediante EDX a través del servicio brindado por la Unidad de Microscopía electrónica de la Facultad de Ciencias, Montevideo.

Síntesis

$(\text{NBu}_4)_2\{\text{Dy}(\text{EtOH})(\text{dpkOEt})[\text{ReBr}_5(3,5\text{-Hpydc})]_2\}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (12): Se disolvieron $\text{DyCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (7.9 mg, 0.03 mmol) y dpk (5.5 mg, 0.03 mmol) en EtOH (3mL). La mezcla de reacción se agitó durante 15 min. Pasado este tiempo, se agregó la mezcla sobre $(\text{NBu}_4)[\text{ReBr}_5(3,5\text{-H}_2\text{pydc})]$ (30 mg, 0,03mmol) disuelto en MeOH (3mL) y se agitó durante 15 minutos. Completado este tiempo, la mezcla se filtró y se dejó evaporar lento. Al cabo de 5 días se obtuvieron cristales anaranjados de **12** adecuados para difracción de rayos - X. El rendimiento fue de 35%. Los datos de IR seleccionados son [KBr , $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$]: 2961vs, 2873s, 1618vs, 1569s, 1458s, 1383s, 1155w, 1125m, 879w, 770w, 734w, 632vw, 518vw. Análisis elemental calculado para $\text{H}_{86}\text{C}_{61}\text{N}_6\text{O}_{17}\text{Br}_{10}\text{Re}_2\text{Dy}$: C 29.2; H 3.5; N 3.4 %. Experimental: C 29.0; H 3.4; N 3.3 %.

(NBu₄)₂{Tb(EtOH)(dpkOEt)[ReBr₅(3,5-Hpydc)]₂·5H₂O (13): Para la obtención de **13** se llevó a cabo un procedimiento de síntesis similar al de **12**, sustituyendo DyCl₃·6H₂O por TbCl₃·6H₂O. El rendimiento fue del 30%. Los datos de IR seleccionados son [KBr, $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$]: 2961vs, 2873s, 1618vs, 1569s, 1458s, 1383s, 1155w, 1125m, 879w, 770w, 734w, 632vw, 518vw. Análisis elemental calculado para H₈₆C₆₁N₆O₁₇Br₁₀Re₂Tb: C 29.2; H 3.5; N 3.4 %. Experimental: C 29.1; H 3.3; N 3.5 %.

(NBu₄)₂{Sm(EtOH)(dpkOEt)[ReBr₅(3,5-Hpydc)]₂·5H₂O (14): Para la obtención de **14** se llevó a cabo un procedimiento de síntesis similar al de **12**, sustituyendo DyCl₃·6H₂O por SmCl₃·6H₂O. El rendimiento fue del 35%. Los datos de IR seleccionados son [KBr, $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$]: 2961vs, 2873s, 1619vs, 1569s, 1458s, 1382s, 1155w, 1125m, 879w, 770w, 730w, 631vw, 519vw. Análisis elemental calculado para H₈₆C₆₁N₆O₁₇Br₁₀Re₂Sm: C 29.3; H 3.5; N 3.4 %. Experimental: C 29.3; H 3.4; N 3.4 %.

Determinación de la estructura cristalina

Los datos de difracción de rayos - X de monocristal para los compuestos **12 - 14** fueron tomados en un difractómetro Bruker Nonius X8APEXII con detector de área y radiación de Mo-K α monocromada por grafito ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Las medidas fueron realizadas a 120 K. Las estructuras fueron resueltas por métodos directos utilizando ShelxS. Los modelos fueron refinados con SHELXL-2017 en ShelXle. En todos los casos se aplicaron correcciones de absorción. Los métodos utilizados se encuentran listados en la Tabla 2.3.1 junto con el resumen de los resultados de refinamiento. Los gráficos de estructura molecular y supramolecular fueron realizados utilizando Diamond 4.0.

Medidas magnetométricas

La medida de las propiedades magnéticas (dc) de muestras policristalinas de **12 - 14** fueron llevadas a cabo en un magnetómetro SQUID Quantum Design. Las medidas de susceptibilidad magnética se realizaron en el rango de 1.9 - 300 K bajo un campo continuo (dc) de 5000 (T > 20 K) y 250 G (1.9 ≤ T ≤ 20K). Las medidas de a campo alterno (ac) se llevaron a cabo en PPMS en un rango de 100 a 10000Hz, con aplicación de campo externo de 1000 y 2000G, y sin campo, en un rango de temperaturas de 1.9 a 10 K. Asimismo, se aplicaron correcciones para las contribuciones diamagnéticas provenientes tanto de los soportes de las muestras (cápsulas de 5,0 mg cada una) como de los átomos que las constituyen.

Referencias

1. Wang, J. H., Li, Z. Y., Yamashita, M., & Bu, X. H. (2021). Recent progress on cyano-bridged transition-metal-based single-molecule magnets and single-chain magnets. *Coordination Chemistry Reviews*, 428, 213617.
2. Sanchis-Perucho, A., Rojas-Dotti, C., Moliner, N., Martínez-Lillo, J. (2019). Field-induced slow relaxation of magnetisation in an anionic heterotetranuclear $[\text{Zn}^{\text{II}}\text{Re}^{\text{IV}}_3]$ system. *Dalton Transactions*, 48(2), 370-373.
3. Martínez-Lillo, J., Faus, J., Lloret, F., Julve, M. (2015). Towards multifunctional magnetic systems through molecular-programmed self-assembly of Re(IV) metalloligands. *Coordination Chemistry Reviews*, 289, 215-237.
4. Martínez-Lillo, J., Armentano, D., De Munno, G., Wernsdorfer, W., Julve, M., Lloret, F., Faus, J. (2006). A heterotetranuclear $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Re}^{\text{IV}}_3]$ single-molecule magnet. *Journal of the American Chemical Society*, 128(44), 14218-14219.
5. Xiaowen F., David Harris T., Long J. R. (2011). Influence of structure on exchange strength and relaxation barrier in a series of $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Re}^{\text{IV}}(\text{CN})_2$ single-chain magnets., *Chem. Sci.*, 2, 1688-1694.
6. Martínez-Lillo, J., Armentano, D., De Munno, G., Lloret, F., Julve, M., Faus, J. (2008). X-Ray structure of $[\text{ReCl}_4(\mu\text{-ox})\text{Cu}(\text{pyim})_2]$: a new heterobimetallic $\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cu}^{\text{II}}$ ferrimagnetic chain. *Dalton Transactions*, (1), 40-43.
7. Armentano, D., Sanchis-Perucho, A., Rojas-Dotti, C., Martínez-Lillo, J. (2018). Halogen... halogen interactions in the self-assembly of one-dimensional 2, 2'-bipyrimidine-based Cu II Re IV systems. *CrystEngComm*, 20(32), 4575-4581.
8. Ishikawa, N., Sugita, M., Ishikawa, T., Koshihara, S. Y., & Kaizu, Y. (2003). Lanthanide double-decker complexes functioning as magnets at the single-molecular level. *Journal of the American Chemical Society*, 125(29), 8694-8695.
9. Dhers, S., Feltham, H. L., Brooker, S. (2015). A toolbox of building blocks, linkers and crystallisation methods used to generate single-chain magnets. *Coordination Chemistry Reviews*, 296, 24-44.
10. Long, J., Guari, Y., Ferreira, R. A., Carlos, L. D., Larionova, J. (2018). Recent advances in luminescent lanthanide based Single-Molecule Magnets. *Coordination Chemistry Reviews*, 363, 57-70.
11. McAdams, S. G., Ariciu, A. M., Kostopoulos, A. K., Walsh, J. P., & Tuna, F. (2017). Molecular single-ion magnets based on lanthanides and actinides: Design considerations and new advances in the context of quantum technologies. *Coordination Chemistry Reviews*, 346, 216-239.
12. Demir, S., Boshart, M. D., Corbey, J. F., Woen, D. H., Gonzalez, M. I., Ziller, J. W., Meihaus, K. R., Long, J. R., Evans, W. J. (2017). Slow magnetic relaxation in a dysprosium ammonia metallocene complex. *Inorganic Chemistry*, 56(24), 15049-15056.
13. Xiong, J., Ding, H. Y., Meng, Y. S., Gao, C., Zhang, X. J., Meng, Z. S., Gao, S. (2017). Hydroxide-bridged five-coordinate Dy III single-molecule magnet exhibiting the

record thermal relaxation barrier of magnetization among lanthanide-only dimers. *Chemical science*, 8(2), 1288-1294.

14. Liu, F., Krylov, D. S., Spree, L., Avdoshenko, S. M., Samoylova, N. A., Rosenkranz, M., Popov, A. A. (2017). Single molecule magnet with an unpaired electron trapped between two lanthanide ions inside a fullerene. *Nature communications*, 8(1), 1-9.

15. Demir, S., Gonzalez, M. I., Darago, L. E., Evans, W. J., & Long, J. R. (2017). Giant coercivity and high magnetic blocking temperatures for N_2^{3-} radical-bridged dilanthanide complexes upon ligand dissociation. *Nature communications*, 8(1), 1-9.

16. Chen, W. P., Singleton, J., Qin, L., Camón, A., Engelhardt, L., Luis, F., Winpenny, R. E. P., Zheng, Y. Z. (2018). Quantum Monte Carlo simulations of a giant $\{Ni_{21}Gd_{20}\}$ cage with a $S = 91$ spin ground state. *Nature communications*, 9(1), 1-6.

17. Mayans, J., Saez, Q., Font-Bardia, M., Escuer, A. (2019). Enhancement of magnetic relaxation properties with 3d diamagnetic cations in $[Zn^{II}Ln^{III}]$ and $[Ni^{II}Ln^{III}]$, $Ln^{III} =$ Kramers lanthanides. *Dalton Transactions*, 48(2), 641-652.

18. Errulat, D., Marin, R., Gálico, D. A., Harriman, K. L., Pialat, A., Gabidullin, B., Murugesu, M. (2019). A luminescent thermometer exhibiting slow relaxation of the magnetization: toward self-monitored building blocks for next-generation optomagnetic devices. *ACS central science*, 5(7), 1187-1198.

19. Moutet, J., Schleinitz, J., La Droitte, L., Tricoire, M., Pointillart, F., Gendron, F., Nocton, G. (2021). Bis-Cyclooctatetraenyl Thulium (II): Highly Reducing Lanthanide Sandwich Single-Molecule Magnets. *Angewandte Chemie*, 133(11), 6107-6111.

20. Biswas, S., Chakraborty, J., Singh Parmar, V., Bera, S. P., Ganguli, N., & Konar, S. (2017). Channel-Assisted Proton Conduction Behavior in Hydroxyl-Rich Lanthanide-Based Magnetic Metal–Organic Frameworks. *Inorganic Chemistry*, 56(9), 4956-4965.

21. Biswas, S., Neugebauer, P. (2021). Lanthanide-Based Metal–Organic–Frameworks for Proton Conduction and Magnetic Properties. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2021(45), 4610-4618.

22. Norel, L., Feng, M., Bernot, K., Roisnel, T., Guizouarn, T., Costuas, K., & Rigaut, S. (2014). Redox modulation of magnetic slow relaxation in a 4f-based single-molecule magnet with a 4d carbon-rich ligand. *Inorganic Chemistry*, 53(5), 2361-2363.

23. Swain, A., Martin, R., Vignesh, K. R., Rajaraman, G., Murray, K. S., Langley, S. K. (2021). Enhancing the barrier height for magnetization reversal in 4d/4f $Ru^{III}Ln^{III}$ “butterfly” single molecule magnets ($Ln = Gd, Dy$) via targeted structural alterations. *Dalton Transactions*, 50(35), 12265-12274.

24. Darago, L. E., Boshart, M. D., Nguyen, B. D., Perlt, E., Ziller, J. W., Lukens, W. W., Evans, J., Long, J. R. (2021). Strong Ferromagnetic Exchange Coupling and Single-Molecule Magnetism in MoS_4^{3-} -Bridged Dilanthanide Complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 143(22), 8465-8475.

25. Pejo, C., Guedes, G. P., Novak, M. A., Speziali, N. L., Chiozzone, R., Julve, M., Lloret, F., Vaz, M., González, R. (2015). Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Properties

of a Novel Heterobimetallic Rhenium (IV)–Dysprosium (III) Chain. *Chemistry–A European Journal*, 21(24), 8696-8700.

26. Martínez-Lillo, J., Canadillas-Delgado, L., Cano, J., Lloret, F., Julve, M., & Faus, J. (2012). A heteropentanuclear oxalato-bridged $[\text{Re}^{\text{IV}}_4\text{Gd}^{\text{III}}]$ complex: Synthesis, crystal structure and magnetic properties. *Chemical Communications*, 48(74), 9242-9244.

27. Pedersen, A. H., Julve, M., Martínez-Lillo, J., Cano, J., Brechin, E. K. (2017). Magneto-structural correlations in dirhenium (iv) complexes possessing magnetic pathways with even or odd numbers of atoms. *Dalton Transactions*, 46(35), 11890-11897.

28. Arizaga, L., González, R., Chiozzone, R., Kremer, C., Cerdá, M. F., Armentano, D., Demuno, G., Lloret, F., Faus, J. (2008). Synthesis, crystal structure, electrochemical and magnetic properties of $(\text{NBu}_4)[\text{ReCl}_5(\text{L})]$ with L= pyrimidine and pyridazine. *Polyhedron*, 27(2), 552-558.

29. Martínez-Lillo, J., Armentano, D., Marino, N., Arizaga, L., Chiozzone, R., González, R., Kremer, C., Cano, J., Faus, J. (2008). Pentachloro (pyrazine) rhenate (iv) complex as precursor of heterobimetallic pyrazine-containing $\text{Re}^{\text{IV}}_2\text{M}^{\text{II}}$ (M= Ni, Cu) species: synthesis, crystal structures and magnetic properties. *Dalton Transactions*, (34), 4585-4594.

30. Mishra, S., Jeanneau, E., Ledoux, G., Daniele, S. (2009). Lanthanide complexes in hybrid halometallate materials: interconversion between a novel 2D microporous framework and a 1D zigzag chain structure of iodoargentates templated by octakis-solvated terbium (III) cation. *Dalton Transactions*, (25), 4954-4961.

31. Shen, Y., Zhang, L., Sun, P., Liu, S., Jiang, W., & Jia, D. (2018). Iodoargentates from clusters to 1D chains and 2D layers induced by solvated lanthanide complex cations: syntheses, crystal structures, and photoluminescence properties. *CrystEngComm*, 20(4), 520-528.

32. Bodo, E., Chiricotto, M., Spezia, R. (2014). Structural, Energetic, and Electronic Properties of La (III)–Dimethyl Sulfoxide Clusters. *The Journal of Physical Chemistry A*, 118(49), 11602-11611.

33. Zanonato, P. L., Di Bernardo, P., Melchior, A., Busato, M., & Tolazzi, M. (2020). Lanthanides (III) and Silver (I) complex formation with triamines in DMSO: The effect of ligand cyclization. *Inorganica Chimica Acta*, 503, 119392.

34. Martínez-Lillo, J., Armentano, D., Marino, N., Arizaga, L., Chiozzone, R., González, R., Kremer, C., Cano, J., Faus, J. (2008). Pentachloro(pyrazine)rhenate(iv) complex as precursor of heterobimetallic pyrazine-containing $\text{Re}^{\text{IV}}_2\text{M}^{\text{II}}$ (M = Ni, Cu) species: synthesis, crystal structures and magnetic properties. *Dalton Transactions*, (34), 4585-4594.

35. Arizaga, L., González, R., Chiozzone, R., Kremer, C., Cerdá, M. F., Armentano, D., DeMuno, G., Lloret F., Faus, J. (2008). Synthesis, crystal structure, electrochemical and magnetic properties of $(\text{NBu}_4)[\text{ReCl}_5(\text{L})]$ with L= pyrimidine and pyridazine. *Polyhedron*, 27(2), 552-558.

- 36.** Rinehart, J. D., Long, J. R. (2011). Exploiting single-ion anisotropy in the design of f-element single-molecule magnets. *Chemical Science*, 2(11), 2078-2085.
- 37.** a) Stamatatos, T. C., Efthymiou, C. G., Stoumpos, C. C., & Perlepes, S. P. (2009). Adventures in the Coordination Chemistry of Di-2-pyridyl Ketone and Related Ligands: From High-Spin Molecules and Single-Molecule Magnets to Coordination Polymers, and from Structural Aesthetics to an Exciting New Reactivity Chemistry of Coordinated Ligands. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2009(23), 3361-3391; b) Abrahams, B. F., Hudson, T. A., Robson, R. (2006). In Situ Synthesis of Trisubstituted Methanol Ligands and Their Potential as One-Pot Generators of Cubane-like Metal Complexes. *Chemistry—A European Journal*, 12(27), 7095-7102.
- 38.** Wang, H. S., Chen, Y., Hu, Z. B., Zhang, K., Zhang, Z., Song, Y., Pan, Z. Q. (2020). Modulating the structural topologies and magnetic relaxation behaviour of the Mn–Dy compounds by using different auxiliary organic ligands. *New Journal of Chemistry*, 44(38), 16302-16310.
- 39.** Chiozzzone, R., González, R., Kremer, C., De Munno, G., Cano, J., Lloret, F., Julve, M., Faus, J.(1999). Synthesis, Crystal Structure, and Magnetic Properties of Tetraphenylarsonium Tetrachloro (oxalato) rhenate (IV) and Bis (2, 2 '-bipyridine) tetrachloro (μ -oxalato) copper (II) rhenium (IV). *Inorganic chemistry*, 38(21), 4745-4752.
- 40.** Ishikawa, N. (2007). Single molecule magnet with single lanthanide ion. *Polyhedron*, 26(9-11), 2147-2153.

Sección III

En la última década hemos presenciado un gran incremento en el interés por el estudio de compuestos de coordinación mononucleares con potenciales aplicaciones en computación cuántica y espintrónica molecular. Estos se basan fundamentalmente en iones paramagnéticos $3d$ y $4f$ de alta anisotropía capaces de presentar relajación lenta de la magnetización. No obstante, como se comenta en las secciones anteriores, los sistemas basados en metales $4d$ y $5d$ han sido considerablemente menos explorados pese a que compuestos como los basados en Re^{IV} han presentado propiedades magnéticas interesantes.

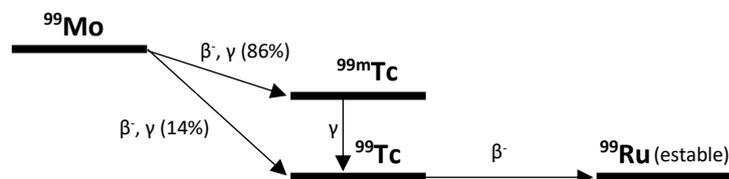
En 2014, Pedersen *et al.* reportaron un estudio estructural y magnético que revela la capacidad del compuesto $(\text{PPh}_4)_2[\text{ReF}_6]$ de comportarse como SIM.^[1] A partir de estos resultados nos hemos abocado a llevar a cabo un estudio retrospectivo de las propiedades magnéticas de los hexahalo complejos de Re^{IV} $(\text{PPh}_4)_2[\text{ReX}_6]$ con $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$. Si bien estos aniones complejos se conocen desde hace décadas, no habían sido aislados hasta el momento como sales de tetrafenilfosfonio. Además, sus propiedades magnéticas han sido previamente estudiadas, pero no en todos los casos aplicando campos variables y en ningún caso utilizando $(\text{PPh}_4)^+$ como catión. La relevancia del uso de cationes como este se comenta en profundidad en el Capítulo IV de esta Sección, donde además queda demostrada su utilidad desde el punto de vista cristalográfico y magnético.

Por otra parte, un ion paramagnético con una estructura electrónica análoga a la del Re^{IV} es el Tc^{IV} . Aunque se han caracterizado una cantidad importante de compuestos basados en tecnecio, no se han realizado hasta el momento estudios sistemáticos de sus propiedades magnéticas, solo encontrándose reportados estudios de EPR, aunque muy pocos a temperaturas de helio líquido. ^[2-10] Es así que en este trabajo nos hemos propuesto introducir al tecnecio al magnetismo molecular. De esta manera, los estudios magnéticos de compuestos de tecnecio que se presentan aquí se enfocan en sistemas relativamente sencillos con el objetivo de establecer un análisis y comprensión racional de las propiedades magnéticas de los compuestos en estudio. A su vez, algunos de estos resultados serán contrastados con los que se han reportado para sistemas análogos de renio.

El tecnecio es un elemento de la segunda serie de transición ($4d$) perteneciente al grupo siete de la tabla periódica junto al manganeso y al renio. Fue el primer elemento obtenido de manera sintética y de allí deriva su nombre, *Technetium*. Todos sus isótopos son

radioactivos, y es utilizado principalmente en el campo de la medicina nuclear tanto en el desarrollo de agentes de contraste para diagnóstico como de agentes terapéuticos. De los isótopos actualmente en uso, el ^{99m}Tc es sin duda fundamental para la medicina nuclear de diagnóstico y es utilizado en hospitales de todo el mundo.^[11-20] Este uso de los radiofármacos de ^{99m}Tc se debe entre otras cosas a sus ideales propiedades nucleares. El ^{99m}Tc es un emisor γ de 140 keV con una abundancia del 89%, lo que es casi ideal para obtener imágenes con cámaras gamma comerciales. La vida media del ^{99m}Tc , 6 h, permite la preparación centralizada de radiofármacos, su distribución a hospitales, administración, tiempo de acumulación en el tejido objetivo y recopilación de las imágenes, al tiempo que garantiza una dosis de radiación mínima para el paciente.

Una vez decae, el ^{99m}Tc da lugar a la formación de ^{99}Tc el cual, al igual que el isómero metaestable, puede ser obtenido directamente mediante el decaimiento de ^{99}Mo (Esquema 3.1.1). A escalas de laboratorio, las diferencias en las propiedades químicas del molibdeno y el tecnecio son utilizadas para la separación química del nucleido hijo ^{99m}Tc de su padre ^{99}Mo en los denominados "generadores de isótopos". El corazón de casi todos los generadores de $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$ disponibles comercialmente es una columna de cromatografía de alúmina, que une fuertemente los iones MoO_4^{2-} doblemente negativos, mientras que el producto de la descomposición nuclear, TcO_4^- , puede ser eluído fácilmente con soluciones salinas. Este procedimiento proporciona un suministro casi continuo del radionucleido hijo durante un período de tiempo de algunas vidas medias físicas del padre. Esto garantiza la disponibilidad permanente de soluciones de $\text{Na}^{99m}\text{TcO}_4$ en los centros clínicos y es responsable del uso generalizado de compuestos de tecnecio para la imagen médica nuclear. Si todo el producto eluído del generador se deja decaer el tiempo suficiente, se obtendrá el isótopo ^{99}Tc bajo la forma de $\text{Na}^{99}\text{TcO}_4$ en un alto grado de pureza.



Esquema 3.1.1: Decaimiento de ^{99}Mo , ^{99m}Tc y ^{99}Tc hasta la obtención del primer isótopo estable, el ^{99}Ru .

Este isótopo presenta un tiempo de vida media $2,12 \times 10^5$ años y es un emisor β sin radiación γ asociada. Se forma como uno de los principales productos de fisión en los

reactores nucleares. La débil emisión β del ^{99}Tc ($E_{\text{max}} = 0,3 \text{ MeV}$) permite el manejo sin riesgos para la salud de cantidades de miligramos de ^{99}Tc en material de vidrio habitual en los laboratorios de química, ya que las partículas β son blindadas eficazmente por las paredes de vidrio. Casi todo el conocimiento químico y estructural que se tiene hasta el momento sobre el tecnecio y sus compuestos proviene de estudios realizados con ^{99}Tc . Así como ocurre para el renio, su química cubre ocho estados de oxidación diferentes y varios sistemas de ligandos que van desde donores casi puros, como los ligandos oxo o imido, hasta sistemas con propiedades de retrodonadores pronunciadas, como los carbonilos o los isocianuros.^[9,10,21-23]

En este contexto, hemos decidido comenzar el estudio magnético sistemático de compuestos basados en tecnecio con los aniones complejos $[\text{TcX}_6]^{2-}$ donde $X = \text{F}, \text{Cl}$ y Br . Es así que uno de los estudios realizados en este trabajo (Capítulo IV) consta del análisis conjunto de las propiedades magnéticas de hexahalocomplejos de Re^{IV} y Tc^{IV} con tetrafenilfosfonio como contraión.

Por otra parte, las sales de metales alcalinos de hexahalocomplejos ($[\text{ReX}_6]^{2-}$ donde $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) fueron los primeros ejemplos de sistemas de Re^{IV} caracterizados desde el punto de vista magnético. Estos estudios se realizaron inicialmente en rangos de temperatura de 300 a 80 K y algunos fueron extendidos hasta 2 K.^[24] Los resultados sugerían marcadas interacciones intermoleculares antiferromagnéticas entre los centros metálicos. Además, se ha señalado que el intercambio magnético en estos sistemas depende de la tendencia de los electrones del metal a transferirse al ligando X y de la separación entre los aniones en la red. En este sentido se ha observado por ejemplo que para el anión $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ la magnitud de las interacciones antiferromagnéticas dependería del tamaño del catión involucrado. Asimismo, se observó que la intensidad de la interacción para las sales de K^+ y Cs^+ varía según la tendencia $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$, incluso cuando los compuestos presentan diferentes estructuras cristalinas.^[24,25]

Más recientemente, en 2021 se reportó la caracterización del compuesto $(\text{NH}_4)_2[\text{ReF}_6]$. Los estudios de propiedades magnéticas de este sistema en presencia de campo variable (ac) y constante (dc), revelaron la coexistencia de fenómenos de metamagnetismo y relajación lenta de la magnetización.^[26] Este tipo de comportamiento magnético, y sobre todo la existencia de señal fuera de fase en sistemas que presentan interacciones intermoleculares antiferromagnéticas, es muy poco común. Así, este trabajo

recientemente publicado es una demostración de la pertinencia de estudios como los que se proponen en este trabajo de Tesis, donde se reporta el estudio realizado sobre los compuestos $M_2[TcX_6]$ (con $M = NH_4, K, Rb, Cs$ y $X = F, Cl, Br$).

Hemos hablado hasta aquí de renio y tecnecio en estado de oxidación (IV). Sin dudas este es el estado de oxidación del renio más estudiado en el magnetismo molecular y, dado este conocimiento, el estado de oxidación que consideramos más conveniente para comenzar a estudiar las propiedades magnéticas de compuestos de tecnecio. No obstante, este no es el único estado de oxidación de renio y tecnecio que puede presentar propiedades destacables para el magnetismo molecular. Puestos a estudiar sistemas con potencial interés que permanecen inexplorados para el área, hemos comenzado a estudiar las propiedades magnéticas de compuestos basados en Re^{VI} y Tc^{VI} . Al igual que en los casos anteriores, no se han encontrado reportes de estudios magnéticos sistemáticos para compuestos de renio y tecnecio en este estado de oxidación.

Los iones Re^{VI} y Tc^{VI} presentan una configuración electrónica $5d^1$ y $4d^1$ respectivamente, y por lo tanto compuestos de coordinación mononucleares basados en estos iones metálicos tendrán un espín total $S = \frac{1}{2}$. En las últimas décadas, sistemas con características electrónicas y estructurales similares han sido extensivamente estudiados por sus potenciales aplicaciones como q-bits en computación cuántica.^[27-31] Entre ellos destacan los complejos de vanadio con geometría de coordinación de pirámide de base cuadrada, como el $[VO(acac)_2]$.^[32-35] En este sentido, se ha visto que además de sus características de espín, es importante para la observación de estos fenómenos que los complejos sean rígidos. En el caso del $[VO(acac)_2]$, se ha determinado mediante cálculos teóricos que la rigidez del grupo vanadilo, VO^{2+} , es fundamental para la observación del fenómeno de coherencia cuántica que presenta el compuesto incluso a temperatura ambiente.^[35] Es así que en este trabajo nos hemos propuesto llevar a cabo la caracterización estructural y magnética de compuestos de fórmula general $(NBu_4)[MNX_4]$ donde $M = Re$ y Tc , y $X = Cl$ y Br . Se sabe que estos complejos presentan una geometría de coordinación cuadrada plana análoga a la del $[VO(acac)_2]$, y grupo $M \equiv N$ con carácter de enlace múltiple como ocurre con el comentado VO.

Objetivos específicos

En función de lo previamente expuesto, nos marcamos como objetivo inicial obtener las sales de PPh_4^+ de hexahalo complejos de Tc^{IV} y Re^{IV} . Así, se reportan en esta tesis estrategias de síntesis precisas y reproducibles que permiten obtener muestras de los complejos en un alto grado de pureza, así como cristales aptos para difracción de rayos - X de monocristal. Se presenta asimismo la estructura cristalina de los compuestos obtenidos y el posterior estudio de sus propiedades magnéticas. De esta manera, se ha comprobado que los compuestos obtenidos presentan comportamiento tipo SIMs. Además, se explora la sustitución de ligandos halogenuro sobre los compuestos mononucleares de Tc^{IV} , y se reporta la síntesis de complejos de este ion metálico conteniendo isotiocianato y oxalato como ligandos. Estos compuestos fueron caracterizados desde el punto de vista estructural, y en el caso del derivado de oxalato también magnéticamente.

Por otra parte, se sintetizaron las sales de los aniones $[\text{TcX}_6]^{2-}$ con $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ con los cationes NH_4^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ con el objetivo de estudiar sus propiedades magnéticas. Presentamos aquí el análisis estructural de algunos de los compuestos (aquellos cuya estructura no ha sido reportada y de los que fue posible obtener cristales adecuados para difracción de rayos - X de monocristal) y el estudio magnético de todas las sales propuestas.

Finalmente, con el objetivo de introducir los primeros estudios magnéticos realizados sobre compuestos de Re^{VI} y Tc^{VI} , se caracterizan cuatro nuevos compuestos de fórmula general $(\text{NBu}_4)[\text{MNX}_4]$ donde $M = \text{Re}$ y Tc , y $X = \text{Cl}$ y Br . Para ellos se ha determinado la estructura de los mismos mediante difracción de rayos - X de monocristal y se estudiaron sus propiedades magnéticas en presencia de campos *dc* y *ac*.

Capítulo IV

*Estudio estructural y magnético de SIMs
basados en Re^{IV} y Tc^{IV}*

3.4.1 Introducción

Tanto desde un punto de vista del conocimiento básico como de sus potenciales aplicaciones tecnológicas, el estudio de los SIMs es un tópico de gran interés.^[36-44] Desde el punto de vista de la investigación básica, el trabajo se dirige hacia la comprensión de fenómenos tales como los mecanismos de relajación magnética. Desde el punto de vista tecnológico, las potenciales aplicaciones de los SIMs en dispositivos para computación cuántica y espintrónica molecular impulsan la actividad científica en este campo. Aquí también, resultan relevantes los avances en el conocimiento de mecanismos y tiempos de relajación.

En comparación, los SIMs basados en iones de metales *4d* y *5d* han sido menos explorados que sus análogos basados en metales de la primera serie de transición. De hecho, no fue sino hasta el año 2013 que se reportaron los primeros SIMs basados en un ion metálico *5d*, esto es, los compuestos $(\text{NBu}_4)_2[\text{ReX}_4(\text{ox})]$ donde $X = \text{Cl}$ y Br , y $\text{ox} =$ anión oxalato.^[45] Asimismo, un año después Pedersen *et al.* reportaban su investigación sobre el compuesto $(\text{PPh}_4)_2[\text{ReF}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, el cual también presenta relajación lenta de la magnetización.^[1] Más tarde, se reportaron los compuestos $(\text{Th}_2\text{imH})_2[\text{ReCl}_6]$, donde $\text{Th}_2\text{imH} =$ distienileno, el cual además es fotoluminiscente, y $(\text{NBu}_4)_2[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2] \cdot 2\text{DMA}$, donde $\text{DMA} =$ dimetilacetamida, ambos presentando comportamiento de SIM.^[46] Estos compuestos completan la corta lista de SIMs reportados hasta el año 2020 basados en el ion Re^{IV} .^[47]

En este trabajo se ha profundizado en el estudio de sistemas *4d* y *5d* como potenciales SIMs. Para ello se han estudiado los complejos hexahalometalatos de Tc^{IV} y Re^{IV} , aislados como sales de tetrafenilfosfonio $(\text{PPh}_4)^+$. El uso de estos cationes voluminosos no es trivial, estos permiten separar los aniones complejos en la estructura cristalina de manera tal que se evitan las habituales interacciones intermoleculares $\text{Re-X} \cdots \text{X-Re}$. Esto es fundamental para evitar una interacción magnética significativa entre los aniones vecinos, lo cual anularía el efecto de SIM que estos podrían presentar.^[45,48]

De esta manera, se presenta aquí el estudio de la estructura cristalina y las propiedades magnéticas de ocho compuestos mononucleares de Tc^{IV} y Re^{IV} que responden a las fórmulas $(\text{PPh}_4)_2[\text{ReCl}_6]$ (**15**), $(\text{PPh}_4)_2[\text{ReBr}_6]$ (**16**), $(\text{PPh}_4)_2[\text{ReI}_6]$ (**17**),

$(\text{PPh}_4)_2[\text{TcF}_6] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**18**), $(\text{PPh}_4)_2[\text{TcCl}_6] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**19**), $(\text{PPh}_4)_2[\text{TcBr}_6]$ (**20**), $(\text{PPh}_4)_2[\text{TcCl}_4(\text{NCS})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**21**), $(\text{PPh}_4)_2[\text{Tc}(\text{ox})_6]$ (**22**).

3.4.2 Síntesis

Para la síntesis de **15** – **20** se utilizó una estrategia de metátesis, habitual en el trabajo con este tipo de especies en química de coordinación. Generalmente, esta es una etapa previa a la obtención de especies mononucleares mediante sustitución directa de uno o más aniones halogenuro sobre el ion metálico en cuestión. La principal ventaja del intercambio de cationes alcalinos por cationes orgánicos voluminosos es la mejora de la solubilidad de los aniones complejos en solventes orgánicos tales como acetonitrilo o acetona. Además, el uso de cationes voluminosos permite obtener estructuras cristalinas donde las especies de interés se encuentran aisladas entre sí, de manera tal que no existen interacciones magnéticas significativas y las propiedades magnéticas de las entidades discretas puede ser debidamente estudiadas.

Entre los cationes voluminosos más utilizados se encuentra el tetrabutilamonio. Con cuatro cadenas alquílicas de cuatro carbonos unidas a un átomo de nitrógeno central, es además un catión muy flexible. Si bien se han obtenido muy buenos resultados empleando este catión, suele presentar problemas de desorden estructural, posicional o térmico, que dificultan el trabajo cristalográfico y afectan directamente la calidad de la estructura cristalina determinada. Asimismo, su flexibilidad suele permitir arreglos estructurales donde se mantienen los contactos intermoleculares entre las especies de interés, de manera que el tetrabutilamonio no es la mejor opción desde este punto de vista.

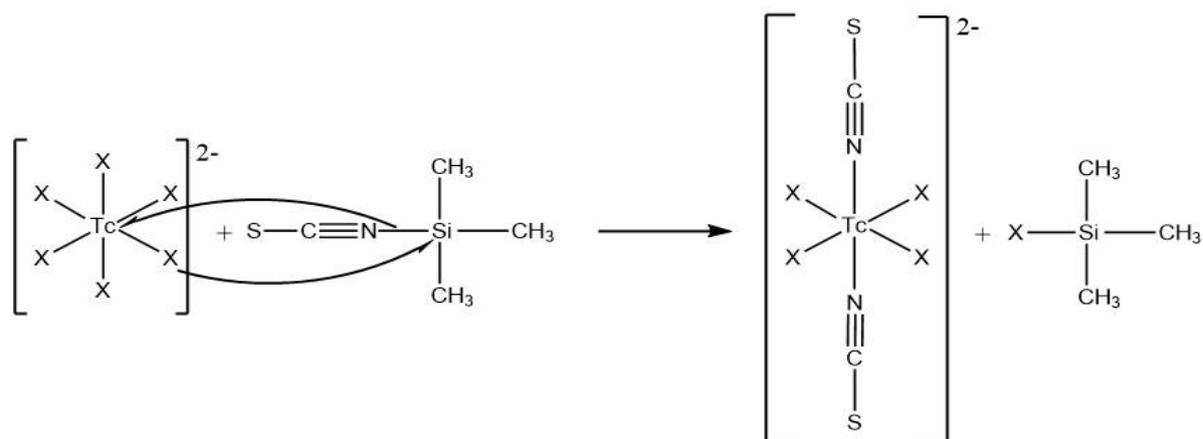
En contraposición, el tetrafenilfosfonio es una especie considerablemente más rígida, donde cuatro grupos fenilo se enlazan a un átomo de fósforo central. En efecto, el tetrafenilfosfonio no suele presentar los inconvenientes cristalográficos del tetrabutilamonio y, salvo algunas excepciones, suele favorecer la separación de las especies aniónicas mononucleares en el empaquetamiento cristalino. Por estas razones se ha seleccionado el tetrafenilfosfonio como catión de trabajo, y los resultados presentados en este capítulo dan cuenta de su efectividad.

Una vez obtenidos y caracterizados estructuralmente los hexahalo-complejos de Re^{IV} y Tc^{IV} como sales de $(\text{PPh}_4)^+$, se profundizó en la síntesis de especies derivadas de Tc^{IV} . Para

ello se emplearon algunos de los precursores $(PPh_4)_2[TcX_6]$, solubles en medios tales como acetonitrilo y diclorometano, de manera de evitar medios acuosos en los cuales las especies de Tc^{IV} sufrieran hidrólisis. En primera instancia se trabajó en sustituciones del tipo halogenuro – pseudohalogenuro, donde uno o más de los aniones coordinados al ion metálico son sustituidos por reacción directa con una especie conteniendo aniones pseudohalogenuros tales como CN^- y NCS^- . Complejos conteniendo ligandos de este tipo y basados en Re^{IV} ya han sido reportadas y caracterizados desde el punto de vista estructural. Los complejos conteniendo CN^- han sido estudiados también desde el punto de vista magnético, observándose resultados interesantes en SCMs obtenidos a partir $[ReCl_4(CN)_2]^-$, el cual además da lugar a comportamiento SIM al ser aislado como sal de tetrafenilfosfonio. Por otra parte, se ha observado fenómeno de spin canting en compuestos hexakistiocianato, y estos han sido también usados como precursores de compuestos polinucleares. [25,49-51]

Para la síntesis de los complejos se emplearon trimetilsilanos como fuente de pseudohalogenuros. El uso de este tipo de precursor, habitual en química orgánica y organometálica, resulta particularmente conveniente. En primer lugar, son especies solubles en solventes orgánicos tales como los aquí propuestos. Además, favorecen el avance de las reacciones ya que, mediante un mecanismo que en principio es concertado, el anión halogenuro es sustituido por el pseudohalogenuro, formándose además del nuevo complejo la especie volátil $(CH_3)_3SiX$ (ver Esquema 3.4.1). Esta especie, al ser volátil, remueve uno de los productos (el anión X^-) del medio, desplazando así la reacción. Asimismo, dada la volatilidad de los productos y la estabilidad del grupo $[(CH_3)_3Si]^-$, el proceso de síntesis es relativamente limpio. Seleccionados así los reactivos, $(PPh_4)_2[TcX_6]$ ($X = F, Cl, Br$), $(CH_3)_3Si(CN)$ y $(CH_3)_3Si(NCS)$, y disolventes (CH_3CN y CH_2Cl_2), se probaron diferentes condiciones de reacción para cada uno de los casos. Fundamentalmente se variaron la temperatura de reacción (desde temperatura ambiente a temperatura de reflujo) y relaciones estequiométricas.

Los resultados obtenidos fueron disimiles dependiendo del pseudohalógeno en cuestión. Por un lado, no se observó reacción en las condiciones de trabajo para el compuesto $(CH_3)_3Si(CN)$ con ninguno de los hexahalocomplejos utilizados. Por otra parte, se lograron obtener tres nuevas especies conteniendo el anión NCS^- como ligando, aunque sólo se logró determinar la estructura cristalina de una de ellas (ver Sección 3.4.6).



Esquema 3.4.1: Mecanismo de reacción de sustitución de isotiocianato sobre los precursores $[\text{TcX}_6]^{2-}$ a partir del uso de $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCS}$ como fuente de isotiocianato.

Al agregar con agitación el reactivo $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{NCS})$ sobre el precursor de Tc^{IV} $[(\text{TcX}_6)]$ CH_2Cl_2 se observa un cambio de color casi inmediato, de incoloro $[(\text{TcF}_6)^{2-}]$ o levemente amarillo $[(\text{TcCl}_6)^{2-}]$ a violeta. En el caso del precursor $[(\text{TcBr}_6)^{2-}]$ el cambio de color ocurre de anaranjado a rojo intenso. Mediante calentamiento a reflujo durante 3 h se logró un rendimiento entre 50 y 60 % según el caso. Se probaron diferentes métodos de cristalización para cada compuesto, no obstante, sólo fue posible obtener cristales adecuados para difracción de rayos - X de monocristal del compuesto $(\text{PPh}_4)_2[\text{TcCl}_4(\text{NCS})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**21**). Los cristales fueron obtenidos mediante evaporación lenta de una mezcla de CH_2Cl_2 y CH_3CN . Además, se ensayaron pruebas con otras mezclas de disolventes, tales como CH_3CN : $i\text{PrOH}$ y otros alcoholes, obteniéndose rendimientos inferiores al alcanzado inicialmente. Asimismo, esta estrategia de cristalización no funcionó satisfactoriamente para la obtención de los compuestos de F y Br. De esta manera, el derivado de bromo fue aislado por difusión lenta de isopropanol sobre una solución del compuesto en acetonitrilo. En cualquier caso, las estrategias de cristalización empleadas no permitieron obtener cristales adecuados para difracción de rayos - X de monocristal de los posibles compuestos $(\text{PPh}_4)_2[\text{TcF}_{6-x}(\text{NCS})_x]$ y $(\text{PPh}_4)_2[\text{TcBr}_{6-x}(\text{NCS})_x]$. Estos fueron únicamente caracterizados mediante espectroscopia infrarroja y una resolución parcial de su estructura cristalina a partir de la cual no es posible establecer con claridad el entorno de coordinación del ion metálico, razón por la cual no se presenta aquí el estudio de sus propiedades estructurales y magnéticas.

En lo que respecta a **22**, la síntesis del anión $[\text{Tc}(\text{ox})_3]^{2-}$ ya fue descrita en 1987. ^[52] En el presente trabajo se ha optimizado del procedimiento de síntesis. Además, se ha sustituido el contraion utilizado, empleando $(\text{PPh}_4)^+$ de manera de establecer un eje de trabajo

sistemático que permita un estudio comparativo de los resultados obtenidos. En primer lugar, se establecieron parámetros de trabajo específicos, ya que el procedimiento reportado dejaba abiertas variables tan importantes como la temperatura y el tiempo de reacción. De esta manera, se probaron diferentes combinaciones de estas variables hasta determinar las condiciones de rendimiento óptimo, esto es 40 min y 70 °C como tiempo y temperatura de reacción. El calentamiento de la mezcla de reacción por un tiempo o una temperatura mayor dio rendimientos menores. Es posible que, dado que se trabaja en un medio acuoso, el precursor de tecnecio se hidrolice. Asimismo, se probaron dos estrategias de cristalización diferentes, por evaporación y por difusión lenta de éter sobre el compuesto disuelto en acetonitrilo. Si bien ambos casos se obtuvieron cristales aptos para difracción de rayos - X, los cristales obtenidos por difusión presentaron un mejor R_{int} , mientras que la estrategia de evaporación lenta brinda un mayor rendimiento.

Las muestras de **15** - **22** obtenidas fueron analizadas mediante espectroscopía infrarroja. En la sección 3.4.6 se presenta la lista de las bandas principales observadas en cada caso. La pureza de las muestras de **15** - **17** fue analizada mediante análisis elemental de elementos livianos. No obstante, por razones de seguridad no es posible realizar este tipo de análisis sobre las muestras de tecnecio. Así, para las muestras **18** - **22** se han realizado análisis de centelleo líquido de manera de determinar el porcentaje de ^{99}Tc presente en la muestra, y por tanto su pureza.

3.4.3 Estructura cristalina

$(\text{PPh}_4)_2[\text{MX}_6]$ ($M = \text{Re}$ **15** -**17**, $M = \text{Tc}$ **20**), $(\text{PPh}_4)_2[\text{TcF}_6]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ (**18**) y $(\text{PPh}_4)_2[\text{TcCl}_6]\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**19**)

15 - **18** y **20** cristalizan en un sistema triclinico con un grupo espacial $P\bar{1}$, mientras que **19** presenta un sistema monoclinico con un grupo espacial $P2_1/c$ (Tabla 3.4.1). Sus estructuras cristalinas están constituidas por los correspondientes complejos aniónicos $[\text{MX}_6]^{2-}$ [donde, si $M = \text{Re}^{\text{IV}}$, $X = \text{Cl}$ (**15**), Br (**16**), I (**17**) y si $M = \text{Tc}^{\text{IV}}$, $X = \text{F}$ (**18**), Cl (**19**), Br (**20**)] (Figura 3.4.1) y los cationes voluminosos $(\text{PPh}_4)^+$. Además, **18** y **19** presentan una y dos moléculas de acetonitrilo de cristalización respectivamente. Las estructuras cristalinas de **15** - **20** se mantienen unidas principalmente por fuerzas electrostáticas, además de interacciones $\text{X}\cdots\text{H-C}$, $\text{X}\cdots\pi$ e interacciones de Van der Waals más débiles.

Tabla 3.4.1: Resumen de los parámetros estructurales y cristalográficos de **15** – **20**.

	15	16	17	18	19	20
Formula	C ₄₈ H ₄₀ P ₂ Cl ₆ Re	C ₄₈ H ₄₀ P ₂ Br ₆ Re	C ₄₈ H ₄₀ P ₂ I ₆ Re	C ₅₀ H ₄₃ NF ₆ Tc	C ₅₂ H ₄₆ N ₂ P ₂ Cl ₆ Tc	C ₄₈ H ₄₀ P ₂ Br ₆ Tc
M _r (g·mol ⁻¹)	1077.64	1344.4	6505.35	931.8	1072.3	1222
Crystal system	Triclínico	Triclínico	Triclínico	Triclínico	Monoclínico	Triclínico
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> (Å)	10.084 (2)	10.319 (1)	17.370 (1)	9.984 (1)	9.546 (1)	10.313 (1)
<i>b</i> (Å)	10.306 (2)	10.434 (1)	18.058 (1)	11.026 (1)	19.617 (1)	10.412 (1)
<i>c</i> (Å)	12.0624 (2)	12.082 (1)	18.475 (1)	21.138 (2)	14.996 (1)	12.061 (1)
α (°)	93.59 (1)	92.66 (1)	108.52 (1)	104.87 (0)	90	92.68 (1)
β (°)	98.97 (1)	99.89 (1)	105.58 (1)	91.90 (1)	98.65 (1)	99.89 (1)
γ (°)	115.00 (1)	117.12 (1)	100.23 (1)	107.14 (1)	90	117.13 (1)
<i>V</i> (Å ³)	1110.6 (3)	1129.1 (1)	5069.5 (9)	2134.3 (3)	2776.2(3)	1123.8 (1)
<i>Z</i>	1	1	1	1	4	1
<i>D_c</i> (g·cm ⁻³)	1.614	1.977	2.131	1.450	1.380	1.856
μ (Mo-K α) (mm ⁻¹)	3.202	8.104	6.145	0.480	0.646	5.76
<i>F</i> (000)	535	643	3004	954	1182	611
<i>T</i> (K)	298	120	298	100	293	100
Goof	1.128	1.031	1.201	1.114	1.026	1.114
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	0.0320	0.0351	0.0466	0.0233	0.0265	0.0233
<i>wR</i> ₂ [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	0.0793	0.0651	0.1422	0.0625	0.0633	0.0625

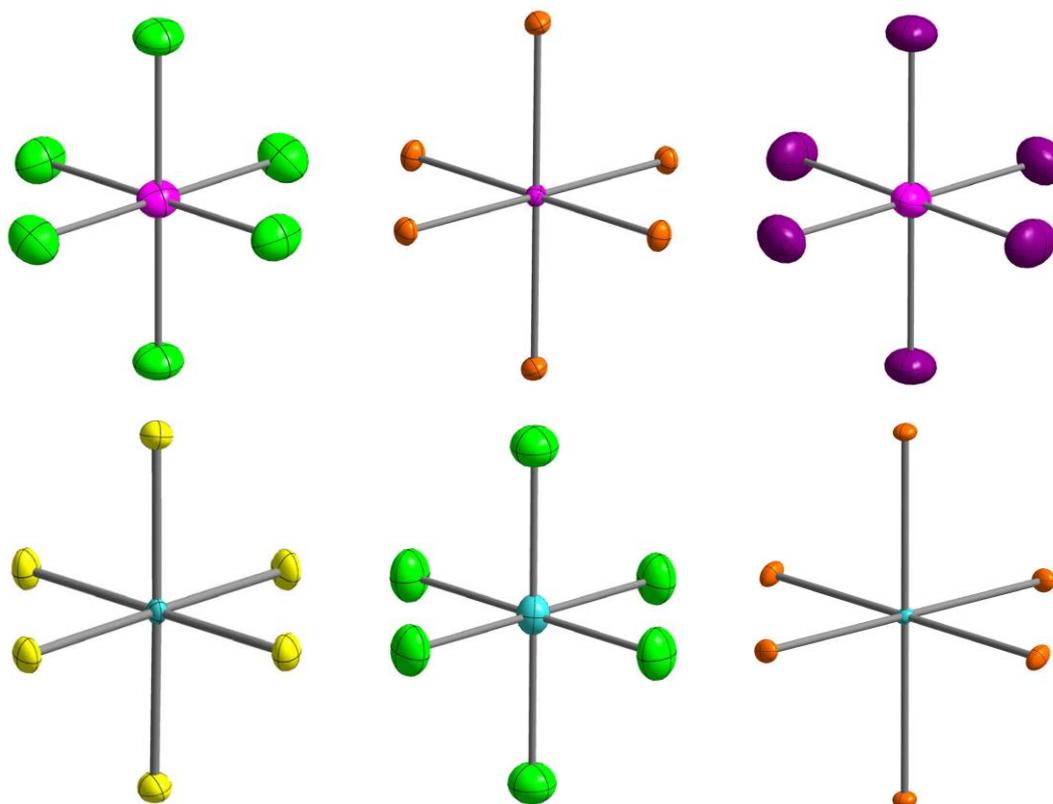


Figura 3.4.1: vista en perspectiva de las especies mononucleares de Re^{IV} [ReX₆]²⁻ (arriba) y de Tc^{IV} [TcX₆]²⁻ (abajo). Código de colores: renio, fucsia; tecnecio, turquesa; flúor, amarillo luminoso; cloro, verde; bromo, anaranjado; yodo, violeta. Los cationes y moléculas de solvente de cristalización han sido omitidos para mayor claridad.

La unidad mínima asimétrica de **15** – **17** y **20** está constituida por un fragmento de los aniones [MX₆]²⁻ y un catión (PPh₄)⁺, mientras que en **18** está constituida por una molécula completa del anión [TcF₆]²⁻, una de (PPh₄)⁺ y un fragmento de la molécula de acetonitrilo

de cristalización. Por su parte, la unidad mínima asimétrica de **19**, es análoga a la de **15** – **17** con la adición de un molécula de CH₃CN.

Tabla 3.4.2: Selección de distancias y ángulos de enlace de **15** – **17**.

Distancia (Å) Ángulos (°)			Distancia (Å) Ángulos (°)			Distancia (Å) Ángulos (°)		
15	Re(1)	Cl(1) Cl(2)	16	Re(1)	Br(1) Br(2)	17	Re(1)	I(1) I(2)
Cl(1)	2.356 (1)		Br(1)	2.526 (1)		I(1)	2.736 (1)	
Cl(2)	2.375 (1)	89.73 (4)	Br(2)	2.498 (1)	90.37 (1)	I(2)	2.718 (1)	90.32 (2)
Cl(3)	2.372 (1)	91.31 (4) 89.95 (4)	Br(3)	2.522 (1)	90.05 (1) 91.62 (1)	I(3)	2.714 (1)	89.41 (2) 89.57 (2)

En **15** – **20**, los iones metálicos se encuentran coordinados por seis iones halogenuros en una geometría octaédrica levemente distorsionada. Las distancias de enlace Re – X varía en los rangos de 2.356 (1) – 2.375 (1), 2.498 (1) – 2.527 (1), 2.714 (1) – 2.736 (1) para **15**, **16** y **17** respectivamente. Por su parte, los rangos varían de 1.931 (1) – 1.945 (1), 2.350 (1) – 2.360 (1), 2.494 (1) – 2.524 (1) para **18**, **19** y **20** respectivamente. Asimismo, los ángulos X-M-X en *cis* varían de 89.73 (4) – 91.31 (4) (**15**), 90.05 (1) – 91.62 (1) (**16**), 89.4 (2) – 90.32 (2) (**17**), 88.75 (4) – 90.11 (4) (**18**), 89.67 (1) – 90.28 (1) (**19**) y 88.40 (1) – 90.09 (1) (**20**). En las Tablas 3.4.2 y 3.4.3 se resumen los datos de ángulo y distancias de enlace de **15** – **20**.

Tabla 3.4.3: Selección de distancias y ángulos de enlace de **18** – **20**.

	Distancia (Å)		Ángulos (°)				
18	Tc(1)	F(1)	F(2)	F(3)	F(4)	F(5)	
F(1)	1.941 (1)						
F(2)	1.931 (1)	89.71 (3)					
F(3)	1.932 (1)	90.11 (4)	90.53 (3)				
F(4)	1.939 (1)	90.08 (3)	179.09 (3)	90.36 (3)			
F(5)	1.945 (1)	88.75 (4)	89.52 (3)	178.86 (3)	89.59 (3)		
F(6)	1.935 (1)	179.63 (4)	90.55 (3)	89.61 (3)	89.67 (3)	91.53 (3)	
19	Tc(1)	Cl(1)	Cl(2)	20	Tc(1)	Br(1)	Br(2)
Cl(1)	2.360 (1)			Br(1)	2.494 (1)		
Cl(2)	2.360 (1)	90.21 (1)		Br(2)	2.521 (1)	88.40 (1)	
Cl(3)	2.350 (1)	89.67 (1)	90.28 (1)	Br(3)	2.524 (1)	89.71 (1)	90.09 (1)

En el empaquetamiento cristalino de **15** – **20**, los aniones [MX₆]²⁻ se encuentran bien separados entre sí por los cationes (PPh₄)⁺, los cuales dan lugar a capas alternadas de aniones y cationes. Los empaquetamientos de los sistemas representados en la Figura 3.4.2 demuestran que, independientemente del ion metálico, del halogenuro y del sistema cristalográfico, los aniones se encuentran bien separados entre sí. En la Tabla 3.4.4 se resumen las distancias Re-X...X-Re más cortas.

Tabla 3.4.4: Resumen de distancias Re-X...X-Re mínimas en **15** – **20**.

	15	16	17	18	19	20
Re-X...X-Re	6.75	6.52	5.93	6.83	6.34	6.50

En todos los casos los cationes $(\text{PPh}_4)^+$ presentan varios tipos de interacciones fenilo-fenilo que dan lugar a diferentes configuraciones supramoleculares. Asimismo, existen interacciones débiles, del tipo $\text{X}\cdots\text{H-C}$ y $\text{X}\cdots\pi$, entre aniones y cationes que contribuyen a la estabilización de la estructura cristalina de los compuestos.

Como se desprende de todos estos datos, y especialmente de los resumidos en la Tabla 3.4.4, los cationes tetrafenilfosfonio han demostrado ser una muy buena elección. Las

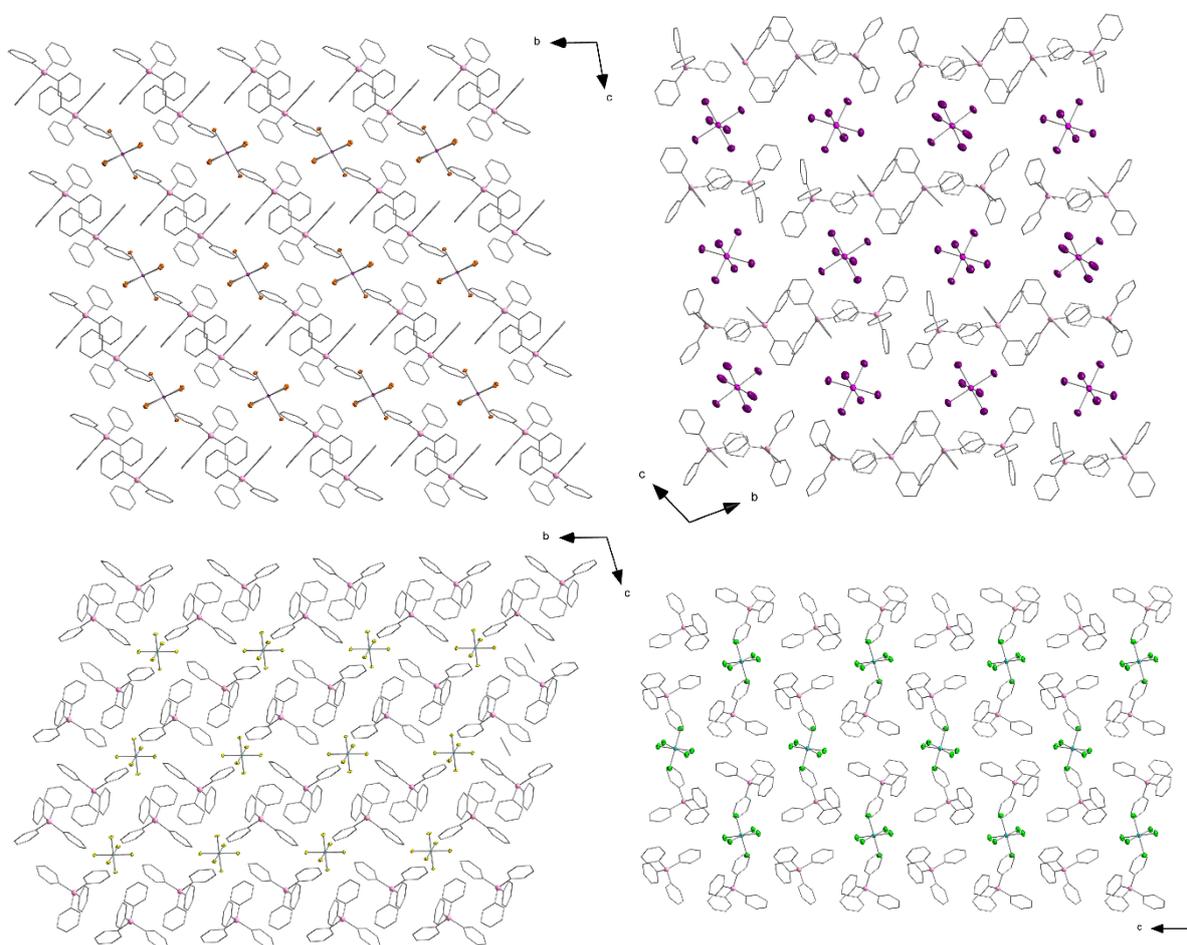


Figura 3.4.2: vista a lo largo de eje cristalográfico a de un fragmento del empaquetamiento cristalino de los compuestos Re^{IV} (arriba) **16** (izquierda) y **17** (derecha) y de Tc^{IV} (abajo) **18** (izquierda) y **19** (derecha). Los aniones $[\text{MX}_6]^{2-}$ son representados en modelo de bolas y varillas, mientras que los cationes son representados en modelo de varillas, a excepción del átomo central de fósforo. Código de colores: renio, fucsia; tecnecio, turquesa; flúor, amarillo luminoso; cloro, verde; bromo, anaranjado; iodo, violeta; fósforo, rosa. Los átomos de hidrógeno se han sido omitido para mayor claridad.

distancias M-X...X-M interaniónicas superan sustancialmente en todos los casos la suma de los radios de Van der Waals de los correspondientes halogenuros. En vista de estos resultados, es de esperar que los complejos se comporten como especies magnéticamente aisladas en el rango de temperaturas habitualmente estudiado.



21 cristaliza en sistema tetragonal con un grupo espacial I4/m (Tabla 3.4.5). Su estructura está constituida por el anión complejo mononuclear $[TcCl_4(NCS)_2]^{2-}$, una molécula del catión $(PPh_4)^+$ y cuatro moléculas de agua de cristalización.

La estructura se mantiene unida por fuerzas electrostáticas, así como interacciones débiles del tipo $\pi \cdots \pi$, $Cl \cdots \pi$ y $X \cdots H-C$. La unidad mínima asimétrica del compuesto incluye un fragmento del anión $[TcCl_4(NCS)_2]^{2-}$, así como del catión $(PPh_4)^+$, y una molécula de agua de cristalización.

Tabla 3.4.5: Resumen de los parámetros estructurales y cristalográficos de **21**.

21	
Formula	$C_{50}H_{48}O_4N_2P_2Cl_4S_2Tc$
M_r ($g\text{mol}^{-1}$)	1034.75
Crystal system	Triclinico
Space group	$P\bar{1}$
a (Å)	11.194 (3)
b (Å)	11.194 (3)
c (Å)	22.579 (2)
α (°)	90.0
β (°)	90.0
γ (°)	90.0
V (Å ³)	2829.3 (1)
Z	4
D_c ($g\text{cm}^{-3}$)	1.654
μ (Mo-K α) (mm^{-1})	0.873
F(000)	1422
T (K)	298
Goof	1.128
R_1 [$>2\sigma(I)$]	0.0976
wR_2 [$>2\sigma(I)$]	0.1266

Como se puede ver en la Figura 3.4.3, en **21** el ion Tc^{IV} presenta una geometría de coordinación octaédrica distorsionada, donde las cuatro posiciones ecuatoriales del complejo son ocupadas por aniones cloruro, mientras que las posiciones axiales son ocupadas por dos átomos de nitrógeno proveniente de los ligandos isotiocianato. Dada la simetría de la estructura, las distancias de enlace Tc-Cl son iguales y corresponden a 2.339 (1) Å, mientras que la distancia Tc-N es de 2.056 (1) Å. Asimismo, el ángulo Cl-Tc-

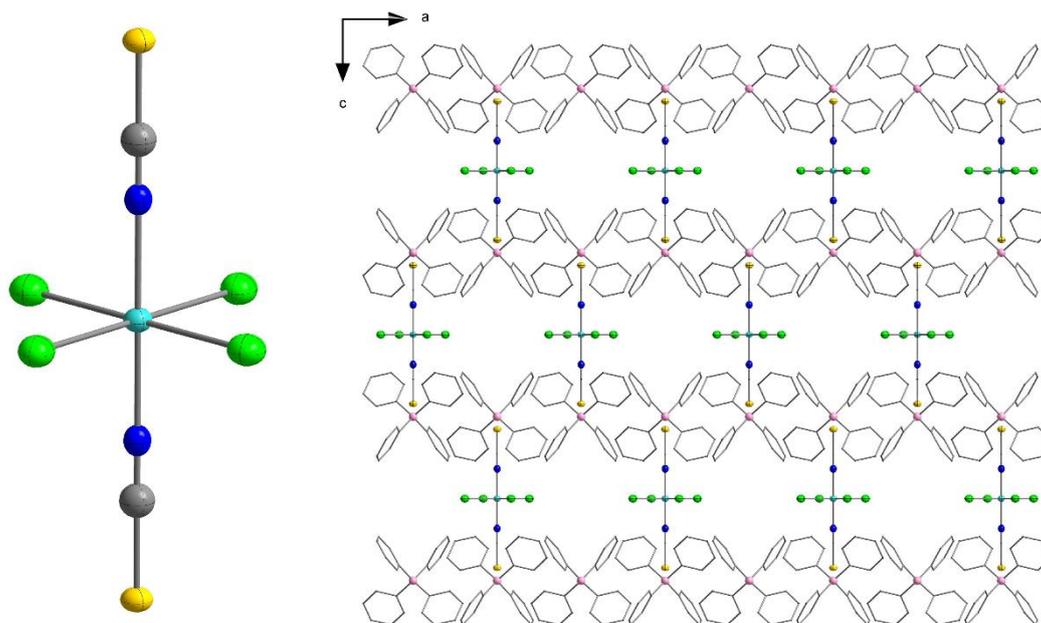


Figura 3.4.3: Izquierda: vista en perspectiva de la especie mononuclear de Tc^{IV} $[\text{TcCl}_4(\text{NCS})_2]^{2-}$. Derecha: vista a lo largo de eje cristalográfico b de un fragmento del empaquetamiento cristalino de **21**. Código de colores: tecnecio, turquesa; azufre, amarillo; cloro, verde; fósforo, rosa. Las moléculas de solvente de cristalización han sido omitidas para mayor claridad.

N es de 90.0° . Es importante también observar que, en **21** el ligando NCS^- mantiene su linealidad, siendo el ángulo de torsión Re-N-C-S de 180.0° .

Así como los sistemas **15** – **20**, en **21** los aniones complejos se encuentran separados entre sí. Esta separación se debe fundamentalmente a la presencia de los iones tetrafenilfosfonio, aunque las moléculas de agua de cristalización también contribuyen a mantener las moléculas aisladas entre sí. Asimismo, en **21** se observa un ordenamiento de capas de aniones y cationes alternadas (ver Figura 3.4.3), en cuyos intersticios se acomodan las moléculas de agua. Los cationes $(\text{PPh}_4)^+$ compensan la carga negativa de los aniones complejos y presentan distancias de enlace C-C y C-P habituales para grupos fenilo enlazados a un átomo central de fósforo. Así, los cationes voluminosos aseguran la separación entre los aniones, cuya distancia $\text{Tc-X}\cdots\text{X-Tc}$ más corta es de 7.14 \AA . Como sucede en algunos de los sistemas de **15** – **20**, en el empaquetamiento cristalino las moléculas de $[\text{TcCl}_4(\text{NCS})_2]^{2-}$ se orientan todas en la misma dirección en el espacio, intercaladas entre sí como se aprecia en la Figura 3.4.3.

$(\text{PPh}_4)_2[\text{Tc}(\text{ox})_3]$ (**22**)

22 cristaliza en un sistema triclinico con un grupo espacial $C2/c$ (Tabla 3.4.6). Su estructura cristalina está constituida por aniones $[\text{Tc}(\text{ox})_3]^{2-}$ y cationes $(\text{PPh}_4)^+$ que se

mantienen unidos principalmente por interacciones electrostáticas además de interacciones débiles $\pi \cdots \pi$. La unidad mínima asimétrica está formada por un fragmento del anión complejo y una molécula del catión tetrafenilfosfonio. En **22** los iones Tc^{IV} se encuentran hexacoordinados con una geometría octaédrica distorsionada (Figura 3.4.3). De hecho, el anión $[\text{Tc}(\text{ox})_3]^{2-}$ ya ha sido previamente reportado como sal de tetrafenilarsonio. Las distancias de enlace Tc-O, así como los ángulos O-Tc-O, son similares a los previamente reportados para este anión (ver Tabla 3.4.7).

Tabla 3.4.6: Resumen de los parámetros estructurales y cristalográficos de **22**.

22	
Formula	$\text{C}_{54}\text{H}_{40}\text{O}_{12}\text{P}_2\text{Tc}$
M_r (g mol^{-1})	1040.80
Crystal system	Monoclínico
Space group	$C2/c$
a (Å)	22.896 (5)
b (Å)	13.706 (3)
c (Å)	15.769 (3)
α (°)	90.0
β (°)	103.87 (3)
γ (°)	90.0
V (Å ³)	4804.1 (2)
Z	4
D_c (g cm^{-3})	1.439
μ (Mo-K α) (mm^{-1})	0.43
$F(000)$	2132
T (K)	293
Goof	1.019
R_1 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0469
wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0899

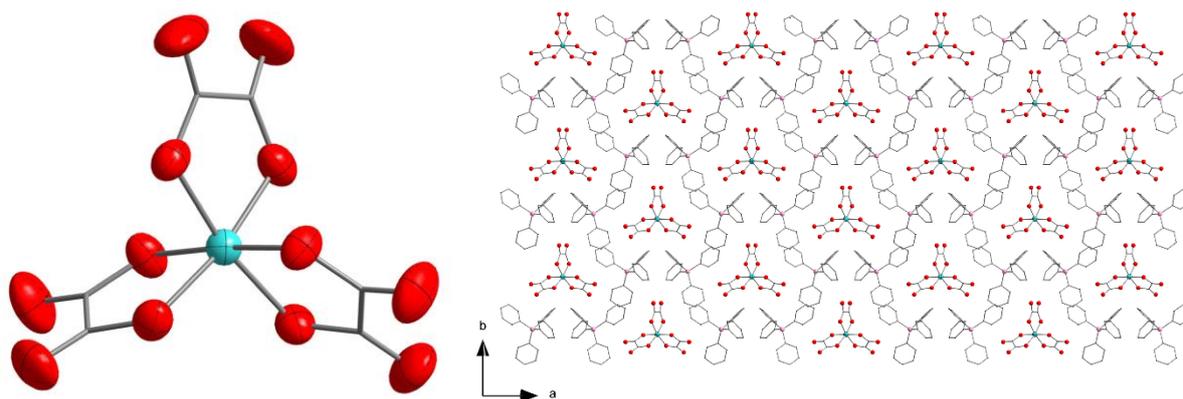


Figura 3.4.3: Izquierda: vista en perspectiva de la especie mononuclear de Tc^{IV} $[\text{Tc}(\text{ox})_3]^{2-}$. Derecha: vista a lo largo de eje cristalográfico c de un fragmento del empaquetamiento cristalino de **22**. Código de colores: tecnecio, turquesa; cloro, verde; oxígeno, rojo; fósforo, rosa. Las moléculas de solvente de cristalización han sido omitidas para mayor claridad.

Tabla 3.4.7: Selección de distancias y ángulos de enlace de **22**.

	Tc (1)	O (3)	O (4)
O (3)	1.993 (2)		
O (4)	1.995 (2)	91.72 (9)	
O (5)	1.998 (2)	92.34 (9)	80.23 (8)

Los cationes (PPh₄)⁺ compensan las cargas negativas del anión y presentan distancias de enlace C-C y C-P habituales para grupos fenilos enlazados a un átomo central de fósforo.

En el empaquetamiento cristalino de **22** los aniones [Tc(ox)₃]²⁻ se encuentran separados entre sí por la presencia de los cationes tetrafenilfosfonio. A diferencia de lo que ocurre con los demás sistemas descritos en este capítulo, en **22** se han sustituido por completo los aniones halogenuro por aniones oxalato. De esta manera, se ha eliminado la posibilidad de que ocurran interacciones a través de contactos halógeno...halógeno entre los aniones complejos. Así, la distancia Tc...Tc mínima es de 13.71 Å. Concretamente, los cationes (PPh₄)⁺ se ordenan dando lugar a huecos en los que se ubican los aniones [Tc(ox)₃]²⁻. De manera intercalada, como se representa en la Figura 3.4.3, los aniones se ubican en la misma dirección en el espacio.

Los cationes (PPh₄)⁺ presentan en **22** una gran cantidad de interacciones intermoleculares a través de los grupos fenilo. Estas interacciones π...π y π...H-C se extienden en el espacio contribuyendo significativamente a la estabilidad cristalina del compuesto.

3.4.4 Propiedades magnéticas

Susceptibilidad magnética dc

Las propiedades magnéticas de **15** – **22** fueron estudiadas mediante medidas de susceptibilidad magnética en presencia de un campo magnético *dc*. Estas medidas se llevaron a cabo sobre muestras microcristalinas de los compuestos en un rango de temperaturas de 2 a 300 K en presencia de un campo magnético externo *dc* de 5000 G.

En la Figura 3.4.5 se representan los resultados obtenidos para **15** – **20** bajo la forma de $\chi_M T$ vs *T*. A temperatura ambiente, los valores de $\chi_M T$ varían en el rango de 1.59 a 1.54 cm³mol⁻¹K de **15** a **17**. Estos valores concuerdan con lo esperado para especies mononucleares de Re^{IV} magnéticamente aisladas (*S*_{Re} = 3/2, y *g* = 1.84 y $\chi_M T \sim 1.60$ cm³ mol⁻¹ K).

Por su parte, **18 – 20** presentan valores de $\chi_M T$ del entorno de $1.77 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ sin variaciones significativas entre sí. Estos valores concuerdan con lo esperado para especies mononucleares de Tc^{IV} magnéticamente aisladas, el cual, al igual que el Re^{IV} , presenta un término fundamental $^4A_{2g}$. Sin embargo, en vista de que por ser un ion $4d$ presenta una constante de acoplamiento espín órbita menor, se espera para sus especies

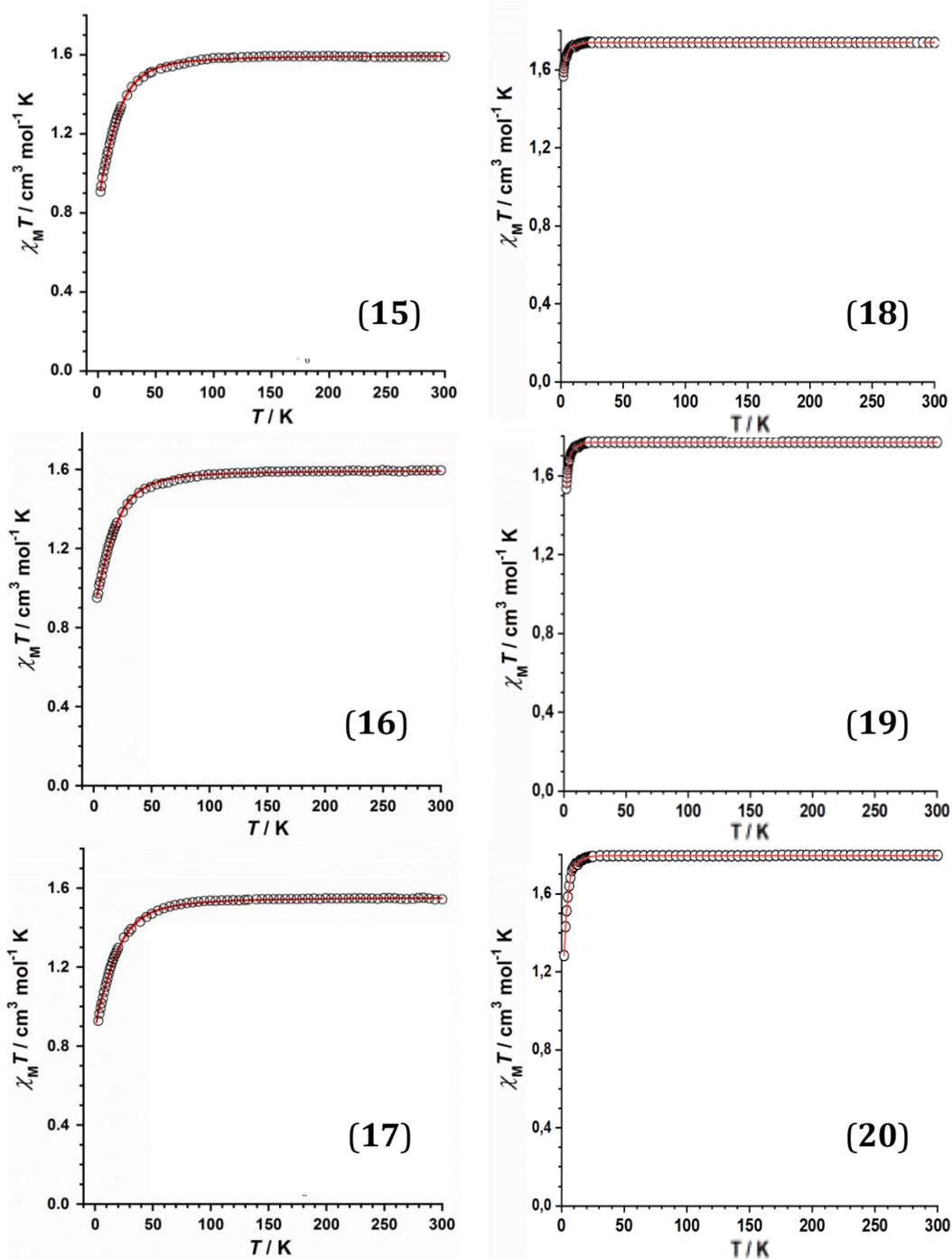


Figura 3.4.5: Variación térmica del producto χT para los compuestos **15 – 20**. Los datos experimentales se representan como línea punteada. La línea sólida en rojo corresponde al ajuste teórico.

mononucleares valores de χ_{MT} cercanos a $1.80 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ y una menor anisotropía magnética. De esta manera, experimentalmente se observa un menor efecto de la anisotropía sobre los valores χ_{MT} . Esto explicaría las diferencias observadas entre los resultados obtenidos para Tc^{IV} y Re^{IV} .

A medida que la temperatura desciende, los valores de χ_{MT} permanecen constantes hasta aproximadamente 100 K para los complejos de renio (**15** – **17**) y 30 K para los de tecnecio (**18** -**20**). A partir de estas temperaturas, χ_{MT} comienza a descender a causa de la anisotropía magnética de los complejos.

A más bajas temperaturas se observa cada vez más marcado el efecto de la anisotropía de los sistemas. A 2.0 K, los complejos de Re^{IV} presentan valores de χ_{MT} del entorno de $0.95 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, cercanos a lo esperado para complejos de este ion magnéticamente aislados ($1.0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$).^[53] Por su parte, aunque χ_{MT} presenta también una caída para los compuestos de Tc^{IV} , esta es menos pronunciada, alcanzando valores de 1.57 (**18**), 1.54 (**19**) y $1.28 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ (**20**). La dependencia de la anisotropía con el halógeno en los compuestos de tecnecio resulta evidente a partir del análisis de las curvas a baja temperatura. En los compuestos **18** y **19** se requeriría trabajar a más bajas temperaturas para observar el descenso que se obtiene para sistemas como **20** o los compuestos de renio. De esta manera, $(\text{PPh}_4)_2[\text{TcF}_6]$ presenta el valor de χ_{MT} a 2.0 K más alto, mientras que el análogo $(\text{PPh}_4)_2[\text{TcBr}_6]$ presenta un valor sensiblemente más bajo.

Asimismo, cuando se estudiaron las propiedades magnéticas de **22** en presencia de un campo dc , se obtuvieron patrones de comportamiento similares a los antes descritos para los hexahalocomplejos (ver Figura 3.4.6). Desafortunadamente, no se han completado las medidas para el compuesto **21**.

Para **22**, a temperatura ambiente $\chi_{MT} = 1.70 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, ligeramente inferior al observado para los hexahalocomplejos de tecnecio. A medida que baja la temperatura χ_{MT} permanece constante hasta aproximadamente 70.0 K, temperatura a partir de la cual χ_{MT} desciende debido a la anisotropía magnética del sistema. A muy bajas temperaturas, la susceptibilidad alcanza un valor próximo a $1.10 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$. El cambio de los seis aniones halogenuro en **18** - **20**, por los tres ligandos oxalato en **22**, introduce una importante distorsión en la geometría octaédrica en el entorno de coordinación del Tc^{IV} . Esta distorsión induce la existencia de una importante anisotropía estructural al sistema,

afectando notoriamente la anisotropía magnética del mismo. Es así que los valores de χ_{MT} para **22** se alejan de los observados para los demás complejos de Tc^{IV} , resultando comparable a los observados para los hexahalo-complejos de renio.

Debe notarse también que χ_{MT} a bajas temperaturas para **15 - 20** y **22** corresponde a valores esperados para sistemas magnéticamente aislados. Estos datos concuerdan, asimismo, con lo observado en el análisis estructural expuesto en la sección anterior. Allí se ha visto que las distancias M-X...X-M son lo suficientemente largas como para considerar que los aniones complejos se encuentran estructuralmente aislados.

La confirmación, desde el punto de vista magnético, de que los complejos se comportan como sistemas magnéticamente aislados no es menor, ya que esto es una condición necesaria para la observación de fenómenos de relajación lenta de la magnetización en estos sistemas.

Del mismo modo, al no observarse interacciones intermoleculares significativas, se ha llevado a cabo el tratamiento de los datos experimentales de χ_{MT} vs T aplicando el Hamiltoniano anisotrópico de la Ecuación 3.4.1. Aquí \hat{S}_z corresponde al operador de espín del eje z, H es el campo aplicado, β es el magnetón de Bohr, g es el factor de Landé y D es el desdoblamiento a campo cero del correspondiente catión Re^{IV} o Tc^{IV} .

$$\hat{H} = D \left[(\hat{S}_z)^2 - S(S + 1)/3 \right] + g_{\parallel} \beta H_z \hat{S}_z + g_{\perp} \beta (H_x \hat{S}_x + H_y \hat{S}_y) \quad (3.4.1)$$

Para el ajuste de los datos experimentales se ha asumido que las componentes paralela y perpendicular del factor g son equivalentes e iguales a un valor g promedio. En las Figuras 3.4.5 y 3.4.6, la curva de mejor ajuste obtenida en cada caso es representada como una línea sólida en rojo. En la Tabla 3.4.8 se presenta un resumen de los parámetros obtenidos, mediante este ajuste, para cada compuesto.

Tabla 3.4.8: Parámetros magnéticos obtenidos para **15 - 20** y **22**.

	15	16	17	18	19	20	22
g	1.86	1.84	1.82	1.92	1.94	1.96	1.90
$ D $ (cm ⁻¹)	19.1	22.0	24.0	1.50	1.82	4.09	11.2

Los valores de g y D obtenidos para los complejos de renio (**15 - 17**) son similares a los previamente reportados para otros complejos mononucleares de Re^{IV} .^[25] Asimismo, se observa un incremento de $|D|$ a medida que aumenta el tamaño del halógeno. El mismo

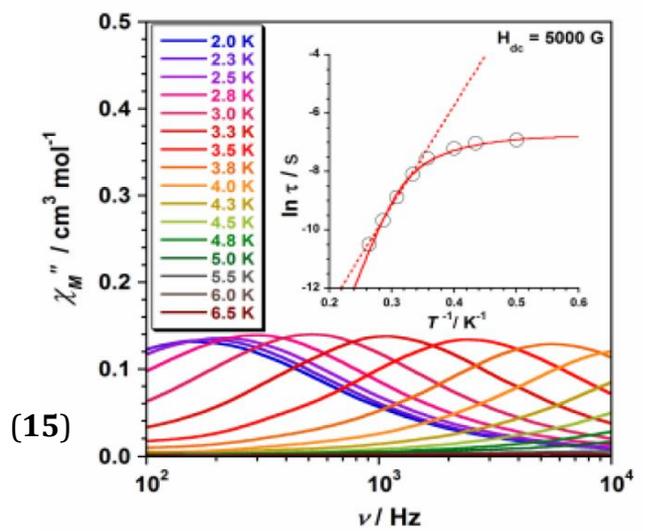
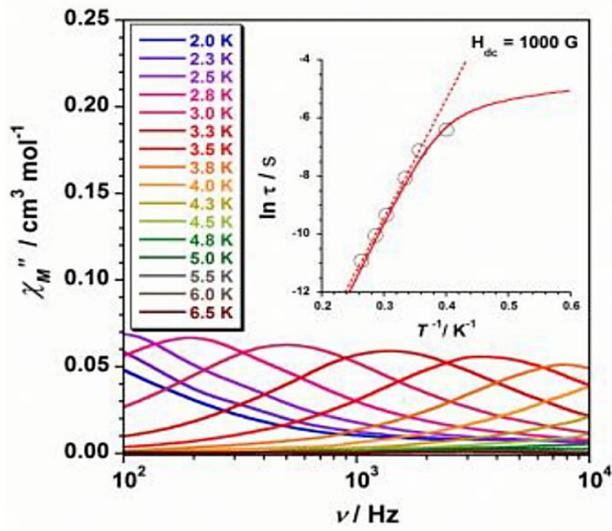
efecto del anión halogenuro sobre la anisotropía se observa para los hexahalo-complejos de tecnecio. No obstante, $|D|$ es sensiblemente menor para estos sistemas. Este efecto también se encuentra dentro de lo esperado ya que un ion $4d$ como el Tc^{IV} presenta una constante de acoplamiento espín-orbita menor a la de un $5d$, como es el Re^{IV} . En el mismo sentido, era de esperar que los complejos de tecnecio presentasen valores de g más cercanos a 2.0 que los de renio.

Susceptibilidad magnética ac

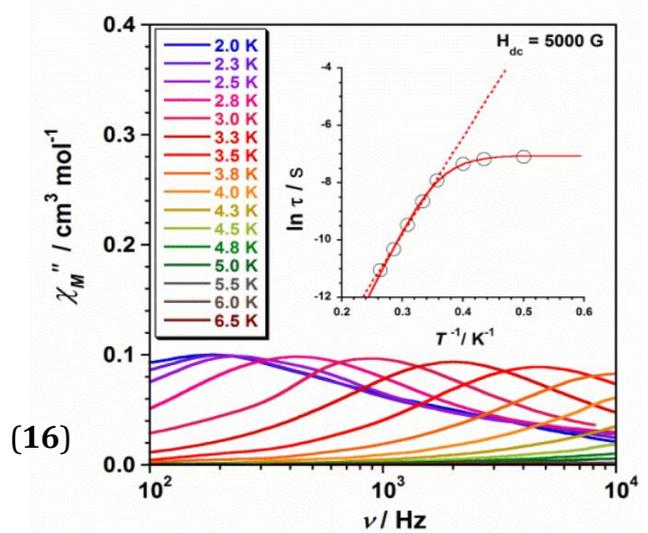
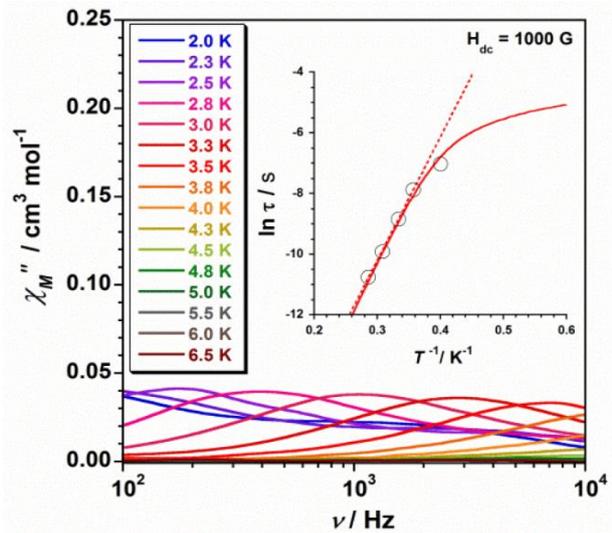
Las medidas de susceptibilidad magnética *ac* fueron realizadas sobre muestras de polvo microcristalino de **15** – **20** y **22** en rangos de temperaturas de 2 – 8 K y a un campo *ac* oscilante de 3.5 G a diferentes frecuencias. En ninguno de los casos se observa señales *ac* fuera de fase (χ''_M) en ausencia de campo *dc* ($H_{dc} = 0$). Por su parte, se observa señal fuera de fase cuando se aplica un campo magnético externo *dc* ($H_{dc} = 1000$ y 5000 G). No obstante, sólo se ve un máximo en χ''_M para los compuestos **15** – **17** y **22**. En los demás casos las señales son incipientes. De esta manera se puede afirmar que los compuestos en estudio presentan relajación lenta de la magnetización. Asimismo, las propiedades magnéticas de **15** – **17** y **22** sugieren comportamiento tipo SIM.^[5]

Con el objetivo de desarrollar un análisis ordenado de los resultados obtenidos, comenzaremos analizando los sistemas de Re^{IV} . Como se puede ver en la Figura 3.4.7, para **15** – **17** las dinámicas de relajación no son igualmente afectadas por el campo magnético externo aplicado. Mientras que para **15** y **16** el campo aplicado óptimo parece ser $H_{dc} = 5000G$ (favoreciendo la presencia de una mayor cantidad de máximos de χ''_M que se desplazan en función de la frecuencia), para **17** este campo resulta menos útil, observándose un descenso en el número de máximos en χ''_M en el gráfico de χ''_M vs ν . Aun así, en los tres casos la intensidad de la señal aumenta al aumentar el campo magnético externo *dc* aplicado.

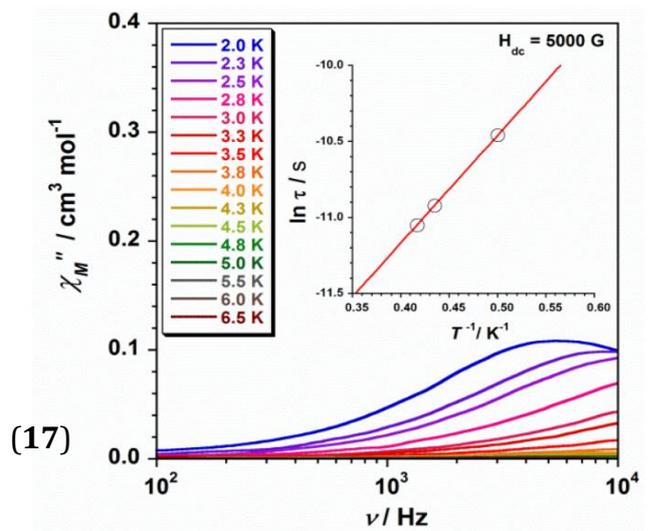
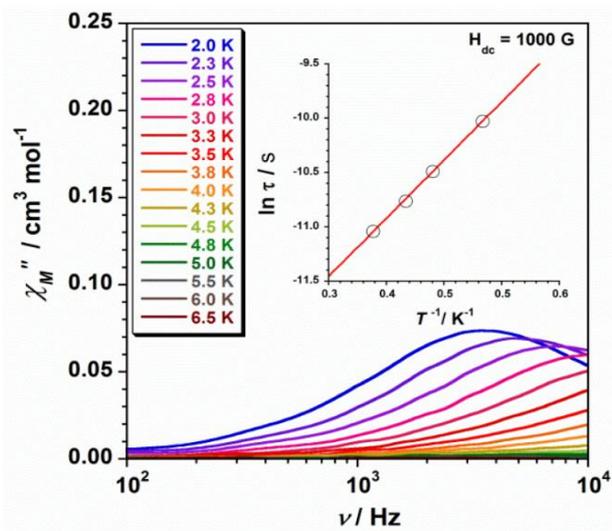
En los recuadros interiores de la Figura 3.4.7 se muestra el gráfico $\ln(\tau)$ vs $1/T$ para los compuestos **15**, **16** y **17** respectivamente. En la zona de altas temperaturas, los datos experimentales obtenidos de los máximos de las curvas de χ''_M vs ν se ajustan a una recta en todos los casos en un rango aproximado de 0.28 a 0.35 K^{-1} para **15**, 0.25 a 0.35 K^{-1} para **16** y 0.35 – 0.5 K^{-1} para **17**.



(15)



(16)



(17)

Figura 3.4.7: A la izquierda se representa la dependencia con la frecuencia de las señales de susceptibilidad magnética ac fuera de fase en presencia de un campo dc de 1000G para 15, 16 y 17. A la derecha se representa la misma dependencia en presencia de un campo dc de 5000 G respectivamente para 15, 16 y 17.

Como consecuencia, estos datos experimentales fueron ajustados a una ecuación de Arrhenius [$\tau = \tau_0 \exp(U_{eff}/k_B T)$], donde τ_0 es el factor preexponencial, τ es el tiempo de relajación, U_{eff} es la barrera de energía efectiva de la reorientación magnética y k_B la constante de Boltzmann. De esta manera se asume que la relajación lenta de la magnetización solo involucra un proceso de tipo Orbach.^[1,44,46]

De esta manera, es posible evaluar los parámetros U_{eff} y τ_0 en la zona lineal para **15** – **17** y comparar sus valores con los ya reportados. Los ajustes se muestran como líneas punteadas en los gráficos del recuadro de la Figura 3.4.7. En la Tabla 3.4.9 se presentan los valores de U_{eff} y τ_0 obtenidos para **15** – **17**.

Tabla 3.4.9: Valores de U_{eff} y τ_0 obtenidos mediante la ley de Arrhenius sobre los datos obtenidos en presencia de un campo dc de 1000 y 5000 G para **15** - **17**.

	15		16		17	
Campo	1000	5000	1000	5000	1000	5000
U_{eff} / K	40.8	34.4	40.6	33.7	7.2	7.0
τ_0 / s	3.90×10^{-10}	3.42×10^{-9}	1.89×10^{-10}	2.28×10^{-9}	1.24×10^{-6}	8.38×10^{-7}

Los valores de U_{eff} para **15** y **16** son similares tanto a 1000 como a 5000 G, y de cinco a seis veces mayores a los observados en **17** (ver Tabla 3.4.9). Este último presenta un valor de U_{eff} bajo para lo que se esperarí si se tiene en cuenta el valor de D determinado previamente por las medidas de susceptibilidad.

La barrera de energía de **15** y **16** permanece relativamente incambiada ante el incremento del campo magnético dc aplicado. Por su parte, los valores del parámetro τ_0 determinado para **15** – **17** son coherentes con los previamente reportados para complejos de Re^{IV} similares que presentan comportamiento se SIM.

En la zona de bajas temperaturas del gráfico de $\ln(\tau)$ vs $1/T$, se observan líneas curvas sólo en **15** y **16**, las cuales se definen de mejor manera cuando el campo aplicado es $H_{dc} = 5000$ G (ver Figura 3.4.7). Esta característica podría tener origen en la ocurrencia de varios procesos de relajación simultáneos en estas condiciones de medida. Estos procesos también podrían darse en **17**, no obstante, no ha sido posible observarlos en estas condiciones de trabajo. Como consecuencia de esto, las curvas de $\ln(\tau)$ vs $1/T$ de **15** y **16** fueron ajustadas en su totalidad mediante la Ecuación 3.4.2. Esta expresión considera cuatro posibles mecanismos de relajación lenta de la magnetización: Orbach [$\tau = \tau_0 \exp(U_{eff}/k_B T)$], directo (AT), Raman (CT^n) y efecto túnel cuántico (QTM).^[1,44,46]

$$\tau^{-1} = \tau_{ORBACH}^{-1} + \tau_{DIRECTO}^{-1} + \tau_{RAMAN}^{-1} + \tau_{QTM}^{-1} \quad 3.4.2$$

En el proceso de ajuste de las curvas de $\ln(\tau)$ vs $1/T$ de **15** y **16**, todos los mecanismos fueron tenidos en cuenta para los datos obtenidos al campo magnético óptimo de 5000 G, (ver tabla 3.4.10). El ajuste de los datos experimentales de **15** - **16** mediante el método de mínimos cuadrados conduce a los resultados resumidos en la Tabla 3.4.10. De estos resultados es importante puntualizar que los valores de U_{eff} así obtenidos para **15** y **16** son más altos que los calculados mediante la ley de Arrhenius, listados en la tabla 3.4.9. Así, el parámetro U_{eff} para **15** y **16** en ambas estrategias de ajuste sigue siendo más alto que el determinado para **17**. De hecho, la barrera de energía efectiva obtenida con ambos métodos de ajuste, a un campo magnético $H_{dc} = 5000$ G, en **15** y **16**, es mayor que la reportada para los hexahalo complejos $(PPh_4)_2[ReF_6] \cdot 2H_2O$ y $(Th_4imH)_2[ReCl_6]$.^[1,46] Particularmente, la barrera de energía determinada para **15** es la más alta obtenida hasta el momento para un SIM de Re^{IV} .

Tabla 3.4.10: Parámetros de relajación magnético obtenidos en presencia de un campo dc 5000 G, a partir de la Ecuación 3.4.2 para **16**.

Compuesto	U_{eff} / K	τ_o / s	$A / s^{-1} K^{-1}$	$C / s^{-1} K^{-n}$	n	τ_{QTM} / s
15	56.7	8.2×10^{-12}	131.5	5.2	5.2	5.2×10^{-4}
16	43.3	1.7×10^{-10}	743.1	19.7	4.3	4.4×10^{-4}

Los valores de τ_o y τ_{QTM} calculados concuerdan con lo esperado para SIMs basados en un ion metálico $5d$.^[1,40,44-46] Por otra parte, el valor de n para **15** y **16** se encuentra entre 4.3 y 5.5, cayendo dentro del rango típico para metales que presentan mecanismos de relajación lenta mediante procesos ópticos y acústicos de tipo Raman (el valor de n para iones Kramer que presentan relajación de tipo Raman es de 9).^[53] Estos valores de n son muy cercanos a los obtenidos para SIMs similares basados en iones $5d$ (ver Tabla 3.4.10).^[1,47]

Para cerrar la discusión referida a los métodos de ajuste hasta aquí empleados, se debe considerar que, si bien las curvas experimentales de $\ln(\tau)$ vs $1/T$ indican que existe más de un posible mecanismo de relajación para **15** y **16**, el ajuste de estos datos empleando todos los mecanismos de relajación posibles induce a una sobreparametrización del sistema. Es por ello que, si bien los resultados obtenidos por esta vía resultan coherentes con lo esperado para los sistemas de trabajo, estos sólo pueden ser tomados como una posible referencia y no como resultados concluyentes. Por el contrario, los resultados

obtenidos mediante el ajuste de los datos a bajas temperaturas aplicando el modelo de Arrhenius resultan más adecuados.

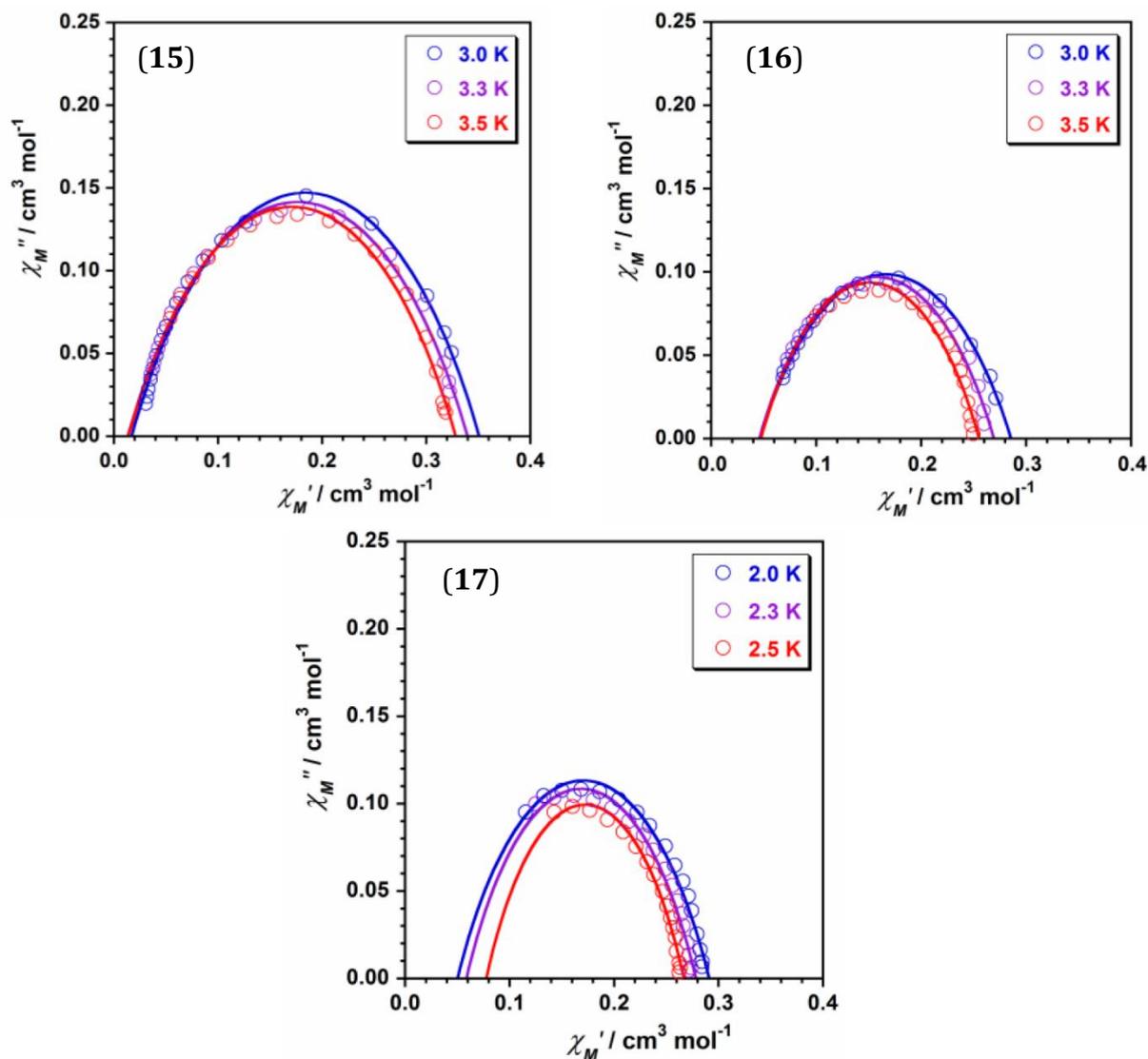


Figura 3.4.8: Gráficos Cole – Cole a partir de los datos experimentales de señal de susceptibilidad ac fuera de fase obtenidos en presencia de un campo dc de 5000G para **15** (a), **16** (b) y **17** (c).

En la Figura 3.4.8 se muestran los gráficos Cole – Cole basados en los datos de susceptibilidad magnética dependiente de la frecuencia para **15** - **17**. Sobre estos datos se ha aplicado un ajuste mediante el modelo de Debye. Los valores obtenidos para el parámetro α se encuentran en los rangos de 0.06 – 0.15 (**15**), 0.09 – 0.17 (**16**), 0.06 – 0.11 (**17**). Estos valores sugieren una acotada distribución de los tiempos de relajación para estos sistemas mononucleares de Re^{IV} .

A la luz de los resultados de propiedades magnéticas obtenidos para los hexahalocomplejos de renio, se cuenta con un contexto más apropiado para el análisis de

las propiedades de los complejos análogos de Tc^{IV}. Como se comenta más arriba, muestras policristalinas de **18** – **20** presentaron señal ac fuera de fase en presencia de un campo externo dc, tanto de 1000 como de 5000 G (en Figura 3.4.9 solo se representan estos últimos a modo de ejemplo). No obstante, se trata en todos los casos de señales incipientes sin máximo en χ_M'' (ver Figura 3.4.9) con las que no se realizaron ajustes de barrera de energía y tiempos de relajación.

Pese a no contar con parámetros cuantitativos que permitan realizar comparaciones detalladas entre los compuestos, es posible realizar algunas observaciones sobre los resultados obtenidos. En primer lugar, observando rápidamente los gráficos de variación térmica de χ_M'' presentados en la Figura 3.4.9, podemos ver que, para un mismo campo dc externo aplicado, la intensidad de la señal de los complejos varía en función del halógeno que coordina al Tc^{IV}. Específicamente, la señal más débil la presenta el complejo [TcF₆]²⁻ (**18**), mientras que el derivado de cloro (**19**) presenta la señal más intensa. Así, la

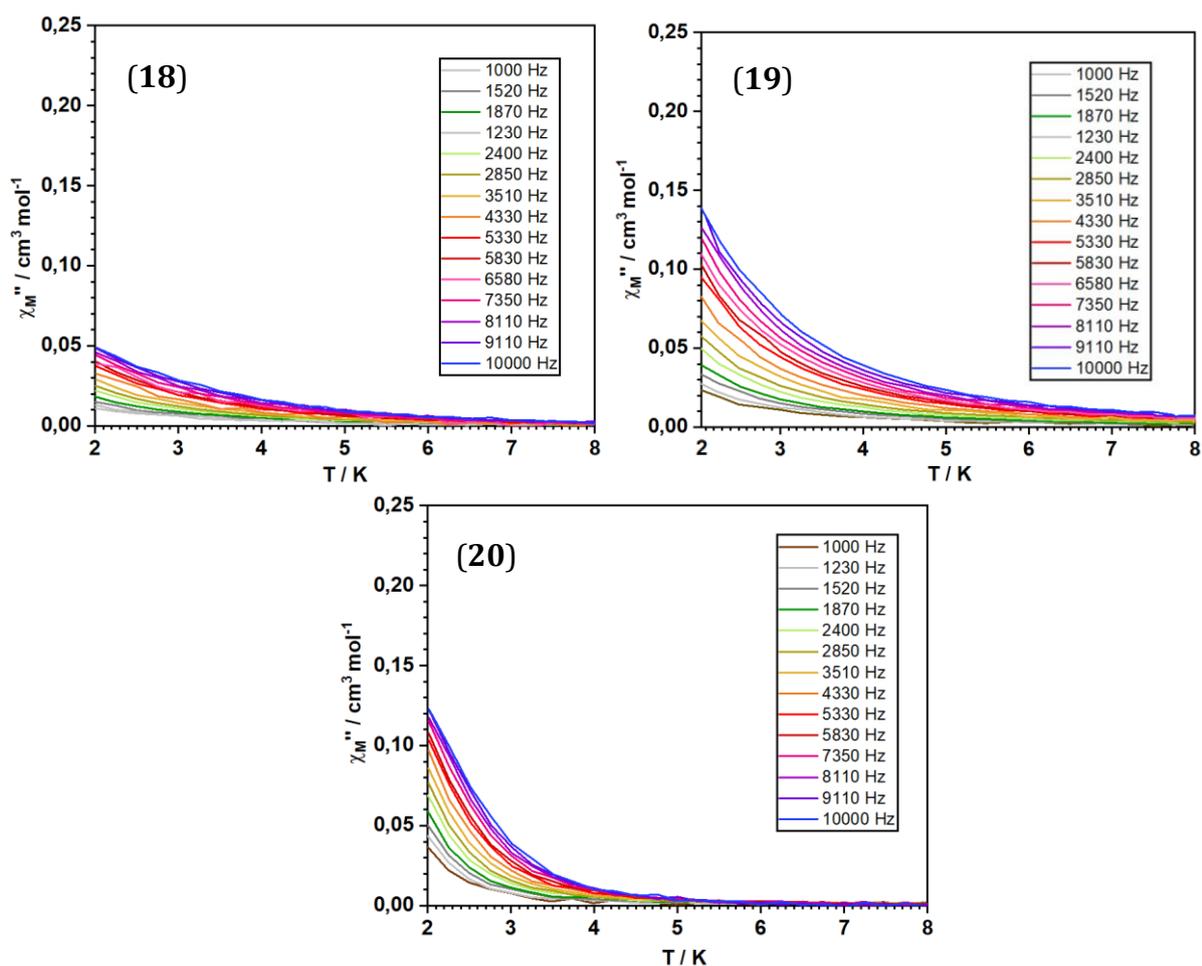


Figura 3.4.9: Dependencia térmica de las señales de susceptibilidad magnética ac fuera de fase en presencia de un campo dc de 5000 G para **18**, **19** y **20**.

intensidad de las señales fuera de fase no aumenta al bajar en el grupo de los halógenos, ya que para **20**, el complejo bromo derivado, ésta es más baja que para **19**, aunque llega a ser 2.5 veces superior a la observada en **18**.

Cuando se comparan estos resultados con los obtenidos para los complejos de Re^{IV} , se observa que, mientras que los complejos de renio presentan señal fuera de fase a temperaturas del helio líquido, los de tecnecio apenas muestran señales fuera de fase incipientes en las condiciones de trabajo. Estas tendencias, a su vez, concuerdan en términos generales con los valores de $|D|$ determinados para **15** – **20** a partir de la variación térmica experimental del producto χT , que como comentamos concuerdan con lo esperado en función de las constantes de acoplamiento espín-orbita, mayores para sistemas $5d$.

Por su parte, en lo que concierne al compuesto **22**, este sí presenta, al igual que los complejos de renio, señales fuera de fase con máximos en χ''_M . En la Figura 3.4.10, se representa la variación de la componente imaginaria de la susceptibilidad magnética en función de la frecuencia, así como su variación en función de χ'_M (gráfico Cole – Cole a 5000 G). Además, en el recuadro interior de los gráficos de χ''_M vs ν se muestran los respectivos gráficos de $\ln(\tau)$ vs $1/T$ para **22**. Como se puede ver, no existen grandes diferencias entre los resultados obtenidos a 1000 y a 5000 G, observándose solo una leve variación de la posición de los máximos de χ''_M . Asimismo, es notorio que, en las condiciones de medida, el proceso de relajación que ocurre en **22** se ajustan adecuadamente a un modelo lineal de Arrhenius. En otras palabras, el proceso de relajación lenta de la magnetización en **22** ocurriría mediante un proceso de tipo Orbach como el que se describe más arriba para **17**.

Mediante el ajuste de los datos experimentales a la ecuación de Arrhenius [$\tau = \tau_0 \exp(U_{\text{eff}}/k_B T)$], se obtuvieron las magnitudes de los parámetros U_{eff} y τ_0 que se resumen en la Tabla 3.4.10. La curva de ajuste se muestra en la Figura 3.4.10 como una línea sólida en rojo.

Tabla 3.4.10: Valores de U_{eff} y τ_0 obtenidos mediante la ley de Arrhenius sobre los datos obtenidos en presencia de un campo dc de 1000 y 5000 G para **22**.

Campo	1000	5000
$U_{\text{eff}} / \text{K}$	23.8	28.6
τ_0 / s	3.95×10^{-9}	1.06×10^{-9}

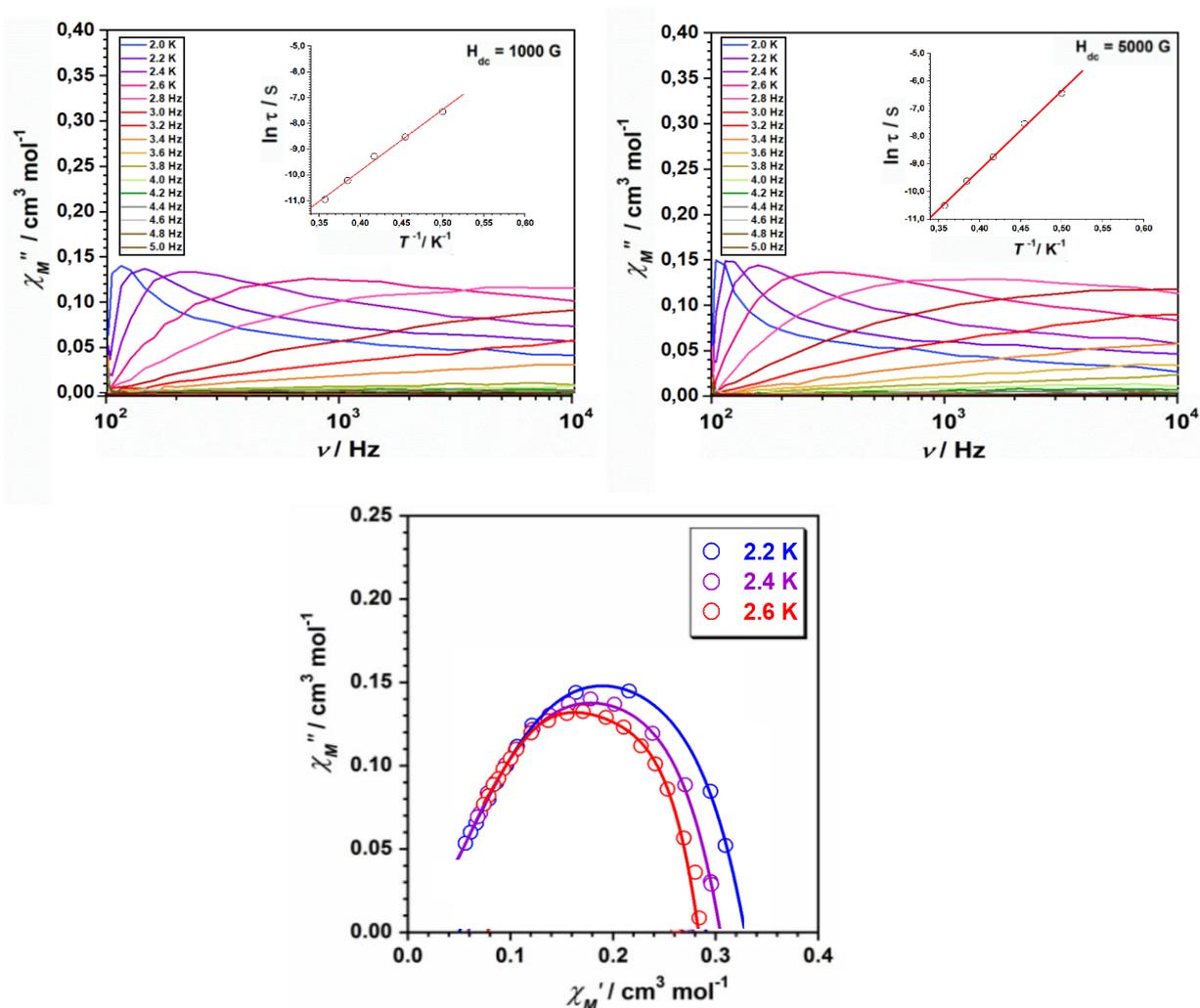


Figura 3.4.10: Arriba se representa la dependencia con la frecuencia de las señales de susceptibilidad magnética ac fuera de fase en presencia de un campo dc de 1000G (izquierda) y 5000 G (derecha) para **22**. Abajo se presenta el gráfico Cole – Cole a partir de los datos experimentales de señal de susceptibilidad *ac* fuera de fase obtenidos en presencia de un campo *dc* de 5000 G para **22**.

Previo a un análisis comparativo de estos resultados con aquellos obtenidos para **15** – **20**, es importante tener en cuenta que **22** es un complejo que presenta una anisotropía estructural considerablemente mayor a la observada en el resto de los complejos de tecnecio estudiados. Esto es evidente dada la tensión que produce la presencia del ligando oxalato, el cual es un agente quelante relativamente rígido. Por esta razón era de esperar que **22** presentara una mayor anisotropía magnética que **18** – **19**. Este hecho, que se evidenció en el ajuste de las correspondientes curvas de variación térmica de χT , ha sido confirmado por el hecho de que, de los compuestos de tecnecio analizados hasta aquí, sólo **22** presenta máximos en χ_M'' .

Si bien los resultados obtenidos para **15** – **17** no son estrictamente comparables ya que se trata de diferentes iones metálicos coordinados por ligandos significativamente distintos, se cumple en este caso que la barrera de energía determinada para el complejo de tecnecio es menor a la observada en los compuestos **15** y **16**. Así, a pesar de que **22** presenta una geometría más distorsionada que **15** y **16**, los valores de D calculados para estos últimos son mayores, una vez más, debido a la mayor magnitud del constante de acoplamiento espín-orbita en la tercera serie respecto de la segunda. Esto finalmente se traduce en mayores valores de U_{eff} para **15** y **16** respecto de **22**. Es importante a su vez, llegados a este punto, remarcar que **18** - **22** son los primeros compuestos de tecnecio sobre los que se han realizado estudios de propiedades magnéticas a temperaturas de helio líquido, y que **22** es el primer compuesto de tecnecio sobre el que se demuestra que presenta un comportamiento de SIM.

Finalmente, a partir del gráfico Cole – Cole presentado en la Figura 3.4.10 se ha determinado que α varía de 0.07 a 0.15, lo cual implica una estrecha distribución de los tiempos de relajación de **22**, similar a la observada para los compuestos de renio.

3.4.5 Conclusiones y perspectivas

En conclusión, se han aislado ocho nuevas especies mononucleares de Tc^{IV} y Re^{IV} (M). Seis de estas especies responden a la fórmula general $(\text{PPh}_4)_2[\text{MX}_6]$, donde X = Cl (**15**), Br (**16**) e I (**17**) cuando M = Re^{IV} y F (**18**), Cl (**19**) y Br (**20**) cuando M = Tc^{IV} , mientras que las restantes dos corresponden a $(\text{PPh}_4)_2[\text{TcCl}_4(\text{NCS})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**21**), $(\text{PPh}_4)_2[\text{Tc}(\text{ox})_6]$ (**22**). Además, por la misma vía de síntesis de **21** se aislaron especies derivadas de flúor y bromo. No obstante, no ha sido posible completar su caracterización estructural, razón por la cual no han sido incluidas en el presente trabajo.

Una vez aislados los compuestos, **15** – **20** y **22** fueron caracterizados estructuralmente mediante difracción de rayos – X de monocristal.

Las medidas de las propiedades magnéticas **15** – **22** indican que en todos los casos los complejos mononucleares presentan señales *ac* fuera de fase en presencia de un campo magnético externo *dc*. En lo que respecta a los complejos de renio, es destacable que el comportamiento observado en **15** – **17** sugiere un comportamiento tipo SIM para cada

una de las especies. Además, la barrera de energía determinada para **15** es la más alta determinada hasta el momento para un SIM basado en el ion Re^{IV} .

Los valores de D determinados por medidas dc para los compuestos **15** – **17** siguen la tendencia $D_{15} < D_{16} < D_{17}$, por lo tanto la anisotropía aparece dependiente del ligando ($\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$). Esta tendencia no se ve reflejada en los valores de barrera de energía U_{eff} obtenida mediante los ajustes de las curvas de Arrhenius de los experimentos $ac.$, a partir de los cuales se obtienen valores similares para **15** y **16**, siendo estos mayores que el observado para **17**. Este último presenta un valor de U_{eff} bajo en relación con el D determinado previamente por las medidas de susceptibilidad.

Probablemente, una de las contribuciones más significativas del presente trabajo de tesis al área de Magnetismo Molecular sea caracterización magnetoestructural de los compuestos de Tc^{IV} . De hecho, se presenta aquí el primer análisis magnético sistemático realizado sobre compuestos de coordinación de este elemento. Además, los compuestos cuyas propiedades magnéticas aquí se describen (**18** – **20** y **22**) presentan señales en χ''_M dependientes de la frecuencia del campo ac aplicado, siendo **22** el primer compuesto de tecnecio sobre el que se describe un comportamiento de SIM.

Parte de los resultados incluidos en este capítulo han sido reportados en 2020 en la revista científica *Magnetochemistry* (ver Anexo I).

Dados los resultados obtenidos en el trabajo con las especies aquí descritas, se plantea como perspectivas futuras tanto la síntesis y caracterización magnetoestructural de nuevos sistemas de tecnecio que puedan presentar alta anisotropía magnética, como el análisis computacional y de estructura electrónica de los sistemas, de manera de contribuir no solo al crecimiento de la biblioteca estructural de los sistemas sino al entendimiento de sus propiedades desde un punto de vista teórico.

Por otra parte, la posibilidad de comparar en conjunto tanto datos experimentales como teóricos en compuestos de tecnecio y renio, permitiría verificar y cuantificar tendencias periódicas, que puedan funcionar como herramientas en el diseño de nuevos sistemas.

3.4.6 Parte experimental

Materiales y métodos

Todas las manipulaciones se llevaron a cabo en condiciones aeróbicas, utilizando materiales de calidad de reactivo, tal como se reciben por parte del proveedor. Los precursores de Re^{IV} y Tc^{IV} , es decir, las sales $(\text{NH}_4)_2\text{ReX}_6$ y $(\text{NH}_4)_2\text{TcX}_6$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), fueron preparados mediante los métodos ya descritos en la literatura. []

El análisis elemental de elementos livianos de **15** - **17** fue llevado a cabo por el Servicio Central de Soporte a la Investigación Experimental (SCSIE) de la Universidad de Valencia. Los espectros infrarrojos de **15** - **20** fueron medidos en el rango de 4000 a 400 cm^{-1} en los espectrofotómetros Shimadzu Prestige 21 FTIR (Udelar), Perkin Elmer Spectrum 65 FT-IR (UV y FU).

Síntesis

(PPh₄)₂[ReCl₆] (15): Se disolvió PPh₄Cl (37.5 mg, 0.1 mmol) en HCl 1.0 M (5.0 mL) y se agregó lentamente sobre una solución de $(\text{NH}_4)_2\text{ReCl}_6$ (21.8 mg, 0.05 mmol) disuelto en HCl 1.0 M (25.0 mL). El sólido verde generado como precipitado fue filtrado y lavado con isopropanol frío y dietiléter. Cristales de **15** en forma de paralelepípedos verdes fueron obtenidos mediante difusión lenta de dietiléter sobre el compuesto disuelto en acetonitrilo. El rendimiento es del 90%. Los datos de IR seleccionados son [$\text{KBr}, \nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$]: 3052m, 1584m, 1483m, 1439s, 1107s, 997m, 722vs, 688s, 526vs. Análisis elemental calculado para $\text{H}_{40}\text{C}_{48}\text{Cl}_6\text{P}_2\text{Re}$: C 53.5; H 3.7 %. Experimental: C 53.3; H 3.6 %.

(PPh₄)₂[ReBr₆] (16): Para la síntesis de **16** se siguió un procedimiento análogo al descrito para **15** sustituyendo PPh₄Cl por PPh₄Br, HCl 1.0 M por HBr 1.0 M y $(\text{NH}_4)_2\text{ReCl}_6$ por $(\text{NH}_4)_2\text{ReBr}_6$. **16** es así obtenido en forma de paralelepípedos amarillos con un rendimiento del 92%. Los datos de IR seleccionados son [$\text{KBr}, \nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$]: 3055m, 1584m, 1482m, 1439s, 1107s, 996m, 722vs, 690s, 529vs. Análisis elemental calculado para $\text{H}_{40}\text{C}_{48}\text{Br}_6\text{P}_2\text{Re}$: C 42.9; H 3.0 %. Experimental: C 43.0; H 3.0 %.

(PPh₄)₂[ReI₆] (17): Para la síntesis de **17** se siguió un procedimiento análogo al descrito para **15** sustituyendo PPh₄Cl por PPh₄I, HCl 1.0 M por HI 1.0 M y $(\text{NH}_4)_2\text{ReCl}_6$ por $(\text{NH}_4)_2\text{ReI}_6$. **17** es así obtenido en forma de paralelepípedos violeta oscuros con un rendimiento del 80%. Los datos de IR seleccionados son [$\text{KBr}, \nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$]: 3051m, 1584m,

1482m, 1435s, 1107s, 996m, 722vs, 689s, 526vs. Análisis elemental calculado para $H_{40}C_{48}I_6P_2Re$: C 35.5; H 2.5 %. Experimental: C 35.5; H 2.4 %.

$(PPh_4)_2[TcF_6] \cdot CH_3CN$ (18): Para la síntesis de **18** se siguió un procedimiento análogo al descrito para **15** sustituyendo PPh_4Cl por PPh_4F , HCl 1.0 M por HF 1.0 M y $(NH_4)_2ReCl_6$ por $(NH_4)_2TcF_6$. Debido a las restricciones que implica el trabajo con ^{99}Tc , se sustituyó el paso de filtrado del sólido obtenido por sucesivas extracciones con CH_2Cl_2 . Una vez extraído el producto, se evaporó el solvente orgánico y el sólido se disolvió en CH_3CN . Mediante difusión lenta de dietiléter se obtuvieron cristales incoloros de **18** aptos para difracción de rayos X con un rendimiento del 70%. Los datos de IR seleccionados son $[KBr, \nu_{max}/cm^{-1}]$: 3055m, 2293s, 2254vs, 1584m, 1482m, 1439s, 1107s, 996m, 722vs, 690s, 529vs. Análisis de contenido de ^{99}Tc para $H_{46}C_{50}NF_6P_2Tc$: 10.5; Experimental: 10.3.

$(PPh_4)_2[TcCl_6] \cdot 2 CH_3CN$ (19): Para la síntesis de **19** se siguió un procedimiento análogo al descrito para **15** sustituyendo $(NH_4)_2ReCl_6$ por $(NH_4)_2TcCl_6$. **19** es así obtenido en forma de paralelepípedos amarillos con un rendimiento del 75%. Los datos de IR seleccionados son $[KBr, \nu_{max}/cm^{-1}]$: 3055m, 2291s, 2257vs, 1584m, 1482m, 1439s, 1107s, 996m, 722vs, 690s, 529vs. Análisis de contenido de ^{99}Tc para $H_{52}C_{52}N_2Cl_6P_2Tc$: 9.1; Experimental: 9.0.

$(PPh_4)_2[TcBr_6]$ (20): Para la síntesis de **20** se siguió un procedimiento análogo al descrito para **16** sustituyendo $(NH_4)_2ReBr_6$ por $(NH_4)_2TcBr_6$. **20** es así obtenido en forma de paralelepípedos amarillos con un rendimiento del 70%. Los datos de IR seleccionados son $[KBr, \nu_{max}/cm^{-1}]$: 3055m, 1584m, 1482m, 1439s, 1107s, 996m, 722vs, 690s, 529vs. Análisis de contenido de ^{99}Tc para $H_{40}C_{48}Br_6P_2Tc$: 7.8; Experimental 7.8.

$(PPh_4)_2[TcCl_4(NCS)_2] \cdot 4 H_2O$ (21): Se disolvió **19** (30.3 mg, 0.03 mmol) en 5 mL de CH_2Cl_2 y se agregó $(CH_3)_3Si(NCS)$ (50 μ L, 0.4 mmol). La mezcla se calentó a reflujo durante 3 h. Se evaporó el disolvente y el sólido violeta obtenido se disolvió en una mezcla $CH_3CN:CH_2Cl_2$. Se filtró la solución y mediante evaporación lenta del disolvente se obtuvieron cristales violetas aptos para difracción de rayos - X en forma de paralelepípedos. El rendimiento fue del 60%. Los datos de IR seleccionados son $[KBr, \nu_{max}/cm^{-1}]$: 3053m, 2131w, 2092w, 2036s, 1579m, 1482m, 1436s, 1108s, 996m, 721vs, 690s, 530vs. Análisis de contenido de ^{99}Tc para $H_{48}C_{50}O_4N_2S_2Cl_4P_2Tc$: 8.9; Experimental 9.0.

(PPh₄)₂[Tc(ox)₃] (22): Se disolvió (NH₄)₂TcBr₆ (43.0 mg, 0.07 mmol) en una solución acuosa de ácido oxálico (500 mg, 5.6 mmol). Se calentó la mezcla durante 45 minutos a 70 °C. Se agregó PPh₄Cl (75.0 mg, 0.2 mmol). El precipitado amarillo generado se extrajo en diclorometano y se sometió a evaporación del disolvente. Se disolvió el sólido obtenido en una mezcla CH₃CN: ⁱPrOH 1:3. Cristales de **22** en forma de paralelepípedos amarillos fueron obtenidos mediante evaporación lenta del disolvente. El rendimiento es del 40%. Los datos de IR seleccionados son [KBr, $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$]: 3055m, 1710vs, 1662w, 1584m, 1482m, 1439s, 1330w, 1302s, 1107s, 996m, 800s 722vs, 690s, 529vs. Análisis de contenido de ⁹⁹Tc para H₄₀C₅₄O₁₂P₂Tc: 9.4; Experimental 9.4.

Determinación de la estructura cristalina

Los datos de difracción de rayos - X de monocristal para los compuestos **15 - 22** fueron tomados en un difractor Bruker Nonius X8APEXII con detector de área y radiación de Mo-K α monocromada por grafito ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Las medidas fueron realizadas a 120 K. Las estructuras fueron resueltas por métodos directos utilizando ShelxS. Los modelos fueron refinados con SHELHL-2017 en ShelXle. En todos los casos se aplicaron correcciones de absorción. Los métodos utilizados se encuentran listados en la Tabla 3.3.1 junto con el resumen de los resultados de refinamiento. Los gráficos de estructura molecular y supramolecular fueron realizados utilizando Diamond 4.0.

Medidas magnetométricas

La medida de las propiedades magnéticas de muestras policristalinas de **15 - 22** fueron llevadas a cabo en un magnetómetro SQUID Quantum Design. Las medidas de susceptibilidad magnética se realizaron en el rango de 1.9 - 300 K bajo un campo continuo (dc) de 5000 (T > 20 K) y 250 G (1.9 ≤ T ≤ 20K). Las medidas de a campo alterno (ac) se llevaron a cabo en un rango de 100 a 10000Hz, con aplicación de campo externo de 1000 y 5000G, y sin campo, en un rango de temperaturas de 1.9 a 10 K. Asimismo, se aplicaron correcciones para las contribuciones diamagnéticas provenientes tanto de los soportes de las muestras (cápsulas de 5,0 mg cada una) como de los átomos que las constituyen. Los ajustes de las curvas $\chi_M T$ vs T de fueron realizados con PHI.^[54]

Capítulo V

*Estudio estructural y magnético de sales de
[TcX₆]²⁻ (X = F, Cl y Br) con cationes
alcalinos y NH₄⁺*

3.5.1 Introducción

Los complejos de la familia de los hexahalotecnetato(IV) son conocidos desde hace más de 50 años.^[55] Aun así las propiedades magnéticas de estos y de los compuestos de coordinación de tecnecio en general permanecen casi inexploradas. No se ha encontrado ningún estudio en bibliografía que comprenda medidas de susceptibilidad magnética o magnetización que alcance bajas temperaturas. De hecho, hasta el momento sólo se han encontrado estudios de EPR de compuestos de Tc^{IV} que no van más allá de la temperatura del nitrógeno líquido (77 K).^[8-10,20,22,55,56]

No fue sino hasta 2013 Abram et al reportaron la caracterización estructural de la serie de sales alcalinas completa para el anión complejo $[TcF_6]^{2-}$.^[57] Aun así, hasta la actualidad sólo se ha reportado la caracterización cristalográfica de esta serie y los compuestos $(NH_4)_2[TcCl_6]$ y $K_2[TcCl_6]$.^[58,59] Para el resto de las posibles sales alcalinas de hexahalotecnetatos se cuenta con poca información en lo que refiere a síntesis y estructura, así como de las propiedades magnéticas de toda la familia de compuestos.

Por esta razón, considerando el estado del arte de los sistemas basados en Tc^{IV} en lo referente al Magnetismo Molecular, en el presente trabajo nos hemos propuesto continuar el estudio magnético de sistemas sencillos. Esto es, la problemática de trabajo ha sido aquí afrontada de manera tal que la caracterización y el entendimiento de los sistemas más sencillos pueda funcionar posteriormente como trampolín hacia el desarrollo y apropiada caracterización de sistemas más complejos.

Es así que este capítulo presenta la síntesis y caracterización magnética de diez sistemas basados en Tc^{IV} , los cuales responden a la fórmula K_2TcF_6 (**23**), Rb_2TcF_6 (**24**), $(NH_4)_2TcCl_6$ (**25**), Rb_2TcCl_6 (**26**), Cs_2TcCl_6 (**27**), $(NH_4)_2TcBr_6$ (**28**), K_2TcBr_6 (**29**), Rb_2TcBr_6 (**30**), Cs_2TcBr_6 (**31**). Este estudio incluye la caracterización magnética de las especies derivadas de fluoruro, cuyas estructuras han sido reportadas previamente, así como de las especies $(NH_4)_2TcCl_6$ y $(NH_4)_2TcBr_6$, cuyas estructuras se describen en el presente trabajo de tesis. Se debe notar que si bien el compuesto $(NH_4)_2TcCl_6$ cuenta con estructura reportada, en este trabajo se presenta una estructura que mejora los resultados reportados presentando mejor resolución. No fue posible hasta el momento caracterizar estructuralmente el resto de los compuestos sintetizados y estudiados magnéticamente.

3.5.2 Síntesis

Como se comenta en el apartado anterior, la familia de los hexahalotecnetatos es conocida desde hace más de 50 años. No obstante, los procedimientos de síntesis reportados en aquel momento no son específicos en aspectos fundamentales del trabajo en síntesis química, tales como tiempos y temperaturas de reacción.^[52,58,59] Afortunadamente, ha sido posible contar con la síntesis de la familia de sales del anión $[\text{TcF}_6]^{2-}$, la cual se ha seguido para la obtención de **23** y **24**.^[57]

Este aspecto del trabajo presentó dos grandes desafíos en simultáneo. En primer lugar, el desafío intrínseco al trabajo con ^{99}Tc , el cual debe ser llevado a cabo en cámaras acrílicas con guantes plásticos incorporados de manera de evitar la dispersión de radiación hacia el ambiente del laboratorio. A esto se agrega que el trabajo con HF, especialmente cuando se trata del ácido concentrado, requiere precauciones especiales que incluyen uso de guantes y material de laboratorio adecuados.

Por su parte, los compuestos **25** – **31** fueron obtenidos siguiendo lineamientos generales previamente reportados.^[21,52,58,59] Los ácidos clorhídrico y bromhídrico, menos reactivos frente al vidrio permiten trabajar con este material. Además, la experiencia adquirida por nuestro grupo de investigación en la química de coordinación del Re^{IV} , ha resultado de gran utilidad para la extrapolación de la estrategia sintética a la química del Tc^{IV} , así como para la obtención de los compuestos con un rendimiento de síntesis adecuado. No obstante, en la síntesis de los complejos $[\text{TcX}_6]^{2-}$, los ácidos HX cumplen la función de reducción del TcO_4^- y no se requiere de un reductor adicional, a diferencia de la síntesis de los compuestos análogos de renio.

Asimismo, se lograron obtener cristales adecuados para difracción de rayos – X de monocristal de **25** y **28**, las cuales se suman a las ya reportadas. Pese a los esfuerzos realizados, no fue posible en las condiciones de trabajo aislar monocristales de tamaño adecuado para difracción de rayos – X de las demás especies cloro y bromo derivadas.

3.5.3 Estructura cristalina de **25** y **28**

25 y **28** son compuestos isoestructurales y cristalizan en un sistema cúbico con un grupo espacial $F_{m\bar{3}m}$ (ver Figura 3.5.1). Su estructura cristalina está constituida por los correspondientes aniones complejos $[\text{TcX}_6]^{2-}$ [$\text{X} = \text{Cl}$ (**25**), Br (**28**)] y cationes NH_4^+ . La cohesión de la estructura viene dada por fuerzas electrostáticas, de van der Waals y enlaces de halógeno; también es posible que existan enlaces de hidrógeno del tipo $\text{N-H}\cdots\text{X}$. La unidad mínima asimétrica está constituida por un fragmento del anión complejo y de la molécula del catión amonio. El fragmento del anión complejo que conforma la unidad mínima asimétrica consta de una fracción del átomo de tecnecio y un átomo del

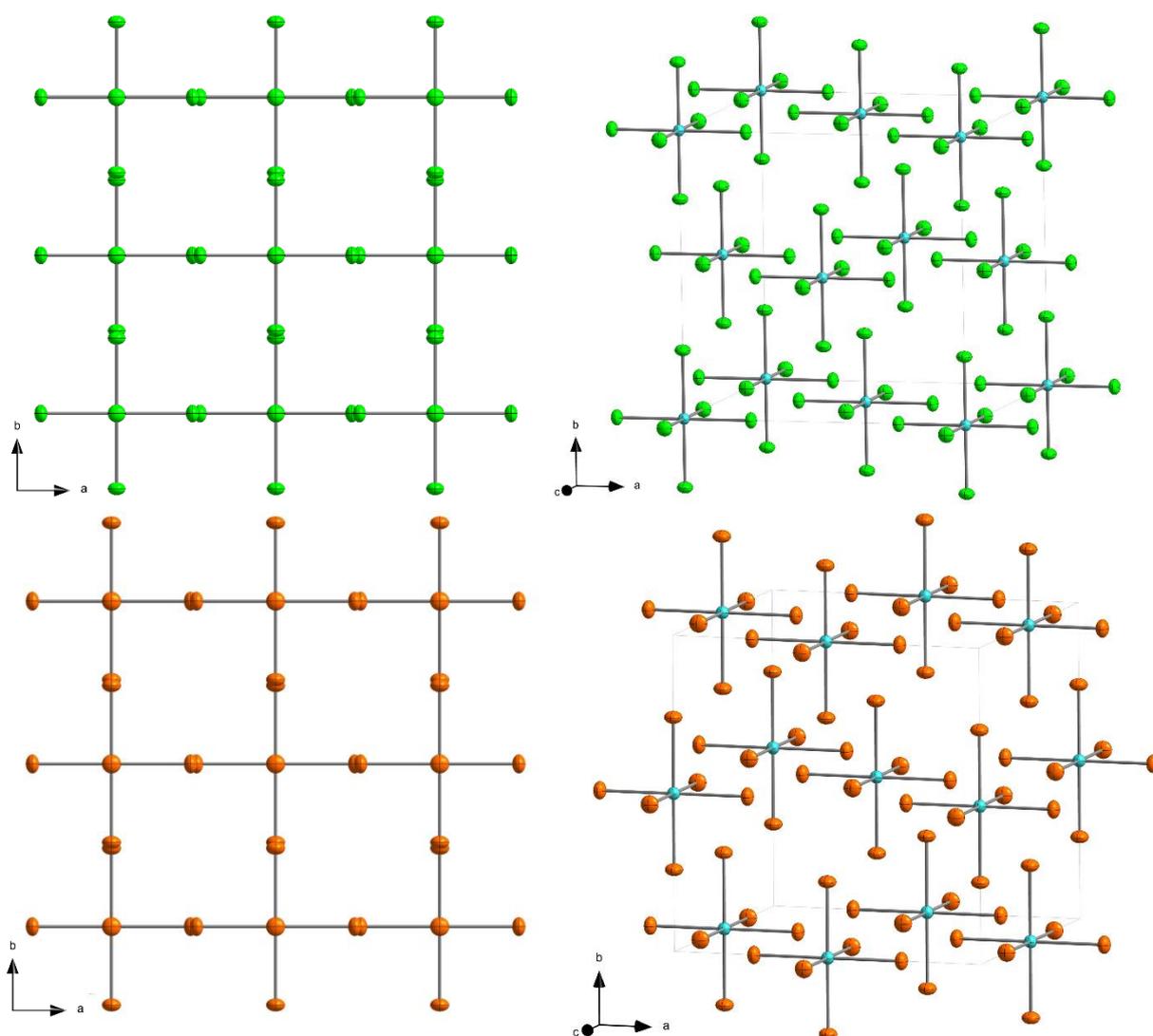


Figura 3.5.1: Izquierda, vista a lo largo de eje cristalográfico c de un fragmento del empaquetamiento cristalino de los compuestos **25** (arriba) y **28** (abajo). Los aniones $[\text{MX}_6]^{2-}$ son representados en modelo ORTEP, mientras que los cationes son omitidos para una mejor visualización. Código de colores: tecnecio, turquesa; cloro, verde; bromo, anaranjado.

halógeno. De esta manera, los cationes Tc^{IV} presentan en **25** y **28** una geometría de coordinación octaédrica regular (ver Figura 3.5.1). Las distancias de enlace Tc-X son de 2.322 (1) y 2.505 (1) Å para **25** y **28** respectivamente. Y, a consecuencia de lo antes dicho, los ángulos de enlace X-Tc-X son, en todos los casos, 180.0° y 90.0° para los enlaces trans y cis respectivamente. Por su parte, las posiciones de los átomos de hidrógeno del catión amonio debieron ser ajustadas teóricamente.

Los principales parámetros estructurales y de refinamiento de las estructuras de **25** y **28** se resumen en la Tabla 3.5.1.

Tabla 3.5.1: Resumen de los parámetros estructurales y cristalográficos de **25** y **28**.

	25	28
Formula	H ₈ N ₂ Cl ₆ Tc	H ₈ N ₂ Br ₆ Tc
M _r (g mol ⁻¹)	346.77	605.47
Crystal system	Cúbico	Cúbico
Space group	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>
<i>a</i> (Å)	9.758 (1)	10.398 (2)
<i>V</i> (Å ³)	929.2 (3)	1124.2 (5)
<i>Z</i>	4	4
D _c (g cm ⁻³)	2.479	3.5777
μ (Mo-Kα) (mm ⁻¹)	3.20	22.55
F(000)	668	1068
T (K)	153	293
Goof	1.235	1.461
R ₁ [>2σ(I)]	0.0201	0.0233
wR ₂ [>2σ(I)]	0.0591	0.0473

Como se muestra en la Figura 3.5.1, en la estructura cristalina de **25** y **28**, los aniones complejos presentan un ordenamiento cúbico centrado en las caras, dentro del cual se ubican los cationes amonios como una subred cúbica simple, ocupando los huecos tetraédricos.

En **25**, la distancia de interacción Tc-Cl...Cl-Tc más corta entre aniones más cercanos es aproximadamente de 3.62 Å y en **28** de 3.81 Å (levemente superiores a los radios de van der Waals de los halógenos respectivos). A modo de ejemplo, en la Figura 3.6.2 se representan las interacciones interhalógeno existentes en **28**. Cada anión halogenuro coordinado al ion Tc^{IV} participa en la interacción con cuatro halogenuros de complejos vecinos diferentes.

Como se ha comentado anteriormente, debido a la alta densidad de átomos pesados, no ha sido posible determinar experimentalmente las posiciones de los átomos de hidrógeno pertenecientes a los cationes amonio. No obstante, las distancias N...X observadas [3.45

Å (25) y 3.68 Å (28)] sugieren la existencia de enlaces de hidrógeno entre los cationes amonio y los aniones halogenuro más cercanos.

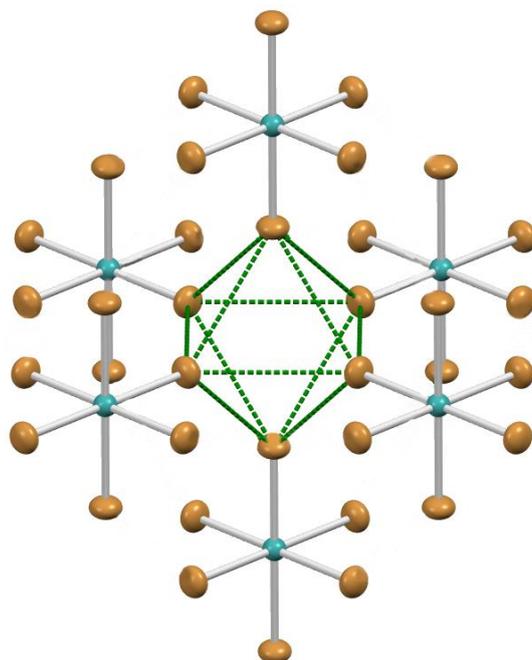


Figura 3.5.2: Fragmento del empaquetamiento cristalino del compuesto **28**. Las líneas punteadas en verde representan las interacciones de Tc-X...X-Tc. Los aniones $[MX_6]^{2-}$ son representados en modelo ORTEP. Código de colores: tecnecio, turquesa; bromo, anaranjado.

3.5.4 Propiedades magnéticas

Las propiedades magnéticas de **23** – **31** han sido estudiadas mediante medidas de susceptibilidad magnética en presencia de un campo magnético *dc*. Estas medidas se llevaron a cabo sobre muestras microcristalinas de los compuestos en un rango de temperaturas de 2 a 300 K en presencia de un campo magnético externo *dc* de 5000 G. Como era de esperar, en todos los casos se observa un efecto de interacciones intermoleculares antiferromagnéticas.

En la Figura 3.5.3 se representan los resultados obtenidos para **23** y **24** bajo la forma de $\chi_M T$ vs *T*. A temperatura ambiente, los valores de $\chi_M T$ para las sales de $[TcF_6]^{2-}$, **23** y **24**, son cercanos a 1.83 cm³mol⁻¹K. Estos valores se encuentran dentro de lo esperado para especies mononucleares de Tc^{IV} magnéticamente aisladas ($S_{Tc} = 3/2$, y $g = 2$, $\chi_M T = 1,875$).

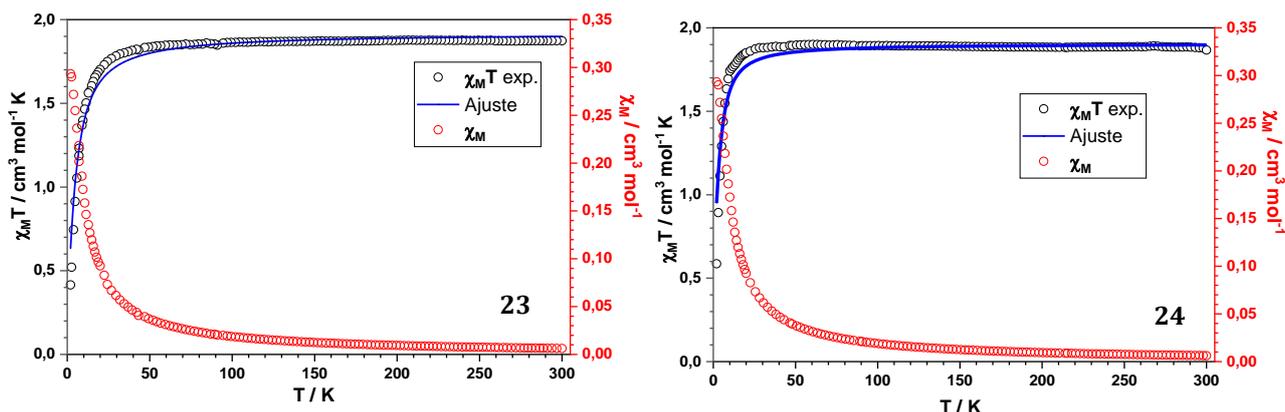


Figura 3.5.3: Variación térmica de χ (rojo) y del producto χT (negro) para los compuestos **23** y **24**. Los datos experimentales se representan como línea punteada. La línea sólida en azul corresponde al ajuste teórico de χT .

Por su parte, el producto $\chi_M T$ permanece constante hasta aproximadamente 70 K (es decir, los compuestos cumplen la ley de Curie en el rango 70 – 300 K).

A temperaturas del helio líquido, se observa una variación de las propiedades magnéticas de los compuestos en función del catión alcalino utilizado. Así, el descenso antiferromagnético de los valores de $\chi_M T$ es levemente más pronunciado para **23** que para **24**. **23**, presenta un $\chi_M T$ a 2 K un valor cercano a $0.4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, mientras que para **24** este valor es de $0.6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$. Estas observaciones son consistentes con las características estructurales de los sistemas (ver Figura 3.5.4). La estructura cristalina de estos compuestos fue reportada en 2013,^[57] presentando un grupo espacial trigonal $P\bar{3}m1$. En la Figura 3.5.4 se muestran algunas de las múltiples interacciones Tc-F...F-Tc entre aniones complejos vecinos con distancias F...F. Estos contactos se dan a una distancia aproximada de 3.0 \AA y 3.15 \AA para **23** y **24** respectivamente (ligeramente superiores a la suma de dos radios de van der Waals de flúor), existiendo otras levemente más cortas [2.99 \AA (**23**) y 3.09 \AA (**24**)] que conectan este motivo a lo largo de la estructura. De esta manera, el compuesto con el contra catión más pequeño presenta distancias Tc-F...F-Tc más cortas, lo cual lleva a interacciones antiferromagnéticas de mayor intensidad, reflejándose esto en una disminución de los valores de $\chi_M T$ a baja temperatura.

Se intentó realizar el ajuste teórico de las curvas producto $\chi_M T$ vs T de **23** y **24** aplicando el Hamiltoniano 5.1. Para ello se tuvo además en cuenta un factor θ de interacciones intermoleculares como se expresa en 5.5.

$$\hat{H} = D \left[(\hat{S}_z)^2 - S(S+1)/3 \right] + g_{\parallel} \beta H_z \hat{S}_z + g_{\perp} \beta (H_x \hat{S}_x + H_y \hat{S}_y) \quad (5.1)$$

$$\chi_{\parallel} = \frac{N g_{\parallel}^2 \beta^2}{4kT} \cdot \frac{1 + 9 \exp(-\frac{2D}{kT})}{1 + \exp(-\frac{2D}{kT})} \quad (5.2)$$

$$\chi_{\perp} = \frac{N g_{\perp}^2 \beta^2}{kT} \cdot \frac{1 + \frac{3kT}{4D} [1 - \exp(-\frac{2D}{kT})]}{1 + \exp(-\frac{2D}{kT})} \quad (5.3)$$

$$\chi_M = \frac{\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp}}{3} \quad (5.4)$$

$$\chi_M = \frac{C}{T - \theta} \quad (5.5)$$

A partir del trabajo con este modelo no se lograron ajustes adecuados, observándose una fuerte correlación entre los parámetros $|D|$ y θ . En estas condiciones se obtuvieron diferentes ajustes, con valores de $|D|$ entre 0 y 10 cm^{-1} y θ entre 0 y -2 K , curvas en todos los casos similares y sin resultado satisfactorios. A modo de ejemplo se muestra en la Figura 3.5.3 como línea sólida en azul uno de los ajustes obtenidos para **23** y **24**. Como se puede apreciar, las curvas teóricas no logran reproducir adecuadamente los valores experimentales en el rango de temperaturas de 2 a 50 K.

Para los compuestos $\text{M}_2[\text{TcCl}_6]$ (**25 - 27**) y $\text{M}_2[\text{TcBr}_6]$ (**28 - 31**) el producto $\chi_M T$ a temperatura ambiente es menor al obtenido para las sales del derivado análogo de flúor y varían de 1.78 a $1.52 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ para **25 - 27** y 1.83 a $1.54 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ para **28 - 31** en función del complejo y del contra catión utilizado (ver Figuras 3.5.5 y 3.5.6).

A diferencia de lo que sucede con **23** y **24**, para los compuestos **25 - 31**, los valores de $\chi_M T$ descienden rápidamente a medida que disminuye la temperatura para todo el intervalo de medida, llegando a valores muy cercanos a cero a 2 K. Por otra parte, se observa la presencia de máximos en las curvas de χ_M vs T para los sistemas **25 - 31** (Figuras 3.5.5 y 3.5.6). Dado entonces el carácter discreto de las especies aniónicas portadoras de espín y el arreglo tridimensional de éstas y de las consecuentes interacciones magnéticas, es de esperar que los sistemas presenten un ordenamiento antiferromagnético cooperativo con una temperatura de transición T_n levemente por debajo de la temperatura del máximo de susceptibilidad.

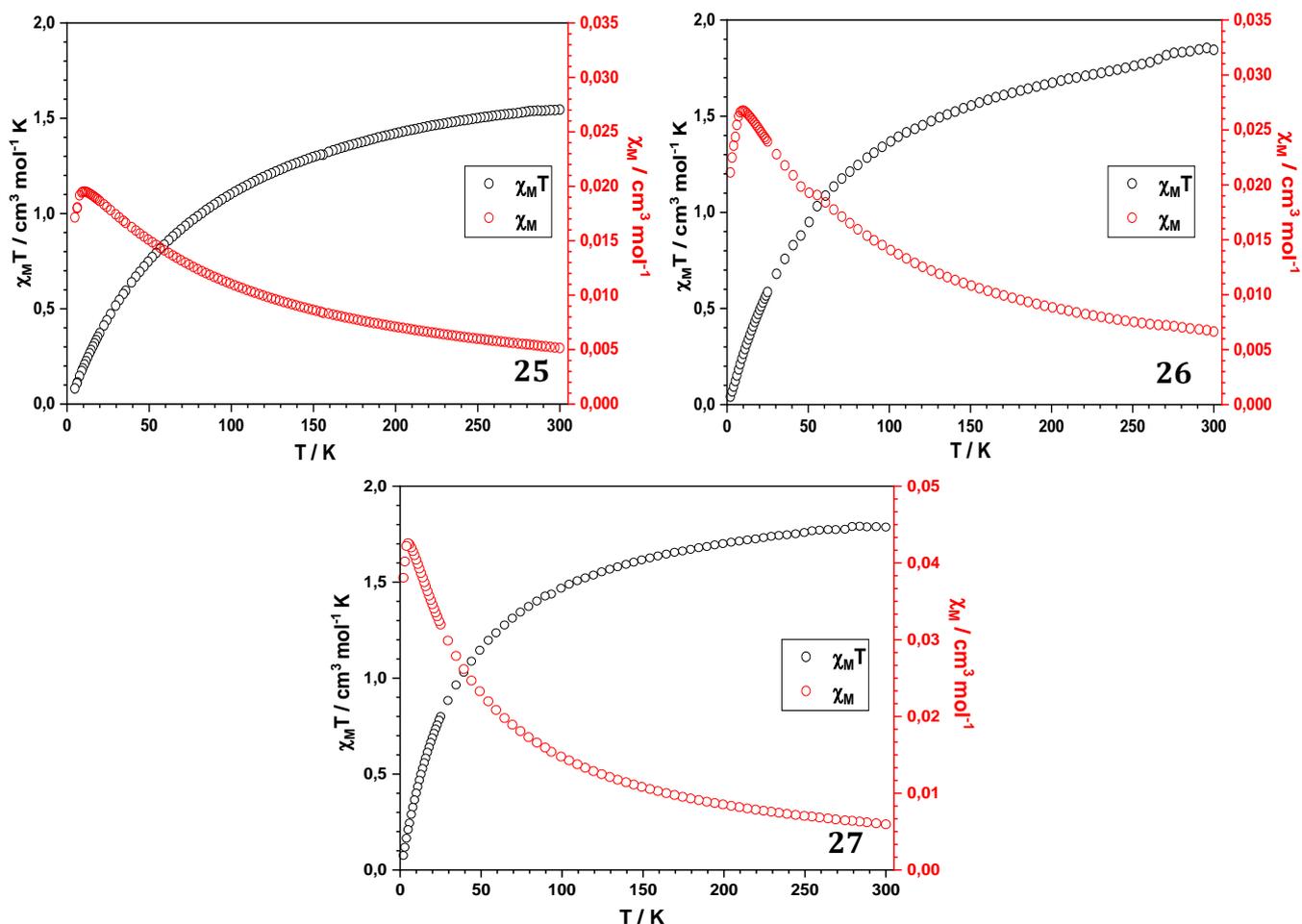


Figura 3.5.5: Variación térmica de χ (rojo) y del producto χT (negro) para los compuestos 25 – 27.

La tendencia general muestra que para cada serie $[\text{TcX}_6]^{2-}$ la temperatura del máximo en χ_M aumenta a medida que disminuye el tamaño del catión (ver tabla 3.5.2). Estas observaciones son consistentes con el hecho de que las interacciones son transmitidas por enlaces de halógeno, por lo tanto cuanto menor sea la distancia $\text{X}\cdots\text{X}$, mayor será la interacción. Por otra parte, para que tengan lugar estas interacciones, transmitidas por vía espacial, debe existir una cierta densidad de espín residente en los ligandos periféricos. Esta puede ser resultado de un mecanismo de deslocalización del espín desde el metal hacia los ligandos. Este mecanismo, de poca relevancia en los metales 3d, puede asumirse en forma general en los elementos más pesados, 4d y 5d, y fue planteado y verificado experimentalmente para compuestos de Re^{IV} . Si bien no se han encontrado reportes que amparen esto en compuestos de Tc^{IV} , medidas de epr han calculado importantes densidades de espín en los ligandos en especies $[\text{TcNCl}_4]^-$.^[56]

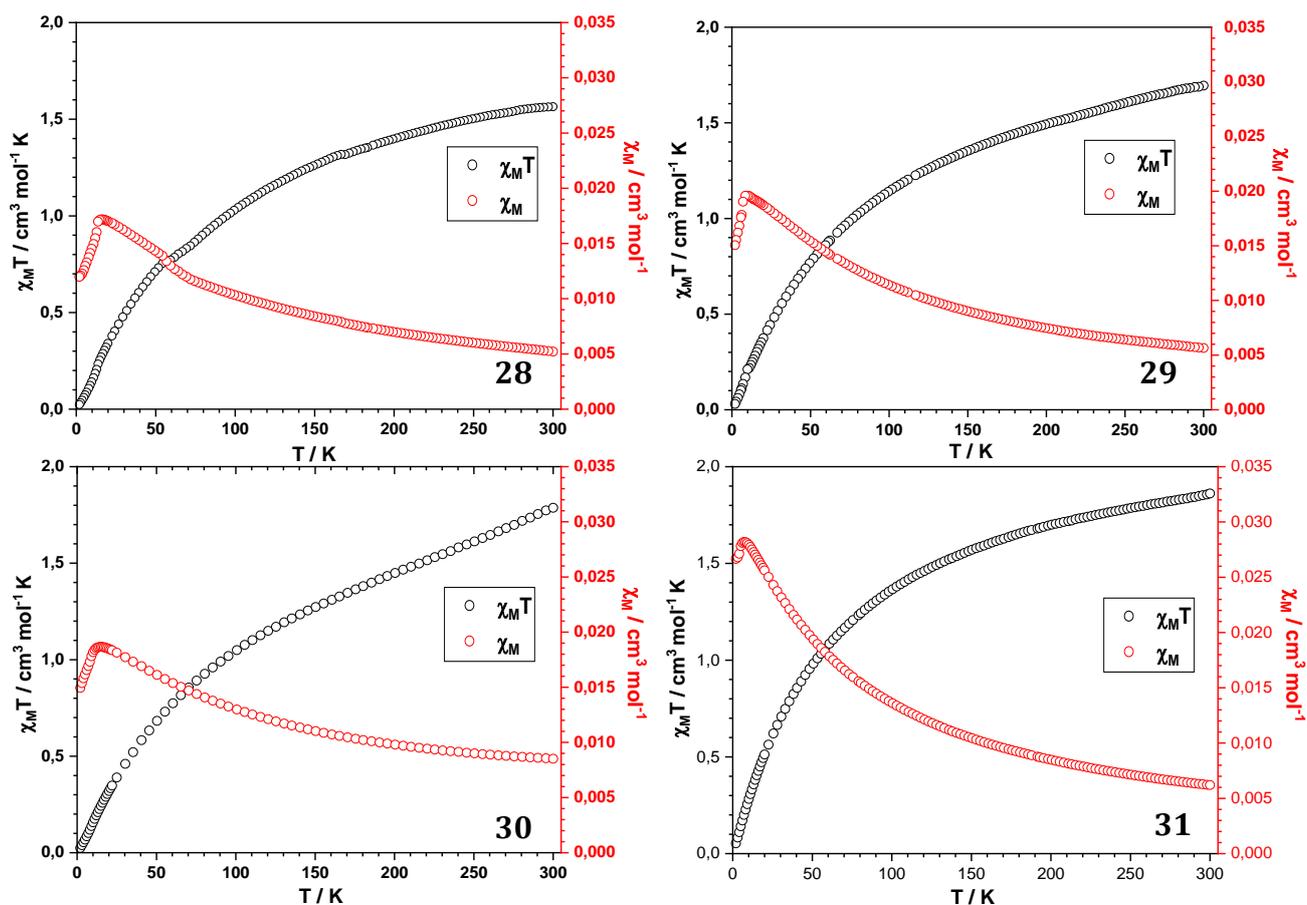


Figura 3.5.6: Variación térmica de χ (rojo) y del producto χT (negro) para los compuestos 28 – 31.

Tabla 3.5.2: Resumen temperatura de máximos en χ_M para 25 -31.

	25	26	27	28	29	30	31
Temperatura (K)	10.6	10.0	4.9	16.5	9.9	9.0	7.1

Por otra parte, existen diferencias importantes entre los sistemas derivados de cloro y los derivados de bromo. Mientras que los primeros presentan máximos en χ_M en el rango 4.9 - 10.6 K, los derivados de bromo lo presentan en el rango 7.1 - 16.5 K (ver tabla 3.5.2). Si bien la distancia es un importante parámetro que afecta la interacción $X \cdots X$, la naturaleza del halógeno también aparece como un factor a considerar. Los ligandos que tienen más capacidad de deslocalizar espín, presentarán interacciones más intensas. En este caso, al bajar en el grupo de los halógenos, observamos un aumento en las temperaturas de los máximos en 25 – 31. En este sentido, debido al tamaño pequeño y poca difusividad de los orbitales del flúor, en 23 y 24 las interacciones intermoleculares son más débiles y estos sistemas no presentan máximo en sus curvas de χ_M vs T (Figura 3.5.3). De los compuestos

medidos, las únicas estructuras que se han determinado y que presentan el mismo catión son las correspondientes a $(\text{NH}_4)_2\text{TcCl}_6$ y $(\text{NH}_4)_2\text{TcBr}_6$, isoestructurales, en las cuales se verifica la tendencia general.

Los pocos ejemplos de estudios magnéticos sistemáticos de sales alcalinas de hexahalocomplejos de renio remiten solo a los $[\text{Re}_6]^{2-}$,^[24] por lo cual no se puede realizar una comparación detallada con los compuestos de tecnecio aquí presentados. A efectos de una comparación particular, se ha reportado un valor de $T_n = 15$ K para K_2ReBr_6 .^[25b] Este valor es mayor al observado para el máximo en χ_M del compuesto análogo de Tc. Dicha observación se encuentra dentro de lo esperado dada la mayor difusividad de los orbitales del centro metálico en los compuestos de renio respecto a los de tecnecio.

Cuando se estudió la variación de la magnetización ($M =$ magnetización por átomo de Tc^{IV}) de los compuestos en función del campo magnético aplicado ($H =$ campo magnético dc aplicado), se observa un comportamiento particular en los derivados de flúor que merece ser comentado. Como se puede ver en la Figura 3.5.7, trabajando a una temperatura constante de 2.0 K, a medida que aumenta H , la magnetización aumenta linealmente a campos bajos hasta alcanzar, tanto en **23** como **24**, un punto de inflexión. El campo correspondiente al punto de inflexión se puede interpretar como un campo crítico H_c , a partir del cual se supera el efecto de las interacciones antiferromagnéticas entre los iones metálicos de los compuestos, provocando un cambio en la orientación de los espines, que se traduce en un cambio de concavidad de la curva M vs H/T . Además, **24** presenta no sólo un punto de inflexión, sino que, una vez se alcanza el campo máximo y

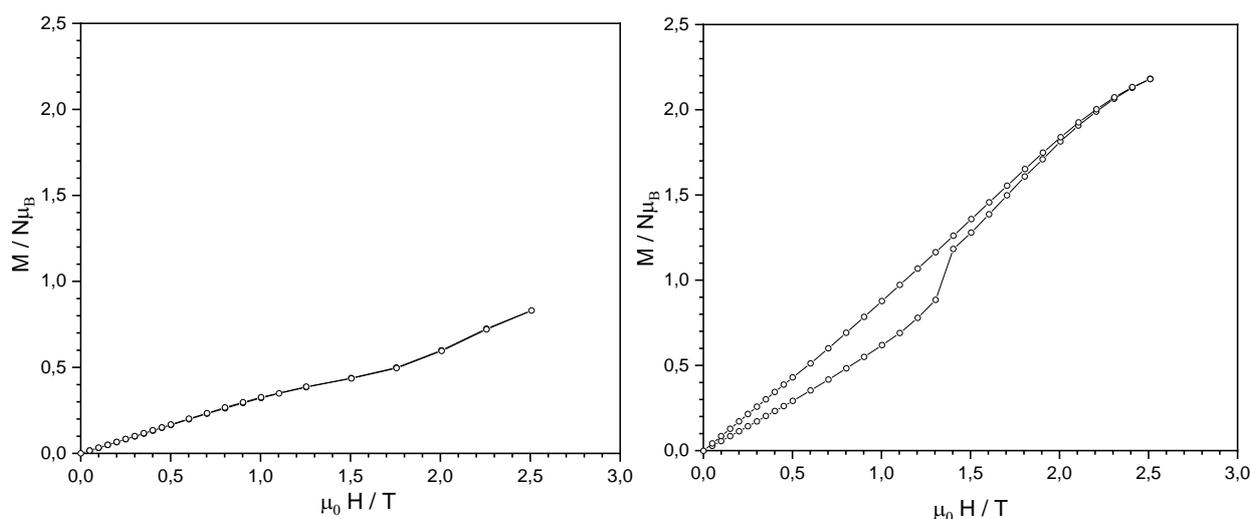


Figura 3.5.7: Variación de la magnetización en función del campo magnético dc aplicado para **23** (izquierda) y **24** (derecha) a $T = 2$ K.

este se vuelve a disminuir, la magnetización toma valores mayores a los obtenidos inicialmente. Esto da cuenta de la presencia de un fenómeno de histéresis (Figura 3.5.7). Este comportamiento es habitualmente observado en sistemas que presentan fenómenos de metamagnetismo. [28-29]

Si bien para ambos compuestos se ha observado un campo crítico de aproximadamente 3.0 T (3.2 T para **23** y de 2.7 para **24**). Este fenómeno concuerda con el hecho de que se observan interacciones intermoleculares más importantes en **23** que en **24** a consecuencia del tamaño del catión. Asimismo, los valores de magnetización alcanzados para cada campo son, en valor absoluto, menores para **23** que para **24**.

Cabe comentar que el estudio de la variación de la magnetización en función del campo dc aplicado fue realizado también para los sistemas **25** – **31**, no observándose en estos casos puntos de inflexión ni fenómenos de histéresis magnética.

Dados los resultados obtenidos a través del análisis de las propiedades magnéticas en presencia de un campo dc para **23** y **24**, se realizaron medidas ac de la susceptibilidad magnética de los sistemas en el rango de temperaturas de 1.9 a 5.0 K a diferentes frecuencias, en presencia de un campo continuo. Como se puede ver en la Figura 3.5.8, tanto **23** como **24** presentan señales ac (χ''_M) fuera de fase incipientes a muy bajas temperaturas, las cuales dependen de la frecuencia. Esta dependencia con la frecuencia indica relajación lenta de la magnetización, fenómeno típico de sistemas como SIMs y SMMs tal como el que se describe en el capítulo anterior para los sistemas $(PPh_4)_2[TcX_6]$.

La coexistencia de un fenómeno de metamagnetismo con histéresis magnética y relajación lenta de la magnetización es un fenómeno poco común. Dentro de los escasos ejemplos encontrados que presentan este comportamiento se debe mencionar el reportado recientemente por James Louis-Jean et al., para un sistema análogo basado en Re^{IV} , específicamente, la sal $(NH_4)_2[ReF_6]$,^[26] la cual cristaliza en el mismo grupo espacial que **23** y **24** y presenta un sistema de interacciones intermoleculares extendido en tres dimensiones. Cabe aquí aclarar que la sal análoga de Tc^{IV} , cuya estructura ha sido ya reportada, fue preparada pero no fue posible realizar la medida de sus propiedades magnéticas por problemas de estabilidad de la muestra. Se ha reportado también un compuesto de Co^{II} extendido en dos dimensiones, metamagnético, en el cual la fase antiferromagnética no anula la relajación lenta.^[60]

Como se puede ver en la Figura 3.5.8, no es posible observar los máximos en χ''_M en el rango de temperaturas de trabajo para **23** y **24**, ya que, según los resultados obtenidos, estos se observarían sólo a menores temperaturas o a mayores frecuencias que las disponibles en nuestros equipos. De esta manera, resulta difícil cuantificar los parámetros magnéticos tales como barrera de energía anisotrópica y el factor preexponencial τ_0 para **23** y **24** a través de la expresión de Arrhenius.

Por último, una observación cualitativa interesante surge de la representación de las curvas de χ''_M en función de la frecuencia en presencia de un campo dc de 0.25 T (2500 G); Figura 3.5.8. Aquí se puede ver una vez más la influencia del tamaño del catión alcalino en las propiedades magnéticas del sistema.

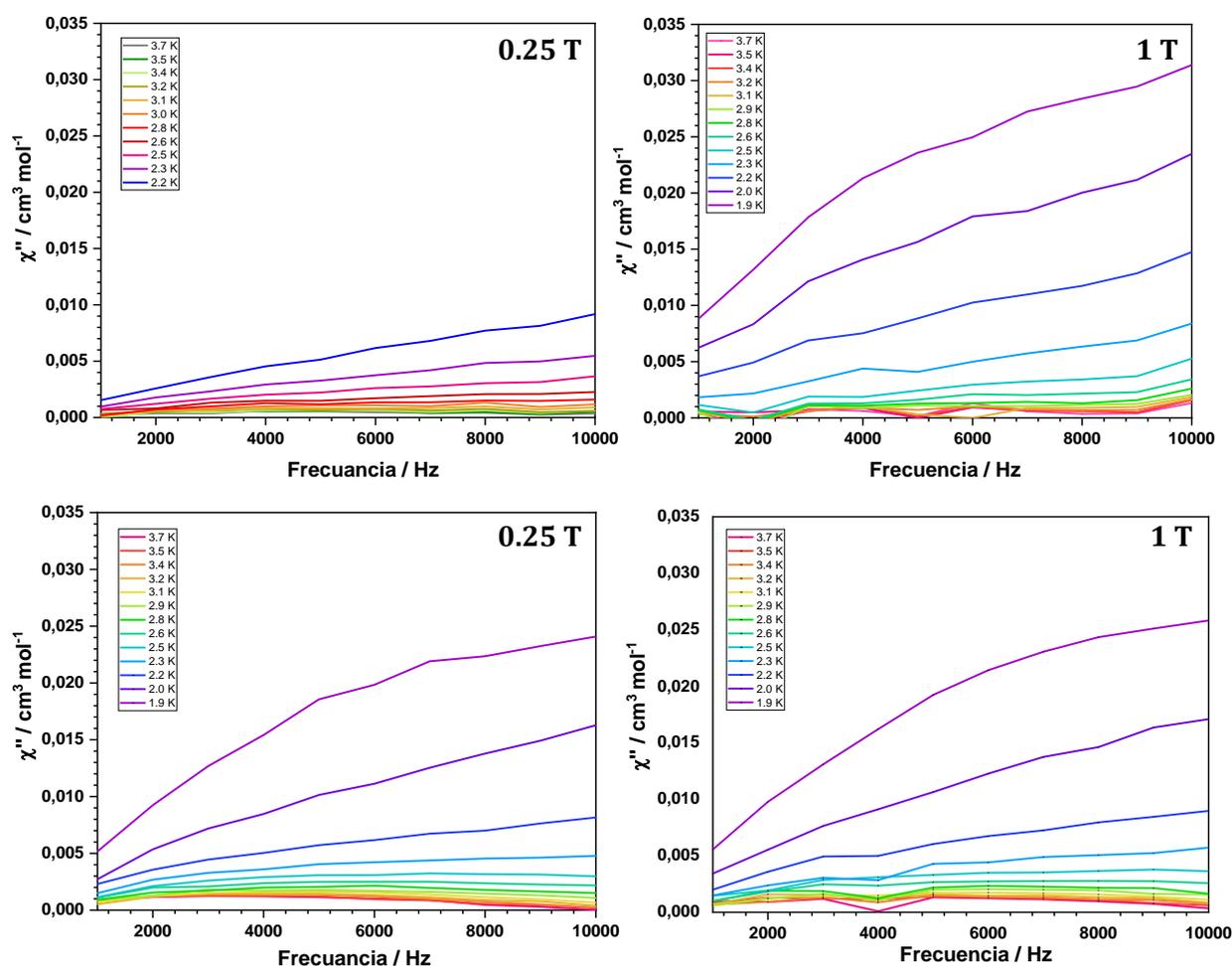


Figura 3.5.8: Variación de χ''_M en función de la frecuencia del campo ac aplicado para los compuestos **23** (arriba) y **24** (abajo).

3.5.5 Conclusiones y perspectivas

En resumen, se reporta aquí la estructura cristalina de los compuestos $(\text{NH}_4)_2[\text{TcCl}_6]$ y $(\text{NH}_4)_2[\text{TcBr}_6]$ en conjunto con un estudio completo de las propiedades magnéticas de la familia de sales alcalinas y de amonio de los hexahalo-complejos de Tc^{IV} derivados de flúor (**23** y **24**), cloro (**25** – **27**) y bromo (**28** – **31**). **25** y **28** cristalizan en el grupo espacial cúbico $F_{m\bar{3}m}$ y sus estructuras, así como las previamente reportadas para las sales del complejo $[\text{TcF}_6]^{2-}$, presentan interacciones intermoleculares $\text{X}\cdots\text{X}$.

El estudio de las propiedades magnéticas revela la dependencia de las propiedades magnéticas de los compuestos respecto al tamaño del catión utilizado. En términos generales, se observa que, a menor tamaño del catión involucrado, mayor es el efecto de las interacciones intermoleculares sobre los valores observados para el producto $\chi_{\text{M}}T$. En los compuestos **25** – **31** los valores de $\chi_{\text{M}}T$ descienden rápidamente a medida que disminuye la temperatura, llegando a valores muy cercanos a cero a 2 K, y presentan máximos en χ_{M} . Esto da cuenta de importantes interacciones antiferromagnéticas transmitidas a través de contactos $\text{X}\cdots\text{X}$. La temperatura a la que se observa el máximo en χ_{M} depende del anión halogenuro utilizado como ligando para coordinar al Tc^{IV} . Así, mientras que para las especies de $[\text{TcF}_6]^{2-}$ no se observan máximos en χ_{M} a la temperatura de trabajo, para las especies de $[\text{TcCl}_6]^{2-}$ se observan máximos en el rango 4.9 - 10.6 K, y los derivados de bromo lo presentan en el rango 7.1 – 16.5 K.

Además, las medidas realizadas sobre los compuestos **23** y **24** revelaron existencia de un fenómeno de metamagnetismo, que coexiste con un fenómeno de relajación lenta de la magnetización, lo cual es inusual sistemas con interacciones intermoleculares extendidas tridimensionalmente.

Por último, es importante remarcar que el trabajo reportado en este capítulo, en conjunto con el desarrollado en los capítulos IV y VI, constituyen el primer estudio magnético sistemático realizado sobre especies de Tc^{IV} .

3.5.6 Parte experimental

Materiales y métodos

Todas las manipulaciones se llevaron a cabo en condiciones aeróbicas, utilizando materiales de calidad de reactivo, tal como se reciben por parte del proveedor.

Síntesis

K₂[TcF₆] (23): Para la síntesis de **23** se siguió el procedimiento reportado en la literatura por Balasekaran et al.,^[57] esto es, se disolvió NH₄[TcO₄] (36 mg, 0.2 mmol) en HF al 40% (10.0 mL). Sobre esta solución se agregó Na₂S₂O₄ (0.4 mmol, 69.6 mg) disuelto en agua (0.2 mL). Inmediatamente después del agregado de esta solución se forma un residuo de color marrón. La mezcla se calentó a reflujo durante 2 h. Se filtró el precipitado marrón y se agregó la sal KF (1.0 mmol, 58 mg) disuelto en HF 40% (1 mL). Mediante evaporación lenta del disolvente se obtuvieron cristales blancos de **23**, los cuales fueron lavados varias veces con sucesivos lavados de 0.5 mL de agua fría. Rendimiento: 50%. Análisis de contenido de ⁹⁹Tc para K₂F₆Tc: 33.8 %; Experimental 33.6 %.

Rb₂[TcF₆] (24): Para la síntesis de **24** se siguió un procedimiento análogo al descrito para **23** sustituyendo KF por RbF. Rendimiento: 55%. Análisis de contenido de ⁹⁹Tc para Rb₂F₆Tc: 25.6 %; Experimental 25.7 %.

(NH₄)₂[TcCl₆] (25): Para la síntesis de **25** se disolvió NH₄[TcO₄] (36 mg, 0.2 mmol) en HCl 37% (10 mL). Se agregó NH₄Cl (53.5 mg, 1.0 mmol) disuelto en 1 mL de HCl 1M. La mezcla de reacción se calentó a 90 °C durante 3 h. La mezcla de reacción se dejó enfriar e inmediatamente se formó sólido microcristalino de color amarillo. Por evaporación lenta del disolvente de una alícuota de la solución madre se obtuvieron cristales adecuados para difracción de rayos - X. Rendimiento: 60%. Análisis de contenido de ⁹⁹Tc para H₈N₂Cl₆Tc: 28.3 %; Experimental 28.0 %.

Rb₂[TcCl₆] (26): Para la síntesis de **26** se disolvió **26** (35.0 mg, 0.1 mmol) en la cantidad mínima de HCl 1M. Se agregó RbCl (25 mg, 0.2 mmol). Inmediatamente se formó un precipitado de color amarillo que se filtró y se lavó sucesivamente con alícuotas de 1 mL de HCl 1M. El compuesto fue recristalizado mediante evaporación lenta de una solución de HCl 1M. No se obtuvieron cristales adecuados para difracción de rayos - X de

monocristal. Rendimiento: 80%. Análisis de contenido de ^{99}Tc para $\text{Rb}_2\text{Cl}_6\text{Tc}$: 20.4 %; Experimental 20.3 %.

$\text{Cs}_2[\text{TcCl}_6]$ (27): Para la síntesis de **27** se siguió un procedimiento análogo al descrito para **27** sustituyendo RbCl por CsCl . No se obtuvieron cristales adecuados para difracción de rayos - X de monocristal. Rendimiento: 80%. Análisis de contenido de ^{99}Tc para $\text{Cs}_2\text{Cl}_6\text{Tc}$: 17.0 %; Experimental 16.7 %.

$(\text{NH}_4)_2[\text{TcBr}_6]$ (28): Para la síntesis de **28** se siguió un procedimiento análogo al descrito para **26** sustituyendo HCl por HBr y NH_4Cl por NH_4Br . Rendimiento: 80%. Análisis de contenido de ^{99}Tc para $\text{H}_8\text{N}_2\text{Br}_6\text{Tc}$: 16.0 %; Experimental 15.8 %.

$\text{K}_2[\text{TcBr}_6]$ (29): Para la síntesis de **29** se siguió un procedimiento análogo al descrito para **29** sustituyendo NH_4Br por KBr . Rendimiento: 70%. Análisis de contenido de ^{99}Tc para $\text{K}_2\text{Br}_6\text{Tc}$: 15.0 %; Experimental 14.7 %.

$\text{Rb}_2[\text{TcBr}_6]$ (30): Para la síntesis de **30** se siguió un procedimiento análogo al descrito para **27** sustituyendo RbCl por RbBr y HCl por HBr . No se obtuvieron cristales adecuados para difracción de rayos - X. Rendimiento: 80%. Análisis de contenido de ^{99}Tc para $\text{Rb}_2\text{Br}_6\text{Tc}$: 13.1 %; Experimental 12.8 %.

$\text{Cs}_2[\text{TcBr}_6]$ (31): Para la síntesis de **31** se siguió un procedimiento análogo al descrito para **31** sustituyendo RBr por CsBr . No se obtuvieron cristales adecuados para difracción de rayos - X. Rendimiento: 80%. Análisis de contenido de ^{99}Tc para $\text{Cs}_2\text{Br}_6\text{Tc}$: 11.6 %; Experimental 11.5 %.

Determinación de la estructura cristalina

Los datos de difracción de rayos - X de monocristal para los compuestos **26** y **28** fueron tomados en un difractómetro STOE IPDS 2T con radiación de $\text{Mo-K}\alpha$ monocromada por grafito ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Las medidas fueron realizadas a 153 (**26**) y 293 K (**28**). Las estructuras fueron resueltas por métodos directos utilizando ShelxS. Los modelos fueron refinados con SHELXL-2017 en ShelXle. En los dos casos se aplicaron correcciones de absorción. Los métodos utilizados se encuentran listados en la Tabla 3.5.1 junto con el resumen de los resultados de refinamiento. Los gráficos de estructura molecular y supramolecular fueron realizados utilizando Diamond 4.0.

Medidas magnetométricas

La medida de las propiedades magnéticas de muestras policristalinas de **23 – 32** fueron llevadas a cabo en un magnetómetro SQUID Quantum Design. Las medidas de susceptibilidad magnética se realizaron en el rango de 1.9 – 300 K bajo un campo continuo (dc) de 5000 G ($T > 20$ K) y 250 G ($1.9 \leq T \leq 20$ K). Las curvas de magnetización fueron medidas en el rango de temperaturas de 2.0 a 10 K. Las medidas de campo alterno (ac) se llevaron a cabo en un rango de 100 a 10000Hz, con aplicación de campo externo de 2500G y 10000G, en un rango de temperaturas de 1.9 a 5 K. Asimismo, se aplicaron correcciones para las contribuciones diamagnéticas provenientes tanto de los soportes de las muestras (cápsulas de 5,0 mg cada una) como de los átomos que las constituyen. Los ajustes de las curvas $\chi_M T$ vs T de fueron realizados con PHI.^[55]

Capítulo VI

*Estudio estructural y magnético de sistemas
basados en Re^{VI} y Tc^{VI}*

3.6.1 Introducción

La computación cuántica se presenta como uno de los pilares de la futura revolución tecnológica, cuya unidad de trabajo, y un aspecto fundamental a desarrollar en investigación en química, son los bits cuánticos, o qubits. Se trata de un sistema de dos estados mecano-cuánticos capaces de colocarse en un estado de superposición coherente. Ejemplos físicos de qubits pueden encontrarse en circuitos superconductores o se pueden basar en fotones, espines, etc.^[32-35,61-63] Entre ellos, los espines tanto electrónicos como nucleares resultan de particular interés debido a que la superposición de estados de espín puede ser detectada por métodos accesibles.^[35]

En este contexto, los sistemas de espín electrónico más estudiados son los pares de vacancia de nitrógeno en diamante o defectos en silicio.^[64-66]

Por otra parte, las moléculas magnéticas pueden jugar un rol importante teniendo en cuenta el amplio rango de propiedades físicas que exhiben, así como por su naturaleza cuántica intrínseca. En principio, la biestabilidad magnética debida a la anisotropía y altos valores de espín de los imanes moleculares (SMMs) puede tener tanto aplicaciones estáticas, en almacenamiento de información en memorias de alta densidad por ejemplo, como dinámicas, exploradas en la computación cuántica.^[67-70]

Como se comenta en la introducción general, los primeros SMMs estudiados fueron compuestos polinucleares de manganeso y hierro. En una etapa posterior se comenzaron a estudiar compuestos de iones lantánidos mono y heterometálicos. En los últimos años, se ha prestado mayor atención a los compuestos mononucleares, también basados en 3d o lantánidos. En cualquier caso, siempre se han buscado sistemas con altos valores de espín y anisotropía magnética.

En los sistemas que presentan comportamiento de SMM, se observa un fenómeno de relajación lenta de la magnetización debida, justamente, a su alta anisotropía. Específicamente, lo que ocurre es que la reorientación del espín se ve impedida por la presencia de una barrera de energía que separa estados con orientaciones de espín, M_s , opuestas a lo largo del eje de anisotropía axial. Dicha barrera de energía es estimable a través de la expresión $|D|S^2$ para sistemas con valores de S enteros [$|D|(S^2 - 1/4)$ para S no entero], lo cual justifica la búsqueda de altos valores de espín y anisotropía. Inicialmente se consideró que era necesaria la condición $D < 0$ para que se observara

relajación lenta de la magnetización. Sin embargo, se ha visto este fenómeno en compuestos que no cumplen con dicha condición, por ejemplo, en complejos de Co^{II} con $D > 0$.^[71-75]

Por otra parte, no solo la búsqueda de espín elevado ha sido una guía de trabajo, también se han investigado sistemas, como aquellos que presentan $S = 1/2$, para los que no es posible definir el parámetro D . De hecho, en los últimos años se han reportados algunos compuestos mononucleares de $S = 1/2$ que presentan relajación lenta. Ejemplos de este tipo son compuestos de V^{IV} , Cu^{II} y Co^{II} (de espín bajo) que presentan entornos de coordinación octaédricos y de pirámide de base cuadrada.^[76-85]

Los mecanismos de relajación de estas especies, así como los tiempos vinculados a sus dinámicas de relajación son cuidadosamente estudiados por técnicas de EPR pulsado, medidas de susceptibilidad ac y cálculos teóricos.

Por otra parte, se sabe que los sistemas con $S = 1/2$ tienen un tiempo de memoria de fase (T_m) relativamente largo debido a la ausencia de niveles de espín excitados que se puedan poblar térmicamente y favorecer la relajación magnética. En estos sistemas la decoherencia se da fundamentalmente por vía de la interacción del espín electrónico con los espines nucleares. Esto queda en evidencia en compuestos de V^{IV} y Cu^{II} con ligandos sin espín nuclear,^[78,79] o trabajando en muestras disueltas en disolventes sin espín nuclear como CS_2 en los que se observan T_m cercanos a un milisegundo a baja temperatura, o microsegundos a temperatura ambiente.^[80] Estos resultados demuestran la potencialidad de los sistemas moleculares de espín como bits cuánticos, con rendimientos similares a los mostrados por otros potenciales q-bits en estudio. No obstante, queda mucho por entender en lo referente a los caminos de relajación de estos sistemas, para lo cual es importante estudiar nuevos compuestos con $S = 1/2$ que presenten relajación lenta de la magnetización.

Hasta el momento, los principales estudios realizados con sistemas $S = 1/2$ comprenden compuestos de iones 3d. Son escasos los ejemplos de estudios que involucran iones 4d y 5d.^[86,87] En este contexto, el presente trabajo se propone contribuir al estudio de este tipo de sistemas. Para ello se han seleccionado los previamente reportados nitrato complejos de Re^{VI} y Tc^{VI} .^[88-90] Aquí, los centros metálicos presentan entornos de coordinación de pirámide de base cuadrada, $[\text{MNX}_4]^-$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) y un estado fundamental $S = 1/2$, lo cual les

confiere similitud en geometría y estado de espín con los oxovanadilos antes mencionados. Se debe mencionar que no se han encontrado reportes con medidas de susceptibilidad magnética dc o ac a bajas temperaturas para estos compuestos, ni para ningún otro conteniendo Re^{VI} o Tc^{VI} . Así, este trabajo se propuso llevar adelante los primeros estudios de propiedades magnéticas a bajas temperaturas en los compuestos $[\text{MNX}_4]$, y por otra parte verificar si estos sistemas $4d^1$ y $5d^1$ presentan relajación lenta de la magnetización, como se ha reportado para compuestos similares de metales $3d$.

De esta manera, se presenta aquí el estudio estructural y magnético de los compuestos $(\text{NBu}_4)[\text{ReNCl}_4]$ (**32**), $(\text{NBu}_4)[\text{ReNBr}_4(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**33**), $(\text{NBu}_4)[\text{TcNCl}_4]$ (**34**), $(\text{NBu}_4)[\text{TcNBr}_4]$ (**35**). Se han determinado las estructuras cristalinas de **32**, **33** y **35**, y se han estudiado las propiedades magnéticas de los cuatro compuestos, observándose un fenómeno de relajación lenta de la magnetización para **32**. Cabe comentar que, si bien ya se ha reportado una estructura de **32**, esta presenta importantes desórdenes estructurales, siendo especialmente significativos aquellos que involucran al anión complejo de renio. Es por ello que se trabajó para obtener una nueva estructura del compuesto, sobre la que puedan analizarse comparativamente ángulos y distancias de enlace, y sobre todo que pueda ser utilizada como base para futuros cálculos teóricos.

Por último, se debe comentar que no se reporta aquí la estructura cristalina de **34** debido a que no se obtuvieron cristales adecuados para difracción de rayos - X de monocristal.

3.4.2 Estructura cristalina

32, **33** y **35** cristalizan en un sistema tetragonal. Mientras que **32** y **35** presentan un grupo espacial $P4/n$, **33** presenta un grupo $I4/m$ (Tabla 3.4.1). Las estructuras cristalinas de los compuestos están constituidas por los complejos aniónicos $[\text{ReNCl}_4]^-$ (**32**), $[\text{ReNBr}_4(\text{H}_2\text{O})]^-$ (**33**) y $[\text{TcNBr}_4]^-$ (**35**) (Figura 3.6.1) junto a una molécula del catión tetrabutilamonio que actúa como contraion. **33** presenta además dos moléculas de acetonitrilo de cristalización. Su presencia, junto con las diferencias en el entorno de coordinación del ion metálico en **33**, que se detallan a continuación, explican el hecho de que este compuesto presente un grupo espacial de cristalización diferente al de **32** y **35**. En todos los casos la estructura se mantiene unida por fuerzas electrostáticas, interacciones $\text{X}\cdots\text{H}-\text{C}$ y fuerzas débiles de Van der Waals.

Para los tres compuestos, la unidad mínima asimétrica está constituida por un fragmento que corresponde a un cuarto del anión complejo y un cuarto de la molécula del catión tetrabutilamonio. **33** además presenta un fragmento de una molécula de acetonitrilo en su unidad mínima asimétrica.

En **32** y **35**, los iones metálicos se encuentran coordinados por cuatro iones halogenuros en un plano ecuatorial y un grupo N^{3-} axial, formando una geometría de coordinación de pirámide de base cuadrada. Las distancias de enlace Re-N y Tc-N son de 1.631 (**32**) y 1.577 Å (**35**), similares a las previamente reportadas para este tipo de enlace triple presente en complejos de renio(VI) y tecnecio(VI).^[88-90]

Tabla 3.6.1: Resumen de los parámetros estructurales y cristalográficos de **32** y **35**.

	32	33	35
Formula	C ₁₆ H ₃₆ N ₂ Cl ₄ Re	C ₂₀ H ₄₄ N ₄ OBr ₄ Re	C ₁₆ H ₃₆ N ₂ Br ₄ Tc
M _r (g mol ⁻¹)	584.5	862.3	675.4
Crystal system	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal
Space group	<i>P4/n</i>	<i>I4/m</i>	<i>P4/n</i>
a (Å)	11.743 (1)	12.191 (1)	12.108 (1)
c (Å)	8.373 (1)	19.894 (2)	8.286 (1)
V (Å ³)	1153.2 (2)	2956.8 (5)	126.2 (3)
Z	2	8	2
D _c (g cm ⁻³)	1.681	3.618	2.453
μ (Mo-Kα) (mm ⁻¹)	5.73	19.05	7.209
F(000)	578	3072	876
T (K)	100	100	100
Goof	1.043	1.059	1.103
R ₁ [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	0.0399	0.0435	0.0313
wR ₂ [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	0.1213	0.1144	0.0587

Por su parte, en **33** el ion Re^{VI} presenta una geometría de coordinación octaédrica distorsionada, donde el plano ecuatorial es ocupado por los aniones bromuro y las posiciones axiales por el grupo N^{3-} y una molécula de agua. La distancia de enlace Re-N en este caso es 1.663 Å, levemente más larga que la observada en **32**, correspondiendo también a un enlace triple Re-N, pero en este caso con una molécula de agua en posición trans.

Las distancias de enlace metal-halógeno (M-X) son de 2.326 (**32**), 2.508 (**33**) y 2.476 Å (**35**) y los ángulos de enlace N-M-X de 102.8 (**32**) 97.7(**33**) y 102.2 ° (**35**), valores comparables a los previamente reportados para otras sales de estos mismos complejos. Como se puede ver a partir de los ángulos N-M-X, los iones halógenos se encuentran desplazados levemente respecto al plano ecuatorial. La distancia Re-O en **33** es de 2.305 Å.

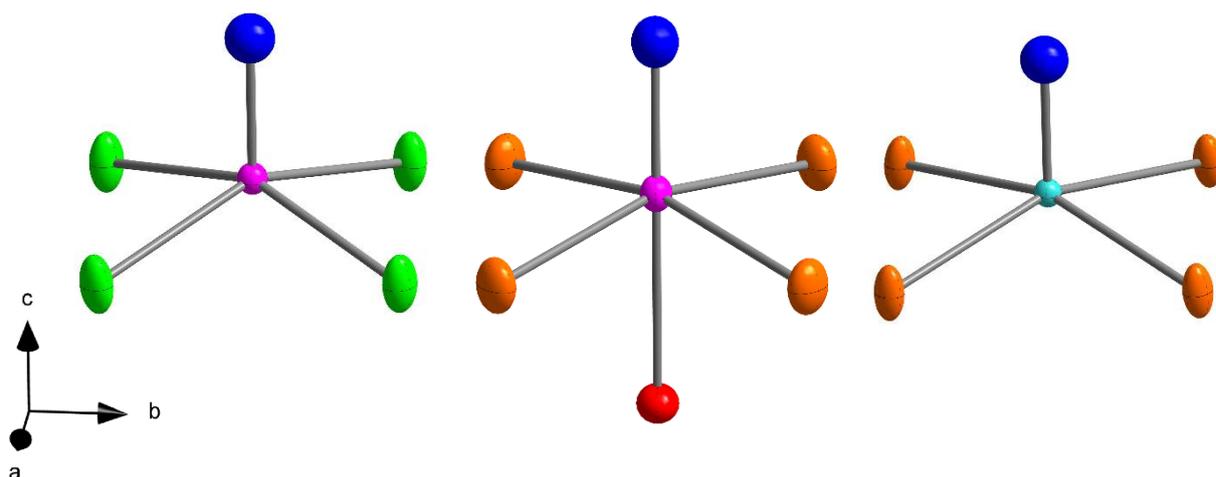


Figura 3.6.1: vista en perspectiva de las especies mononucleares $[\text{ReNCl}_4]^-$ (**32**, izquierda), $[\text{ReNBr}_4]^-$ (**33**, centro) y $[\text{TcNBr}_4]^-$ (**35**, derecha). Código de colores: renio, fucsia; tecnecio, turquesa; cloro, verde; bromo, anaranjado. Los cationes y moléculas de solvente de cristalización han sido omitidos para mayor claridad.

Como sucede en los casos de las especies estudiadas en el capítulo IV, los cationes, en este caso tetrabutilamonio, mantienen a los aniones aislados en el empaquetamiento cristalino. Las distancias $\text{M-X}\cdots\text{X-M}$ más cortas entre moléculas vecinas encontradas son 4.11 (**32**) 4.30 (**33**) 4.31 (**35**), superando así la suma de los radios de Van der Waals de los correspondientes halógenos.

En vista de estos resultados es de esperar que los complejos se comporten como especies magnéticamente aisladas.

3.6.3 Propiedades magnéticas

Las propiedades magnéticas de **32** - **35** fueron estudiadas mediante medidas de susceptibilidad magnética en presencia de un campo magnético dc . Estas medidas fueron llevadas a cabo sobre muestras microcristalinas de los compuestos en rangos de temperatura de 2 a 200 K (**32** - **35**) en presencia de un campo magnético externo de 5000 G.

En la Figura 3.6.2 se representan las propiedades magnéticas de **32** - **35** bajo la forma de χ_{MT} vs T . A la mayor temperatura estudiada (200 K en todos los casos), los valores de χ_{MT} varían entre 0.39 y 0.41 $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$. Estos valores son cercanos a lo esperado para especies con $S = 1/2$, con valores de g cercanos a 2 ($\chi_{MT} \sim 0.375 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$).

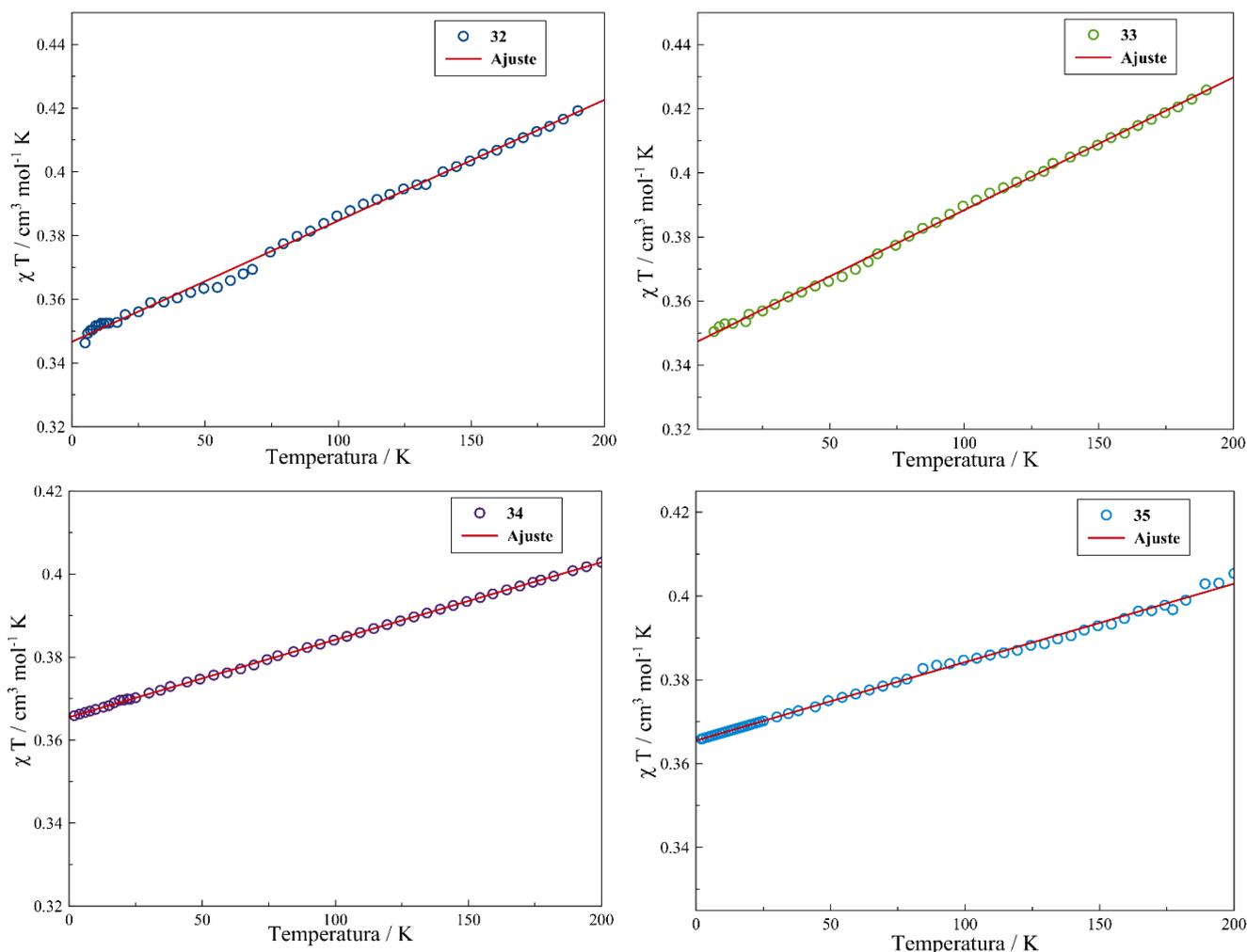


Figura 3.6.2: Dependencia de $\chi_M T$ con respecto a la temperatura para **32** - **35**. Punteado se representan los datos experimentales y el ajuste como línea continua en rojo.

A medida que desciende la temperatura, los valores de $\chi_M T$ para **32** - **35** descienden en línea recta hasta la temperatura de 2 K alcanzando valores entre 0,35 y 0,37 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$.

A continuación, se expondrá brevemente una justificación del modelo que se usará para la interpretación de los datos magnéticos. El triple enlace $M \equiv N$ ($M = \text{Re}, \text{Tc}$) introduce una importante axialidad en el entorno de coordinación que lleva al orden de energía de orbitales que se puede ver en la Figura 3.6.3, y como resultado el orbital magnético que contiene al electrón $5d^1$ es d_{xy} . El campo de ligandos genera una simetría C_{4V} que transforma el término fundamental 2D en el ion libre en un estado fundamental 2B_2 en el ion complejo. Este término es un singlete orbital, que en ausencia de mezcla con estados excitados orbitalmente degenerados llevaría a un comportamiento tipo Curie, con valores

de g cercanos a 2. Los sistemas de estudio son iones $4d^1$ y $5d^1$, segunda y tercera serie de transición, los cuales poseen constantes de acoplamiento espín-órbita elevadas ($\zeta = 1700 \text{ cm}^{-1}$ y $\zeta = 4200 \text{ cm}^{-1}$ para Tc^{VI} y Re^{VI} respectivamente).^[88b] Se podría esperar entonces que se produzca mezcla del estado fundamental con el estado excitado E orbitalmente degenerado, que lleve a comportamientos no lineales de la curva $\chi_{\text{M}}T$ (por lo menos a baja temperatura) y valores de g diferentes de 2. A pesar de ello, los estudios de EPR realizados hasta el momento muestran una anisotropía baja,

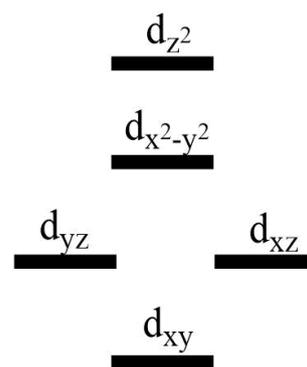


Figura 3.6.3: orden de energía de los orbitales d en **32 – 35**.

que lleva a valores de g cercanos a dos y, en términos generales, poca diferencia entre g_{\perp} y g_{\parallel} . Probablemente, el fuerte enlace triple $\text{M}\equiv\text{N}$ provoca una separación en energía importante entre el estado fundamental ${}^2\text{B}_2$ y el excitado E orbitalmente degenerado, lo cual reduce la posibilidad de interacción entre ambos, resultando que el estado fundamental no adquiere un considerable momento orbital del estado excitado.^[88-91]

En base a lo anterior, los valores de $\chi_{\text{M}}T$ observados para los compuestos **32 – 35** serían consecuencia de un comportamiento tipo Curie en todo el intervalo de temperatura analizado acompañado de un efecto de paramagnetismo independiente de la temperatura (*TIP* por sus siglas en inglés). Dicho efecto es responsable de la pendiente observada en cada una de las curvas.^[92]

Así, los datos experimentales fueron ajustados mediante la ecuación 3.6.1. Las curvas obtenidas se representan en la Figura 3.6.2 y los parámetros magnéticos obtenidos se resumen en la Tabla 3.6.2.

$$\chi_{\text{M}}T = (N\beta^2/4k)g^2 + (TIP)T \quad 3.6.1$$

De esta manera, los valores de g determinados para cada compuesto son cercanos a 2 tal como se esperaba. Asimismo, los valores obtenidos para los compuestos de tecnecio son más cercanos a 2 que los determinados para los análogos de renio. Esto es a su vez esperable teniendo en cuenta el mayor valor de la constante de acoplamiento espín órbita para Re^{VI} en comparación con Tc^{VI} .

Tabla 3.6.2: Parámetros magnéticos obtenidos para **32** - **35**.

	32	33	34	35
g	1.93	1.95	1.97	1.97
TIP x 10 ⁻⁴ (cm ³ mol ⁻¹)	3.8	4.1	1.9	1.9

Las medidas de susceptibilidad magnética *ac* realizadas sobre muestras de polvo microcristalino de los cuatro compuestos en un rango de temperaturas de 2 a 15 K, con un campo oscilante de 3.5 G a diferentes frecuencias revelaron que ninguno presenta señal fuera de fase (χ''_M) en ausencia de campo dc ($H_{dc} = 0$). En cambio, se observa señal fuera de fase para **32** en presencia de campos H_{dc} de 1000, 2500 y 5000 G. Si bien los demás compuestos, **33** - **35**, presentan una señal fuera de fase insipiente, se trata de una señal muy baja apenas observable a frecuencias altas.

En la Figura 3.6.3 se representa la variación de χ''_M respecto a la frecuencia a diferentes temperaturas en presencias de campos externos *dc* de 2500 y 5000 G para **32**. Como se observa, existe una dependencia de los valores máximos de χ''_M con respecto a la frecuencia. De hecho, en presencia de un campo externo $H_{dc} = 5000$ G se observan máximos en las curvas para todas las frecuencias estudiadas. Además, se puede ver que el máximo de la componente imaginaria de la susceptibilidad se observa en el entorno de los 3.0 K, mientras que con un $H_{dc} = 2500$ G no se observan máximos por debajo de esta frecuencia.

Aplicando el modelo Debye sobre los datos de χ''_M vs χ'_M se pueden extraer los valores de τ y $\ln(\tau)$ para cada campo y temperatura. Del gráfico de $\ln(\tau)$ vs $1/T$ se desprende que esta dependencia es lineal para casi todas las temperaturas del rango de medida, por lo que el mecanismo de relajación podría ajustarse a una ley de Arrhenius en el rango lineal. Esto, en primera instancia, sugiere un mecanismo de relajación espín-red tipo Orbach, el cual implica la absorción de un fonón, seguida por la emisión de otro fonón y la consecuente relajación desde un estado excitado. Este hecho supondría la presencia de una barrera de energía efectiva (U_{eff}). Sin embargo, esta barrera de energía no puede tener origen en el desdoblamiento a campo cero del término fundamental, ya que esto no es posible para un ion $S = 1/2$.

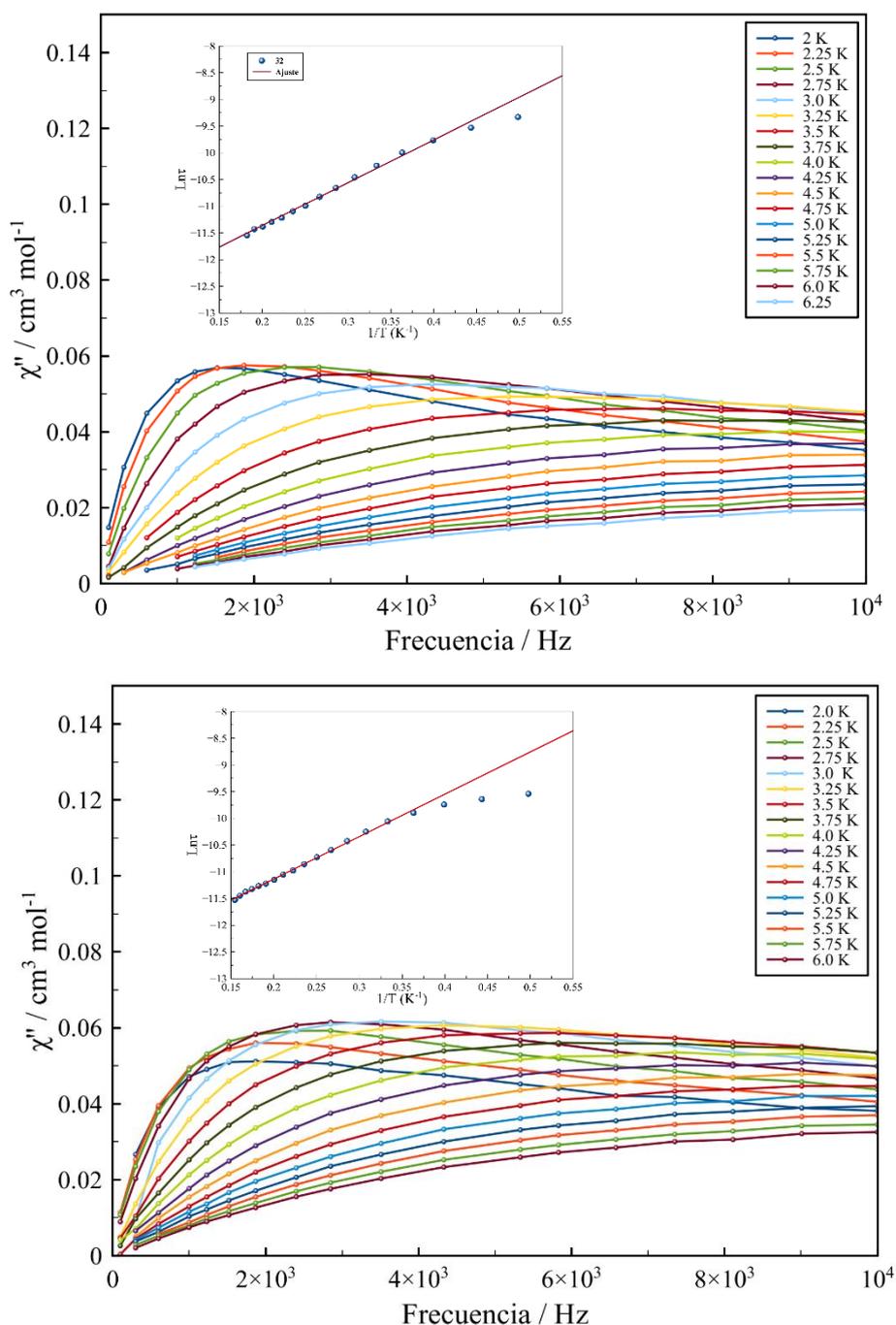


Figura 3.6.2: dependencia de χ_M'' con respecto a la frecuencia del campo ac aplicado a diferentes temperaturas en presencia de campos dc de 2500 (izquierda) y 5000 G (derecha) para **32**. En el recuadro anterior se representan las curvas de $\ln \tau$ vs $1/T$ para cada caso acompaña el ajuste de tipo Arrhenius (línea sólida en rojo) para cada caso.

A pesar de ello se puede ajustar los datos al modelo de Arrhenius, con lo cual se obtienen parámetros de $\tau_0 = 1 \times 10^{-6}$ s y $U_{\text{eff}} = 8.1$ K para 2500 G, y $\tau_0 = 2,9 \times 10^{-7}$ s y $U_{\text{eff}} = 14.3$ K para 5000 G. Estos valores de tiempo de relajación son comparables a los encontrados para SIMs y SMMs basados en renio. No obstante, esta barrera de energía calculada por

Arrhenius presenta valores muy bajos comparados con los que se podrían estimar para los posibles estados excitados.

En base a lo discutido anteriormente, otros mecanismos deben operar en la relajación, por lo cual se propone analizar la presencia de mecanismos directos y Raman. El primero implica el pasaje directamente de un estado $-M_s$ a $+M_s$ por emisión de un fonón, mientras que en el segundo la relajación ocurre a través de un estado virtual y el intercambio de dos fonones. Asimismo, más de uno de estos mecanismos podrían estar ocurriendo en simultáneo. Se analizaron los datos entonces a través de la expresión 3.6.2.

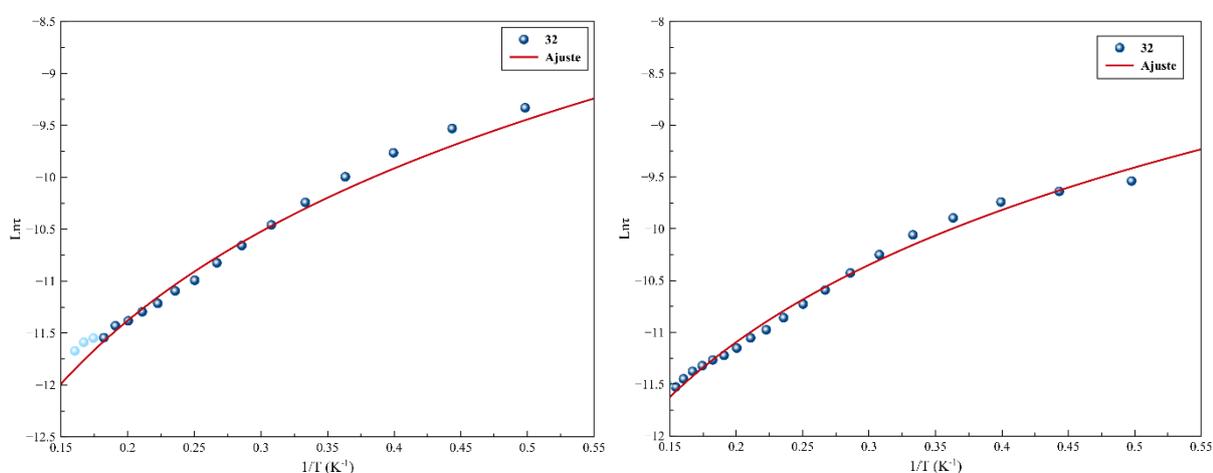


Figura 3.6.3: representación de $\text{Ln}\tau$ vs $1/T$ para **32** a 2500 (izquierda) y 5000 K (derecha) y el mejor ajuste obtenido mediante la expresión 3.6.2 (línea sólida en rojo).

$$\tau^{-1} \approx A_{\text{dir}}T + B T^n \quad 3.6.2$$

Aquí el primer término toma en cuenta la relajación directa y el segundo comprende el mecanismo tipo Raman. A partir del mejor ajuste realizado con este modelo se obtienen los parámetros $A_{\text{dir}} = 187 \text{ cm}^{-1}$; $B = 3190 \text{ cm}^{-1}$ y $n = 3,33$ a 2500 G, y valores similares a 5000 G. Si bien el valor de B obtenido resulta elevado, se han reportado compuestos que presentan estos órdenes de magnitud para dicho parámetro.^[82] Por otra parte el valor esperado para el exponente n para un mecanismo tipo Raman es 9, aunque el valor obtenido en este compuesto coincide con otros antes reportados.^[81] Aún así, como se desprende de las curvas representadas en la Figura 3.6.3, este ajuste no reproduce en forma correcta los puntos experimentales. Un ajuste más adecuado a los puntos solo se logra cuando a los mecanismos de relajación de tipo directo y Raman se les suma el mecanismo tipo Orbach y se consideran exponentes n negativos para el término BT^n .^[81,82,96,97] Esta inversión del exponente n , permanente fenomenológica, se hace necesaria

para ajustar los valores a baja temperatura, comportamiento que se ha visto en otros compuestos de Cu^{II} y V^{IV}.^[96,97]

Más allá de esto, está claro que el sistema no relaja mediante un único mecanismo sino a través de una combinación de mecanismos difícil de modelar sin sobreparametrizar el sistema. Estudios de EPR pulsado y cálculos teóricos de estructura electrónica pueden ser un complemento importante para avanzar en la comprensión del comportamiento magnético de estos sistemas.

3.6.4 Conclusiones y perspectivas

A partir de la reacción de MO₄⁻ (M = Re, Tc) con azida y Cl₂ se pueden obtener los nitrido-compuestos MNCl₄⁻ que luego por reacción con Br⁻ dan lugar a la formación de MNBr₄⁻. Así, se han aislado los cuatro compuestos de fórmula (NBu₄)₂[ReNCl₄] (**32**), (NBu₄)₂[ReNBr₄(H₂O)]·2CH₃CN (**33**), (NBu₄)[TcNCl₄] (**34**), (NBu₄)[TcNBr₄] (**35**). Se han determinado las estructuras cristalinas de **32**, **33** y **35**, y se han estudiado las propiedades magnéticas de los cuatro compuestos en presencia de campos *dc* y *ac*.

Ninguno de los compuestos presenta relajación lenta de la magnetización en ausencia de campo externo H_{dc}. No obstante, **32** presenta relajación inducida por un campo magnético externo. Es así que en este trabajo se reporta un estudio inicial de un nuevo compuesto como potencial q-bit.

Cumpliendo con el objetivo inicial, se ha verificado que un compuesto de coordinación mononuclear conteniendo un ion 5*d*¹, con geometría de coordinación pirámide de base cuadrada, puede mostrar relajación magnética lenta similar a la observada en algunos ejemplos de compuestos estructuralmente relacionados conteniendo iones 3*d*¹. Para una mejor caracterización de las potencialidades de **32** como q-bit, debe estudiarse más rigurosamente los tiempos de relajación y los mecanismos involucrados. En este sentido, se podría obtener más información a partir de estudios de medidas *ac* en función del campo magnético, mediante el cual estudiar la dependencia de los tiempos de relajación con el campo a través del modelo de Brons-van Vleck.^[79-81,84,94,95,97] Por otra parte, para un estudio más detallado de tiempos de relajación se pueden realizar medidas de EPR pulsado. Estos estudios se podrían complementar con cálculos teóricos de estructura electrónica. Algunos de estos estudios posteriores pueden también abarcar los compuestos que no presentan relajación lenta. La posibilidad de realizar estos estudios

permitiría establecer tendencias comparativas relacionadas a la influencia de ligandos y átomos centrales en el comportamiento magnético de sistemas $4d^1$ y $5d^1$ halogenados.

En efecto, los resultados alcanzados son de interés ya que se presenta un nuevo candidato a q-bit. Aun así, quedan por resolver preguntas vinculadas a los mecanismos de relajación de **32**, y a la razón por la cual **33**, **34** y **35** no presentan el mismo comportamiento que **32**.

Dado que **32** y **33** tienen diferente estructura, y si bien se mantiene la simetría C_{4v} generada por el fuerte enlace $Re\equiv N$, la presencia de la molécula de H_2O en trans impide una comparación directa en lo relativo a la influencia de los diferentes haluros sobre el comportamiento magnético de los compuestos.

Además, no fue posible obtener cristales adecuados para difracción de rayos - X de monocristal de **34**, y por tanto no se ha determinado su estructura. De esta manera no es posible realizar una evaluación fundamentada del rol que juega la constante de acoplamiento de espín-órbita en la dinámica de espín de los compuestos. No obstante, hemos comprobado que el compuesto **32**, basado en Re^{VI} , presenta relajación lenta de la magnetización, mientras que, en **34**, basado en Tc^{VI} , con un acoplamiento espín-órbita de menor magnitud, no se observa dicho fenómeno.

Finalmente se debe destacar que, hasta donde llega nuestro conocimiento, este es el primer estudio de susceptibilidad magnética *dc* y *ac* a bajas temperaturas que se ha realizado sobre especies de Tc^{VI} y Re^{VI} .

3.6.5 Parte experimental

Materiales y métodos

Todas las manipulaciones se llevaron a cabo en condiciones aeróbicas, utilizando materiales de calidad de reactivo, tal como se reciben por parte del proveedor. Los compuestos de Re^{VI} (**32** - **33**) y Tc^{VI} (**34** - **35**), fueron preparados mediante los métodos ya descritos en la literatura.^[91]

Los espectros infrarrojos de **32** - **35** fueron medidos en el rango de 4000 a 400 cm^{-1} en un espectrofotómetro PerkinElmer Spectrum 65 FT-IR.

Determinación de la estructura cristalina

Los datos de difracción de rayos – X de monocristal para los compuestos **32** y **35** fueron tomados en un difractorómetro Bruker Nonius X8APEXII con detector de área y radiación de Mo-K α monocromada por grafito ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Las medidas fueron realizadas a 100 K. Las estructuras fueron resueltas por métodos directos utilizando ShelxS. Los modelos fueron refinados con SHELHL-2017 en ShelXle. En todos los casos se aplicaron correcciones de absorción. Los métodos utilizados se encuentran listados en la Tabla 3.3.1 junto con el resumen de los resultados de refinamiento. Los gráficos de estructura molecular y supramolecular fueron realizados utilizando Diamond 4.0.

Medidas magnetométricas

La medida de las propiedades magnéticas de muestras policristalinas de **32** – **35** fueron llevadas a cabo en un magnetómetro SQUID Quantum Design. Las medidas de susceptibilidad magnética se realizaron en el rango de 1.9 – 200 K bajo un campo continuo (dc) de 5000 (T > 20 K) y 250 G (1.9 ≤ T ≤ 20K). Las medidas de a campo alterno (ac) se llevaron a cabo en un rango de 100 a 10000Hz, con aplicación de campo externo de 1000 y 5000G, y sin campo, en un rango de temperaturas de 1.9 a 15 K. Asimismo, se aplicaron correcciones para las contribuciones diamagnéticas provenientes tanto de los soportes de las muestras (cápsulas de 5,0 mg cada una) como de los átomos que las constituyen.

Referencias

1. Pedersen, K. S., Sigrist, M., Sørensen, M. A., Barra, A. L., Weyhermüller, T., Piligkos, S., Thuesen, C. A., Vinum, M. G., Mutka, H., Weihe, H., Clerac, R., Bendix, J. (2014). $[\text{ReF}_6]^{2-}$: A Robust Module for the Design of Molecule-Based Magnetic Materials. *Angewandte Chemie*, 126(5), 1375-1378.
2. Kirmse, R., Abram, U. (1990). EPR on Technetium Complexes—A Review.
3. Abram, U., Hübener, R., Wollert, R., Kirmse, R., Hiller, W. (1993). Synthesis, characterization and reactions of $[\text{Tc}(\text{NS})\text{X}_4]^-$ complexes (X = Cl, Br, NCS). *Inorganica chimica acta*, 206(1), 9-14; b)
4. Baldas, J., Boas, J. F., Williams, G. A. (1996). EPR studies of technetium complexes in frozen solution. *Applied Magnetic Resonance*, 11(3), 499-508.
5. Pereira, B. T., Silva, É. F., Gonçalves, M. A., Mancini, D. T., Ramalho, T. C. (2017). Exploring EPR parameters of $^{99\text{m}}\text{Tc}$ complexes for designing new mri probes: coordination environment, solvent, and thermal effects on the spectroscopic properties. *Journal of Chemistry*, 2017.
6. Balasekaran, S. M., Hagenbach, A., Abram, U. (2018). Tetrafluoronitridotechnetate (VI)—Reactions and Structures. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 644(19), 1158-1163.
7. Chatterjee, S., Hall, G. B., Johnson, I. E., Du, Y., Walter, E. D., Washton, N. M., Levitskaia, T. G. (2018). Surprising formation of quasi-stable Tc (VI) in high ionic strength alkaline media. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 5(9), 2081-2091.
8. Ackermann, J., Abdulkader, A., Scholtysik, C., Jungfer, M. R., Hagenbach, A., Abram, U. (2019). $[\text{TcI}(\text{NO})_x(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$ Complexes (X = I⁻, I₃⁻, SCN⁻, CF₃SO₃⁻, or CF₃COO⁻) and Their Reactions. *Organometallics*, 38(22), 4471-4478.
9. Grunwald, A. C., Scholtysik, C., Hagenbach, A., Abram, U. (2020). One Ligand, One Metal, Seven Oxidation States: Stable Technetium Complexes with the “Kläui Ligand”. *Inorganic Chemistry*, 59(13), 9396-9405.
10. Roca Jungfer, M., Ernst, M. J., Hagenbach, A., Abram, U. (2022). $[\{\text{Tc}^{\text{I}}(\text{NO})(\text{LOMe})(\text{PPh}_3)\text{Cl}\}_2\text{Ag}](\text{PF}_6)$ and $[\text{Tc}^{\text{II}}(\text{NO})(\text{LOMe})(\text{PPh}_3)\text{Cl}](\text{PF}_6)$: Two Unusual Technetium Complexes with a “Kläui-type” Ligand. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 648(4), e202100316.
11. Baumeister, J. E., Reinig, K. M., Barnes, C. L., Kelley, S. P., Jurisson, S. S. (2018). Technetium and rhenium Schiff base compounds for nuclear medicine: syntheses of rhenium analogues to $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -furifosmin. *Inorganic Chemistry*, 57(20), 12920-12933.
12. Czarnecki, C. A., Einsiedel, P. F., Phal, P. M., Miller, J. A., Lichtenstein, M., & Stella, D. L. (2018). Dynamic CT for parathyroid adenoma detection: how does radiation dose compare with nuclear medicine?. *American Journal of Roentgenology*, 210(5), 1118-1122.
13. Boyd, R. E. (2019). The special position of $^{99\text{m}}\text{Tc}$ in nuclear medicine. *Radionuclides Production: Volume 2*, 2, 67.
14. Pastorino, S., Riondato, M., Uccelli, L., Giovacchini, G., Giovannini, E., Duce, V., & Ciarmiello, A. (2020). Toward the discovery and development of PSMA targeted

inhibitors for nuclear medicine applications. *Current Radiopharmaceuticals*, 13(1), 63-79.

15. Khorshidi, A. (2020). Accelerator-Based Methods in Radio-Material $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ Production Alternatives by Monte Carlo Method: The Scientific-Expedient Considerations in Nuclear Medicine. *Journal of Multiscale Modelling*, 11(01), 1930001.

16. Ribeiro, A. S., Husson, O., Drey, N., Murray, I., May, K., Thurston, J., & Oyen, W. J. (2020). Radiation exposure awareness from patients undergoing nuclear medicine diagnostic $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -MDP bone scans and 2-deoxy-2-(^{18}F) fluoro-D-glucose PET/computed tomography scans. *Nuclear medicine communications*, 41(6), 582.

17. Lengacher, R., Alberto, R. (2021). Bioorganometallics: $^{99\text{m}}\text{Tc}$ cyctetrenes, syntheses and applications in nuclear medicine. *Coordination Chemistry Reviews*, 437, 213869.

18. Duatti, A. (2021). Review on $^{99\text{m}}\text{Tc}$ radiopharmaceuticals with emphasis on new advancements. *Nuclear Medicine and Biology*, 92, 202-216.

19. Aleksyniene, R., Iyer, V., Bertelsen, H. C., Nilsson, M. F., Khalid, V., Schönheyder, H. C., Rasmussen, S. (2022). The Role of Nuclear Medicine Imaging with ^{18}F -FDG PET/CT, Combined ^{111}In -WBC/ $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -Nanocoll, and $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -HDP SPECT/CT in the Evaluation of Patients with Chronic Problems after TKA or THA in a Prospective Study. *Diagnostics*, 12(3), 681.

20. Parrilha, G. L., dos Santos, R. G., & Beraldo, H. (2022). Applications of radiocomplexes with thiosemicarbazones and bis (thiosemicarbazones) in diagnostic and therapeutic nuclear medicine. *Coordination Chemistry Reviews*, 458, 214418.

21. Alberto, R. (2003). Technetium. *Comprehensive Coord Chem. II*, 5, 127 - 270.

22. Claude, G., Salsi, F., Hagenbach, A., Gembicky, M., Neville, M., Chan, C., Figueroa, J., Abram, U. (2020). Structural and Redox Variations in Technetium Complexes Supported by m-Terphenyl Isocyanides. *Organometallics*, 39(12), 2287-2294.

23. Salsi, F., Neville, M., Drance, M., Hagenbach, A., Figueroa, J. S., & Abram, U. (2021). $\{M[(CO)XCNAr^{DArF2}]_4\}$ ($DArF= 3, 5-(CF_3)_2C_6H_3$; $M= Re$ and Tc ; $X= Br$ and Cl) Complexes: Convenient Platforms for the Synthesis of Low-Valent Rhenium and Technetium Compounds. *Organometallics*, 40(9), 1336-1343.

24. González, R., Chiozzone, R., Kremer, C., De Munno, G., Nicolò, F., Lloret, F., Julve, M., Faus, J. (2003). Magnetic Studies on Hexaiodorhenate (IV) Salts of Univalent Cations. Spin Canting and Magnetic Ordering in $K_2[Re_6]$ with $T_c= 24$ K. *Inorganic chemistry*, 42(8), 2512-2518.

25. a) Martinez-Lillo, J., Faus, J., Lloret, F., & Julve, M. (2015). Towards multifunctional magnetic systems through molecular-programmed self assembly of Re (IV) metalloligands. *Coordination Chemistry Reviews*, 289, 215-237; b) Busey, R. Hc, and E. Sonder. (1962) "Magnetic Susceptibility of Potassium Hexachlororhenate (IV) and Potassium Hexabromorhenate (IV) from 5° to 300° K." *The J. of Chemical Physics* 36. 93-97.

26. Louis-Jean, J., Balasekaran, S. M., Lawler, K. V., Sanchis-Perucho, A., Martínez-Lillo, J., Smith, D., Forster, P. M., Salamat, A., Poineau, F. (2021). Coexistence of

metamagnetism and slow relaxation of magnetization in ammonium hexafluorodisrhenate. *RSC Advances*, 11(11), 6353-6360.

27. Toyoda, K., Uchida, K., Noguchi, A., Haze, S., Urabe, S. (2013). Realization of holonomic single-qubit operations. *Physical Review A*, 87(5), 052307.

28. Ding, Y. S., Chilton, N. F., Winpenny, R. E., Zheng, Y. Z. (2016). On approaching the limit of molecular magnetic anisotropy: a near-perfect pentagonal bipyramidal dysprosium (III) single-molecule magnet. *Angewandte Chemie International Edition*, 55(52), 16071-16074.

29. Escalera-Moreno, L., Baldoví, J. J., Gaita-Arino, A., Coronado, E. (2018). Spin states, vibrations and spin relaxation in molecular nanomagnets and spin qubits: a critical perspective. *Chemical science*, 9(13), 3265-3275.

30. Giansiracusa, M. J., Kostopoulos, A. K., Collison, D., Winpenny, R. E., Chilton, N. F. (2019). Correlating blocking temperatures with relaxation mechanisms in monometallic single-molecule magnets with high energy barriers ($U_{\text{eff}} > 600$ K). *Chemical Communications*, 55(49), 7025-7028.

31. Wang, P., Luan, C. Y., Qiao, M., Um, M., Zhang, J., Wang, Y., Kim, K. (2021). Single ion qubit with estimated coherence time exceeding one hour. *Nature communications*, 12(1), 1-8.

32. Atzori, M., Morra, E., Tesi, L., Albino, A., Chiesa, M., Sorace, L., Sessoli, R. (2016). Quantum coherence times enhancement in vanadium (IV)-based potential molecular qubits: the key role of the vanadyl moiety. *Journal of the American Chemical Society*, 138(35), 11234-11244.

33. Tesi, L., Lunghi, A., Atzori, M., Lucaccini, E., Sorace, L., Totti, F., Sessoli, R. (2016). Giant spin-phonon bottleneck effects in evaporable vanadyl-based molecules with long spin coherence. *Dalton Transactions*, 45(42), 16635-16643.

34. Atzori, M., Tesi, L., Benci, S., Lunghi, A., Righini, R., Taschin, A., Torre, R., Sorace, L., Sessoli, R. (2017). Spin dynamics and low energy vibrations: insights from vanadyl-based potential molecular qubits. *Journal of the American Chemical Society*, 139(12), 4338-4341.

35. Garlatti, E., Tesi, L., Lunghi, A., Atzori, M., Voneshen, D. J., Santini, P., Sanvito, S., Guidi, T., Sessoli, R., Carretta, S. (2020). Unveiling phonons in a molecular qubit with four-dimensional inelastic neutron scattering and density functional theory. *Nature communications*, 11(1), 1-10.

36. Ishikawa, N., Sugita, M., Ishikawa, T., Koshihara, S. Y., & Kaizu, Y. (2003). Lanthanide double-decker complexes functioning as magnets at the single-molecular level. *Journal of the American Chemical Society*, 125(29), 8694-8695.

37. Freedman, D. E., Harman, W. H., Harris, T. D., Long, G. J., Chang, C. J., & Long, J. R. (2010). Slow magnetic relaxation in a high-spin iron (II) complex. *Journal of the American Chemical Society*, 132(4), 1224-1225.

38. Frost, J. M., Harriman, K. L., & Murugesu, M. (2016). The rise of 3-d single-ion magnets in molecular magnetism: towards materials from molecules?. *Chemical science*, 7(4), 2470-2491.

- 39.** McAdams, S. G., Ariciu, A. M., Kostopoulos, A. K., Walsh, J. P., Tuna, F. (2017). Molecular single-ion magnets based on lanthanides and actinides: Design considerations and new advances in the context of quantum technologies. *Coordination Chemistry Reviews*, 346, 216-239.
- 40.** Feng, M., & Tong, M. L. (2018). Single ion magnets from 3d to 5f: developments and strategies. *Chemistry–A European Journal*, 24(30), 7574-7594.
- 41.** Boča, R., Rajnák, C., Moncol, J., Titiš, J., & Valigura, D. (2018). Breaking the magic border of one second for slow magnetic relaxation of cobalt-based single ion magnets. *Inorganic Chemistry*, 57(22), 14314-14321.
- 42.** Vallejo, J., Viciano-Chumillas, M., Lloret, F., Julve, M., Castro, I., Krzystek, J., Ozerov, M., Armentano, D., Demuno, G., Cano, J. (2019). Coligand effects on the field-induced double slow magnetic relaxation in six-coordinate cobalt (II) single-ion magnets (SIMs) with positive magnetic anisotropy. *Inorganic Chemistry*, 58(23), 15726-15740.
- 43.** Boča, R., & Rajnák, C. (2021). Unexpected behavior of single ion magnets. *Coordination Chemistry Reviews*, 430, 213657.
- 44.** Sanchis-Perucho, A., Orts-Arroyo, M., Camús-Hernández, J., Rojas-Dotti, C., Escrivà, E., Lloret, F., & Martínez-Lillo, J. (2021). Hexahalorhenate (iv) salts of protonated ciprofloxacin: antibiotic-based single-ion magnets. *CrystEngComm*, 23(48), 8579-8587.
- 45.** Martinez-Lillo, J., Mastropietro, T. F., Lhotel, E., Paulsen, C., Cano, J., De Munno, G., Faus, J., Lloret, F., Julve, M., Nellutla, S. Krzystek, J. (2013). Highly anisotropic rhenium (IV) complexes: new examples of mononuclear single-molecule magnets. *Journal of the American Chemical Society*, 135(37), 13737-13748.
- 46.** Gong, D. P., Chen, J. F., Zhao, Y., Cao, D. K. (2016). Bisthienylethene Th 2 im and its complex $(Th_2imH)_2[ReCl_6]$: crystalline-phase photochromism, and photochemical regulation of luminescence and magnetic properties. *Dalton Transactions*, 45(8), 3443-3449.
- 47.** Liu, J. L., Pedersen, K. S., Greer, S. M., Oyarzabal, I., Mondal, A., Hill, S., Clérac, R. (2020). Access to heteroleptic fluorido-cyanido complexes with a large magnetic anisotropy by fluoride abstraction. *Angewandte Chemie International Edition*, 59(26), 10306-10310.
- 48.** Ferrando-Soria, J., Vallejo, J., Castellano, M., Martinez-Lillo, J., Pardo, E., Cano, J., Castro, I., Ruiz-García, R. Lloret, F. Julve, M. (2017). Molecular magnetism, quo vadis? A historical perspective from a coordination chemist viewpoint☆. *Coordination Chemistry Reviews*, 339, 17-103.
- 49.** Gonzalez, R., Acosta, A., Chiozzone, R., Kremer, C., Armentano, D., De Munno, G., Faus, J. (2012). New family of thiocyanate-bridged Re(IV)-SCN-M (II)(M= Ni, Co, Fe, and Mn) heterobimetallic compounds: synthesis, crystal structure, and magnetic properties. *Inorganic Chemistry*, 51(10), 5737-5747.
- 50.** Freedman, D. E., Jenkins, D. M., Iavarone, A. T., & Long, J. R. (2008). A redox-switchable single-molecule magnet incorporating $[Re(CN)_7]_3$. *Journal of the American Chemical Society*, 130(10), 2884-2885.
- 51.** Harris, T. D., Bennett, M. V., Clerac, R., & Long, J. R. (2010). $[ReCl_4(CN)_2]^{2-}$: A high magnetic anisotropy building unit giving rise to the single-chain magnets

(DMF)₄MReCl₄(CN)₂ (M= Mn, Fe, Co, Ni). *Journal of the American Chemical Society*, 132(11), 3980-3988.

52. Colmanet, S. F., Williams, G. A., & Mackay, M. F. (1987). Preparation and crystal structures of bis (tetraphenylarsonium) tris (oxalato) technetate (IV), and tetraphenylarsonium tris (benzene-1, 2-dithiolato) technetate (V): octahedral versus trigonal-prismatic geometry for tris-bidentate complexes of technetium. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (10), 2305-2310.

53. Chiozzone, R., González, R., Kremer, C., De Munno, G., Cano, J., Lloret, F., Julve, M., Faus, J. (1999). Synthesis, Crystal Structure, and Magnetic Properties of Tetraphenylarsonium Tetrachloro (oxalato) rhenate (IV) and Bis (2, 2'-bipyridine) tetrachloro (μ-oxalato) copper (II) rhenium (IV). *Inorganic chemistry*, 38(21), 4745-4752.

54. Chilton, N. F., Anderson, R. P., Turner, L. D., Soncini, A., Murray, K. S. (2013). PHI: A powerful new program for the analysis of anisotropic monomeric and exchange-coupled polynuclear d- and f-block complexes. *Journal of computational chemistry*, 34 (13), 1164-1175.

55. Abram, U., Alberto, R. (2006). Technetium and rhenium: coordination chemistry and nuclear medical applications. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 17, 1486-1500.

56. a) Kirmse, R., Stach, J., & Abram, U. (1986). [TcNBr₄-pClp]-(p= 1-3) nitridotechnetate (VI) mixed-ligand complexes. An EPR study. *Inorganica chimica acta*, 117(2), 117-121; b) Voigt, A., Abram, U., Böttcher, R., Richter, U., Reinhold, J., & Kirmse, R. (2000). Q-Band single-crystal EPR study and molecular orbital calculations of [(C₆H₅)₄As][ReVINCl₄/ReVOCl₄]. *Chemical Physics*, 253(2-3), 171-181.

57. Balasekaran, S. M., Molski, M., Spandl, J., Hagenbach, A., Alberto, R., Abram, U. (2013). Hexafluoridotechnetate (IV) revisited. *Inorganic Chemistry*, 52(12), 7094-7099.

58. Elder, R. C., Estes, G. W., & Deutsch, E. D. W. A. R. D. (1979). Ammonium hexachlorotechnetate (IV). *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 35(1), 136-137.

59. Elder, M., Fergusson, J. E., Gainsford, G. J., Hickford, J. H., & Penfold, B. R. (1967). Potassium pentachlorohydroxytechnetate (IV). *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, 1423-1425.

60. Wöhlert, S., Boeckmann, J., Wriedt, M., & Näther, C. (2011). Coexistence of metamagnetism and slow relaxation of the magnetization in a cobalt thiocyanate 2D coordination network. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(30), 6920-6923.

61. Bansal, D., Niedziela, J. L., Sinclair, R., Garlea, V. O., Abernathy, D. L., Chi, S., Delaire, O. (2018). Momentum-resolved observations of the phonon instability driving geometric improper ferroelectricity in yttrium manganite. *Nature communications*, 9(1), 1-9.

62. Stock, C., Gehring, P. M., Ewings, R. A., Xu, G., Li, J., Viehland, D., & Luo, H. (2018). Spontaneous decay of a soft optical phonon in the relaxor ferroelectric PbMg 1/3 Nb 2/3 O 3. *Physical Review Materials*, 2(2), 024404.

63. Manley, M. E., Stonaha, P. J., Abernathy, D. L., Chi, S., Sahul, R., Hermann, R. P., & Budai, J. D. (2018). Supersonic propagation of lattice energy by phasons in fresnoite. *Nature communications*, 9(1), 1-8.

64. Atatüre, M., Englund, D., Vamivakas, N., Lee, S. Y., & Wrachtrup, J. (2018). Material platforms for spin-based photonic quantum technologies. *Nature Reviews Materials*, 3(5), 38-51.
65. Kalachev, A., Berezhnoi, A., Hemmer, P., & Kocharovskaya, O. (2019). Raman quantum memory based on an ensemble of silicon-vacancy centers in diamond. *Laser Physics*, 29(10), 104001.
66. Shandilya, P. K., Lake, D. P., Mitchell, M. J., Sukachev, D. D., & Barclay, P. E. (2021). Optomechanical interface between telecom photons and spin quantum memory. *Nature Physics*, 17(12), 1420-1425.
67. Chen, Y. C., Liu, J. L., Ungur, L., Liu, J., Li, Q. W., Wang, L. F., Tong, M. L. (2016). Symmetry-supported magnetic blocking at 20 K in pentagonal bipyramidal Dy (III) single-ion magnets. *Journal of the American Chemical Society*, 138(8), 2829-2837.
68. Ferrando-Soria, J., Moreno Pineda, E., Chiesa, A., Fernandez, A., Magee, S. A., Carretta, S., Santini, P., Tuna, F., Yimco, G. A., McInnes, E. J.L., Winpenny, R. E. (2016). A modular design of molecular qubits to implement universal quantum gates. *Nature communications*, 7(1), 1-10.
69. Godfrin, C., Ferhat, A., Ballou, R., Klyatskaya, S., Ruben, M., Wernsdorfer, W., Balestro, F. (2017). Operating quantum states in single magnetic molecules: implementation of Grover's quantum algorithm. *Physical review letters*, 119(18), 187702.
70. Moreno-Pineda, E., Godfrin, C., Balestro, F., Wernsdorfer, W., & Ruben, M. (2018). Molecular spin qubits for quantum algorithms. *Chemical Society Reviews*, 47(2), 501-513.
71. Zadrozny, J. M., Liu, J., Piro, N. A., Chang, C. J., Hill, S., Long, J. R. (2012). Slow magnetic relaxation in a pseudotetrahedral cobalt (II) complex with easy-plane anisotropy. *Chemical Communications*, 48(33), 3927-3929.
72. Vallejo, J., Castro, I., Ruiz-García, R., Cano, J., Julve, M., Lloret, F., De Munno, G., Wernsdorfer, W., Pardo, E. (2012). Field-induced slow magnetic relaxation in a six-coordinate mononuclear cobalt (II) complex with a positive anisotropy. *Journal of the American Chemical Society*, 134(38), 15704-15707.
73. Colacio, E., Ruiz, J., Ruiz, E., Cremades, E., Krzystek, J., Carretta, S., Cano, J., Guidi, T., Wernsdorfer, W., Brechin, E. K. (2013). Slow Magnetic Relaxation in a CoII–YIII Single-Ion Magnet with Positive Axial Zero-Field Splitting. *Angewandte Chemie*, 125(35), 9300-9304.
74. Gomez-Coca, S., Cremades, E., Aliaga-Alcalde, N., Ruiz, E. (2013). Mononuclear single-molecule magnets: tailoring the magnetic anisotropy of first-row transition-metal complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 135(18), 7010-7018.
75. Huang, W., Liu, T., Wu, D., Cheng, J., Ouyang, Z. W., Duan, C. (2013). Field-induced slow relaxation of magnetization in a tetrahedral Co (II) complex with easy plane anisotropy. *Dalton Transactions*, 42(43), 15326-15331.
76. Warner, M., Din, S., Tupitsyn, I. S., Morley, G. W., Stoneham, A. M., Gardener, J. A., Wu, Z., Fisher, J. A., Heutz, S., Aeppli, G. (2013). Potential for spin-based information processing in a thin-film molecular semiconductor. *Nature*, 503(7477), 504-508.
77. Bader, K., Dengler, D., Lenz, S., & Endeward, B. (2014). Jiang Da S.; Neugebauer P.; Van Slageren J. *Room Temperature Quantum Coherence in a Potential Molecular Qubit. Nat. Commun*, 5, 1-5.

- 78.** Bader, K., Dengler, D., Lenz, S., Endeward, B., Jiang, S. D., Neugebauer, P., & Van Slageren, J. (2014). Room temperature quantum coherence in a potential molecular qubit. *Nature communications*, 5(1), 1-5.
- 79.** Zadrozny, J. M., Niklas, J., Poluektov, O. G., Freedman, D. E. (2014). Multiple quantum coherences from hyperfine transitions in a vanadium (IV) complex. *Journal of the American Chemical Society*, 136(45), 15841-15844.
- 80.** Zadrozny, J. M., Niklas, J., Poluektov, O. G., & Freedman, D. E. (2015). Millisecond coherence time in a tunable molecular electronic spin qubit. *ACS central science*, 1(9), 488-492.
- 81.** Tesi, L., Lucaccini, E., Cimatti, I., Perfetti, M., Mannini, M., Atzori, M., Morra, E., Chiesa, M., Caneschi, A., Sorace, L., Sessoli, R. (2016). Quantum coherence in a processable vanadyl complex: new tools for the search of molecular spin qubits. *Chemical science*, 7(3), 2074-2083.
- 82.** Marinho, M. V., Reis, D. O., Oliveira, W. X., Marques, L. F., Stumpf, H. O., Deniz, M., Pasán, J., Ruíz-Pérez, C., Cano, J., Lloret, F., Julve, M. (2017). Photoluminescent and slow magnetic relaxation studies on lanthanide (III)-2, 5-pyrazinedicarboxylate frameworks. *Inorganic Chemistry*, 56(4), 2108-2123.
- 83.** Hussain, R., Allodi, G., Chiesa, A., Garlatti, E., Mitcov, D., Konstantatos, A., Pedersen, S. K., De Renzi, R., Pilingkos, S., Carretta, S. (2018). Coherent manipulation of a molecular Ln-based nuclear qudit coupled to an electron qubit. *Journal of the American Chemical Society*, 140(31), 9814-9818.
- 84.** Atzori, M., Morra, E., Tesi, L., Albino, A., Chiesa, M., Sorace, L., Sessoli, R. (2016). Quantum coherence times enhancement in vanadium (IV)-based potential molecular qubits: the key role of the vanadyl moiety. *Journal of the American Chemical Society*, 138(35), 11234-11244.
- 85.** Xu, M. X., Liu, Z., Dong, B. W., Cui, H. H., Wang, Y. X., Su, J., Gao, S. (2019). Single-crystal study of a low spin Co (II) molecular qubit: observation of anisotropic rabi cycles. *Inorganic Chemistry*, 58(4), 2330-2335.
- 86.** Graham, M. J., Zadrozny, J. M., Shiddiq, M., Anderson, J. S., Fataftah, M. S., Hill, S., & Freedman, D. E. (2014). Influence of electronic spin and spin-orbit coupling on decoherence in mononuclear transition metal complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 136(21), 7623-7626.
- 87.** Pearson, T. J., Laorenza, D. W., Krzyaniak, M. D., Wasielewski, M. R., & Freedman, D. E. (2018). Octacyanometallate qubit candidates. *Dalton Transactions*, 47(34), 11744-11748.
- 88.** Lack, G. M., & Gibson, J. F. (1978). EPR in the [ReNCl₄]⁻ Ion. *Journal of Molecular Structure*, 46, 299-306.; b) Figgis, B. N., & Hitchman, M. A. (1999). Ligand field theory and its applications
- 89.** Baldas, J., Boas, J. F., Bonnyman, J., & Williams, G. A. (1984). Studies of technetium complexes. Part 6. The preparation, characterisation, and electron spin resonance spectra of salts of tetrachloro- and tetrabromo-nitridotechnetate (VI): crystal structure of tetraphenylarsonium tetrachloronitridotechnetate (VI). *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (11), 2395-2400.
- 90.** a) Voigt, A., Abram, U., Strauch, P., & Kirmse, R. (1998). An electron paramagnetic resonance study of tetra-n-butylammoniumtetrabromo-nitridorhenate (VI), [(n-C₄H₉)₄N][ReNBr₄]. *Inorganica chimica acta*, 271(1-2), 199-202.

91. a) Abram, U., Braun, M., Abram, S., Kirmse, R., & Voigt, A. (1998). [NBu₄][ReNCl₄]: Facile synthesis, structure, electron paramagnetic resonance spectroscopy and reactions. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (2), 231-238
92. Pacheco, M., Cuevas, A., González-Platas, J., Faccio, R., Lloret, F., Julve, M., & Kremer, C. (2013). Synthesis, crystal structure and magnetic properties of the Re (iii) complexes NBu₄[Re(NO)Br₄(L)](L= pyridine and diazine type ligands). *Dalton Transactions*, 42(43), 15361-15371.
93. De Vroomen, A. C., Lijphart, E. E., Prins, D. Y. H., Marks, J., & Poulis, N. J. (1972). Electron spin-lattice relaxation of the Zeeman and interaction systems in CuCs₂(SO₄)₂·6H₂O. *Physica*, 61(2), 241-249.
94. a) Van Vleck, J. H. (1940). Paramagnetic relaxation times for titanium and chrome alum. *Physical Review*, 57(5), 426.
95. Tesi, L., Lunghi, A., Atzori, M., Lucaccini, E., Sorace, L., Totti, F., & Sessoli, R. (2016). Giant spin-phonon bottleneck effects in evaporable vanadyl-based molecules with long spin coherence. *Dalton Transactions*, 45(42), 16635-16643.
96. Boča, R., Rajnák, C., Titiš, J., & Valigura, D. (2017). Field supported slow magnetic relaxation in a mononuclear Cu (II) complex. *Inorganic Chemistry*, 56(3), 1478-1482.
97. Atzori, M., Tesi, L., Morra, E., Chiesa, M., Sorace, L., & Sessoli, R. (2016). Room-temperature quantum coherence and rabi oscillations in vanadyl phthalocyanine: toward multifunctional molecular spin qubits. *Journal of the American Chemical Society*, 138(7), 2154-2157.

Conclusiones

El trabajo de investigación llevado a cabo en esta tesis doctoral se ha enfocado en el estudio de las propiedades magnéticas de compuestos basados en renio y tecnecio.

En términos generales, la tesis consta de dos partes. La primera, constituida por las Secciones I y II, se enfoca en el uso de compuestos mononucleares de Re^{IV} para la obtención de sistemas heterometálicos. Mientras que la Sección III está abocada al estudio de sistemas de mononucleares de renio y tecnecio en diferentes estados de oxidación.

En primera instancia, se sintetizaron dos nuevos metaloligandos de Re^{IV} basados en ligandos de tipo azol (imidazol y 1,2,4-triazol) de fórmula $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{ReCl}_5(\text{Him})] \cdot \frac{1}{2} \text{CH}_3\text{CN}$ (**1**) y $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{ReCl}_5(\text{Htz})] \cdot i\text{PrOH}$ (**2**), los cuales fueron estudiados estructural y magnéticamente. Una vez caracterizados, los complejos fueron usados como metaloligandos hacia el ion Cu^{II} . Mediante el uso del ligando tren como coligando, se obtuvieron dos nuevas especies $\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cu}^{\text{II}}$ dinucleares a puente imidazolato (im) y triazolato (tz). Se estudiaron los compuestos desde el punto de vista estructural y magnético, y se analizaron los parámetros de acoplamiento entre los iones Re^{IV} y Cu^{II} a través de ambos puentes azolato, im y tz. Con el fin de verificar la naturaleza de las interacciones magnéticas a través de estos puentes, se plantearon dos modelos alternativos considerando interacciones $\text{Re}^{\text{IV}}\text{-Cu}^{\text{II}}$ ferro o antiferromagnéticas. Aun así, es necesario trabajo adicional para confirmar cuál es el modelo más apropiado.

Es de destacar que los resultados aquí expuestos constituyen el primer estudio de canje magnético 5d-3d a puente azol (tanto imidazol como 1,2,4-triazol) realizado hasta el momento.

A continuación, se estudiaron sistemas basados en Re^{IV} y Ln^{III} de fórmula general $[\text{Ln}(\text{dmsO})_8][\text{ReBr}_5(\text{diaz})]_3$. Estas sales mixtas fueron caracterizadas estructural y magnéticamente. Así, se ha confirmado que las sales basadas en el anión $[\text{ReBr}_5(\text{pyz})]^-$ presentan una estructura quiral, en la cual la sub red de aniones es responsable de la existencia de un fenómeno de '*spin canting*'. Asimismo, los compuestos $[\text{Dy}(\text{dmsO})_8][\text{ReBr}_5(\text{pyz})]_3$ (**5**) y $[\text{Ho}(\text{dmsO})_8][\text{ReBr}_5(\text{pyz})]_3$ (**7**) presentan coexistencia del '*spin canting*' con un comportamiento tipo SIM debido a la presencia de los iones lantánidos.

Mediante el uso del metaloligando $[\text{ReBr}_5(3,5\text{-H}_2\text{pydc})]^-$ se han obtenido tres nuevos sistemas monodimensionales basados en Re^{IV} y Ln^{III} , los cuales fueron caracterizados estructural y magnéticamente. De esta manera se determinó que el compuesto $(\text{NBu}_4)_2\{\text{Dy}(\text{EtOH})(\text{dpkOEt})[\text{ReBr}_5(3,5\text{-Hpydc})]_2\}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**12**) presenta relajación lenta de la magnetización, fenómeno cuyo origen se puede asignar a la presencia de los iones Dy^{III} , que no presentan interacciones significativas entre sí ni con los iones Re^{IV} . El compuesto se puede definir entonces como una cadena de SIMs de Dy^{III} ensamblados por el metaloligando de Re^{IV} .

Como se comenta al comienzo de estas conclusiones, la última sección del trabajo se ha enfocado en el estudio de sistemas mononucleares basados en renio y tecnecio. En primer lugar, se han estudiado las sales de los hexahalo complejos de cloro, bromo y yodo para el renio y de flúor, cloro y bromo para el tecnecio empleando tetrafenilfosfonio como contra ion. En todos los casos los sistemas presentan relajación lenta de la magnetización. No obstante, mientras que los compuestos de renio presentan máximos de relajación visibles en las condiciones de trabajo, los de tecnecio solo presentan señales incipientes sin detección de máximos. Estos resultados son coherentes con los valores de D determinados, los cuales son entre cinco y diez veces mayores para los compuestos de renio en comparación con los análogos de tecnecio. Asimismo, a partir del hexacloro y hexabromotecnecato se han sintetizado y caracterizado otras especies de tecnecio. Particularmente $(\text{PPh}_4)_2[\text{Tc}(\text{ox})_3]$ presenta una relajación lenta de la magnetización que permite ver máximos en las curvas de susceptibilidad *ac*. Una vez más, estos resultados siguen el patrón esperado, ya que, de los compuestos de tecnecio hasta aquí estudiados, $(\text{PPh}_4)_2[\text{Tc}(\text{ox})_3]$ es el que presenta el mayor valor de D .

Además, se han caracterizado magnéticamente nueve sales de $[\text{TcX}_6]^{2-}$ con $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ con metales alcalinos o amonio. Para las sales de amonio de los aniones $[\text{TcCl}_6]^{2-}$ y $[\text{TcBr}_6]^{2-}$ se determinó la estructura cristalina mediante difracción de rayos X de monocristal. Por su parte, se estudiaron las propiedades magnéticas de los nueve compuestos confirmándose las tendencias reportadas en la bibliografía para sistemas análogos de renio. Los compuestos presentan interacciones antiferromagnéticas extendidas en tres dimensiones, transmitidas a través de contactos $\text{X}\cdots\text{X}$, los cuales podrían dar lugar a un orden antiferromagnético a bajas temperaturas.

Se sigue así una tendencia general con el aumento de las interacciones al aumentar el tamaño del halógeno y al disminuir el tamaño del catión. Se deben destacar los resultados obtenidos para **23** y **24**, $K_2[TcF_6]$ y $Rb_2[TcF_6]$ respectivamente, los cuales presentan un fenómeno de metamagnetismo y relajación lenta de la magnetización.

Se introdujo además el estudio de especies de renio y tecnecio en estado de oxidación (VI) al Magnetismo Molecular. Hasta el momento se ha estudiado algo de su química de coordinación y se han reportado algunas estructuras cristalinas, pero no se habían llevado a cabo medidas magnéticas a baja temperatura ni en presencia de campos ac. En este contexto, se estudiaron las propiedades de dos compuestos de renio y dos de tecnecio que presentan el motivo general $[MNX_4]^-$ con $X = Cl, Br$. Además, se midió la estructura cristalina de tres de ellos. De esta última parte del trabajo es destacable que el compuesto $(NBu_4)[ReNCl_4]$ presenta relajación lenta de la magnetización, verificando así que este sistema $5d^1$ ($S = 1/2$) presenta características similares a compuestos $3d^1$ reportados como potenciales q-bit.

En resumen, se han estudiado las propiedades magnéticas de 35 compuestos basados en renio y en tecnecio en diferentes estados de oxidación. Para esto se puso a punto la síntesis de 31 de los compuestos y se determinó la estructura cristalina de 27 de ellos. Sin lugar a duda, el aporte más destacable de esta tesis al área es la introducción del tecnecio como elemento al Magnetismo Molecular. Asimismo, son destacables los resultados obtenidos en el estudio de los SIMs de Re^{IV} compilados en el Capítulo IV.

Así, en base a los resultados obtenidos, entre las perspectivas de este trabajo se encuentra explorar el uso de nuevos metaloligandos carboxilados de Re^{IV} con el fin de obtener nuevas topologías de espín. Por otra parte, las interacciones magnéticas entre iones $5d$ y $3d$ a través de puentes azolato han sido poco estudiadas. En este sentido, el trabajo iniciado con Re^{IV} en esta tesis se puede continuar hacia el estudio de otros compuestos con iones $3d$, o bien con Cu^{II} con diferentes ligandos de bloqueo que cambien la geometría de interacción. Asimismo, resulta de interés la comparación de resultados con puentes pirimidina.

Este trabajo de tesis abrió asimismo el camino al estudio de compuestos basados en tecnecio y la comparación de sus propiedades con sus análogos de renio. La continuidad en este sentido es de sumo interés. Por tanto, la síntesis de compuestos de coordinación heterometálicos de tecnecio que puedan ser estudiados comparativamente con los de renio sería un camino a seguir. Además, se debe destacar que la comparación de ambos elementos desde el punto de vista químico resulta también un tema de interés.

En principio y en términos generales, se tiende a asumir que la química del renio es análoga a la del tecnecio dado que sus radios son similares como consecuencia de la contracción lantánida. Sin embargo, en este trabajo se muestran ejemplos en los cuales la química de los iones en estado de oxidación IV resulta bastante diferente. El compuesto trisoxalatometalato-(IV) se obtiene con relativa facilidad en el caso del tecnecio por sustitución sobre $[\text{TcX}_6]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) en presencia de un gran exceso de ácido oxálico, pero no fue posible obtener el derivado mono o bis oxalato a pesar de haber variado múltiples condiciones de reacción. Hasta el momento no se ha reportado el compuesto $[\text{Re}(\text{ox})_3]^{2-}$, mientras que con un pequeño exceso de ácido oxálico se puede obtener $[\text{ReX}_2(\text{ox})_2]^{2-}$ y $[\text{ReX}_4(\text{ox})]^{2-}$. Por otra parte, la sustitución de Cl^- por NCS^- por reacción de $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCS}$ con $[\text{TcCl}_6]^{2-}$ da lugar al compuesto $[\text{TcCl}_4(\text{NCS})_2]^{2-}$, mientras que la misma reacción para renio da como resultado el producto monosustituido.

De esta manera, al momento de preparar compuestos heteropolinucleares de tecnecio análogos a los de renio, se deberá tener en cuenta que las reacciones sobre tecnecio pueden dar productos más sustituidos que en el caso de renio. Esto da cuenta de la mayor labilidad en los compuestos de Tc^{IV} respecto de los de Re^{IV} , lo cual también puede ser una dificultad al momento de intentar preparar compuestos heteropolinucleares de Tc^{IV} por la estrategia del complejo como ligando.

Anexo I

Article

Field-Induced Single-Ion Magnet Phenomenon in Hexabromo- and Hexaiodorhenate(IV) Complexes

Carlos Rojas-Dotti ^{1,2}, Adrián Sanchis-Perucho ¹, Marta Orts-Arroyo ¹, Nicolás Moliner ¹, Ricardo González ^{2,*}, Francesc Lloret ¹ and José Martínez-Lillo ^{1,*} 

¹ Instituto de Ciencia Molecular (ICMol)/Departament de Química Inorgànica, Universitat de València, c/Catedrático José Beltrán 2, 46980 Paterna, Valencia, Spain; carlos.rojas@uv.es (C.R.-D.); adrian.sanchis@uv.es (A.S.-P.); marta.orts-arroyo@uv.es (M.O.-A.); fernando.moliner@uv.es (N.M.); francisco.lloret@uv.es (F.L.)

² Cátedra de Química Inorgànica, Departamento Estrella Campos, Facultad de Química, Universidad de la República, Avda. General Flores 2124, Montevideo CC 1157, Uruguay

* Correspondence: rgonzale@fq.edu.uy (R.G.); f.jose.martinez@uv.es (J.M.-L.)

Received: 4 April 2020; Accepted: 17 April 2020; Published: 22 April 2020



Abstract: Two mononuclear Re^{IV} complexes of general formula $(\text{PPh}_4)_2[\text{ReX}_6]$ [PPh_4^+ = tetraphenylphosphonium cation, $\text{X} = \text{Br}$ (**1**) and I (**2**)] have been prepared and structurally and magnetically characterised. Both compounds crystallise in the triclinic system with space group $P\bar{1}$. Their structures are made up of hexahalorhenate(IV), $[\text{ReX}_6]^{2-}$, anions, and bulky PPh_4^+ cations. Each Re^{IV} ion in **1** and **2** is six-coordinate and bonded to six halide ions in a quasi regular octahedral geometry. In their crystal packing, the $[\text{ReX}_6]^{2-}$ anions are well separated from each other through the organic cations, generating alternated anionic and cationic layers, and no intermolecular $\text{Re}-\text{X}\cdots\text{X}-\text{Re}$ interactions are present. Variable-temperature dc magnetic susceptibility measurements performed on microcrystalline samples of **1** and **2** show a very similar magnetic behaviour, which is typical of noninteracting mononuclear Re^{IV} complexes with $S = 3/2$. Ac magnetic susceptibility measurements reveal the slow relaxation of the magnetisation in the presence of external dc fields for **1** and **2**, hence indicating the occurrence of the field-induced single-ion magnet (SIM) phenomenon in these hexabromo- and hexaiodorhenate(IV) complexes.

Keywords: rhenium; crystal structures; AC/DC measurements; molecular magnetism; single-ion magnets

1. Introduction

The last decade has witnessed a rapid advance in the development of mononuclear Single-Molecule Magnets (SMMs), the so-called Single-Ion Magnets (SIMs), which are mainly discrete molecules that are based on one paramagnetic and highly anisotropic ion belonging mainly to the d-block or f-block metals and displaying slow relaxation of the magnetisation [1–14]. These nanosized magnetic systems are often considered to be promising candidates for future technological applications, such as high-density information storage or quantum computing at the molecular level, among others [15,16].

In comparison, SIMs containing 4d/5d metal ions have been far less investigated than their 3d-based analogues [17–19]. Indeed, the first SIMs based on a 5d metal ion, namely, the $(\text{NBu}_4)_2[\text{ReX}_4(\text{ox})]$ systems ($\text{X} = \text{Cl}$ and Br ; $\text{ox} = \text{oxalate anion}$), were published by some of us in 2013 [20]. Just one year later, Pedersen et al. reported the research work that deals with the study of the $(\text{PPh}_4)_2[\text{ReF}_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ compound [21]. Afterwards, the photoluminescent $(\text{Th}_2\text{imH})_2[\text{ReCl}_6]$ complex ($\text{Th}_2\text{imH} = \text{protonated bithienylethene}$) and the $(\text{NBu}_4)_2[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]\cdot 2\text{DMA}$ ($\text{DMA} = N,N\text{-dimethylacetamide}$) compound, that as the previously reported 5d-SIMs display field-induced slow magnetic relaxation, were also studied and published [22,23]. These last systems complete the short list of SIMs that are based on the