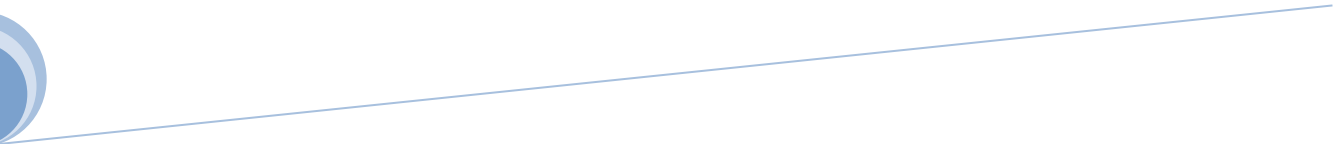


# CAPÍTULO XI

## Consideraciones finales

---



## 11.1- En suma...

En esta tesis se planteó como objetivo general la síntesis y caracterización de nuevos compuestos polinucleares de hierro(III) y renio(IV) con metales de la primera serie de transición. En este marco se obtuvieron 24 nuevos compuestos, de los cuales 18 resultaron especies polinucleares y 17 pudieron caracterizarse completamente. En particular:

- Se sintetizaron 11 compuestos polinucleares de hierro de nuclearidad variada. Se caracterizaron completamente 7 de los mismos. Los que se indican con \* presentan resolución estructural. Además, se realizó caracterización electroquímica para los compuestos (3) y (5). Se indican a continuación los compuestos obtenidos:
  - $(PPh_4)[Fe_4O_2(O_2CPh)_7(pic)_2] \cdot 2H_2O$ , (3)\*
  - $(PPh_4)[Fe_4O_2(O_2CC(Me)_3)_7(pic)_2]$ , (4)
  - $[Fe_8Na_4O_4(O_2CPh)_{16}(pic)_4(H_2O)_4]$ , (5)\*
  - $[Na_2(H_2O)_8][Fe_4O_2(O_2CPh)_7(pic)_2]_2$ , (6)\*
  - $[Fe_8K_4O_4(O_2CPh)_{16}(pic)_4(H_2O)_4]$ , (7)
  - $[Fe_8Na_4O_4(O_2CC(Me)_3)_{16}(pic)_4(H_2O)_4]$ , (8)
  - $[Fe_8K_4O_4(O_2CC(Me)_3)_{16}(pic)_4(H_2O)_4]$ , (9)
  - $[Fe_3O(bz)_6(NO_2)(H_2O)(dmf)]$ , (11)\*
  - $[Fe_6O_2Cl_2(dpk \cdot OH)_2(pyO)_2(pic)_2(O_2C(Me)_3)_2]$ , (12)\*
  - $[Fe_6O_2(dpk \cdot O)_2(pic)_4 O_2CC(Me)_3]_6$ , (13)\*
  - $[Fe^{II}Fe^{III}(H_2O)_2(mpko)_3(NO_3)]NO_3$ , (14)\*

No pudieron obtenerse nuevos compuestos con polialcoholes y poliaminoalcoholes como ligandos, a causa de la baja afinidad los mismos respecto al hierro(III). Con el resto de los ligandos planteados se obtuvieron compuestos de diversas nuclearidades. Se observó una especial afinidad del hierro por ligandos con grupos carboxilato coordinantes.

En cuanto a la caracterización magnética de los compuestos obtenidos, en todos los casos se observaron acoplamientos de tipo antiferromagnético entre los portadores de espín.

- Se sintetizaron 6 nuevos compuestos mononucleares de renio, los cuales presentan el potencial de actuar como ligandos complejos frente a otros metales. Cuatro de ellos se caracterizaron completamente, los que se indican con \*, realizándose un estudio estructural, electroquímico y magnético de los mismos. Los compuestos (15) y (18) se ensayaron exitosamente como ligandos complejos.

- $(\text{NBu}_4)[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]$ , (**15**)\*
- $(\text{NBu}_4)[\text{ReCl}_5(\text{pym})]$ , (**16**)\*
- $(\text{NBu}_4)[\text{ReCl}_5(\text{pyd})]$ , (**17**)\*
- $(\text{NBu}_4)[\text{ReCl}_5(\text{pyzCO}_2\text{H})]$ , (**18**)\*
- $(\text{NBu}_4)[\text{ReCl}_5(\text{nic})]$  (**19**)
- $(\text{NBu}_4)[\text{ReCl}_5(\text{inic})]$  (**20**)

- Se sintetizaron 7 compuestos heteropolinucleares de renio y metales de transición *3d*. Todos ellos fueron caracterizados desde el punto de vista estructural y magnético. Los que se indican con \* presentan resolución estructural.

- $[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]_2[\text{Ni}(\text{cyclam})]$ , (**21**)\*
- $[\text{ReCl}_5(\mu\text{-pyzCO}_2)\text{Co}(\text{neo})_2]$ , (**22**)\*
- $\text{ReCl}_5(\mu\text{-pyzCO}_2)\text{Ni}(\text{neo})_2$ , (**23**)\*
- $\{[\text{ReCl}_5(\mu\text{-pyzCO}_2)]_2[\text{Mn}(\text{neo})_2\text{Mn}(\text{neo})]\}_n$ , (**24**)\*
- $(\text{NBu}_4)_2\{[\text{ReCl}_5(\mu\text{-pyzCO}_2)]_2\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2\}$ , (**25**)\*
- $(\text{NBu}_4)_2\{[\text{ReCl}_5(\mu\text{-pyzCO}_2)]_2\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\}$ , (**26**)\*
- $(\text{NBu}_4)_2\{[\text{ReCl}_5(\mu\text{-pyzCO}_2)]_2\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2\}$ , (**27**)

Las especies (**15**) y (**18**) fueron utilizadas como ligandos complejos frente a metales de transición *3d*. En el caso de (**15**), no resultó un buen ligando complejo, ya que el compuesto heterobimetálico (**21**), resultó ser una sal en la que se observan puentes Cl, y no puentes pirazina, como se esperaba. El compuesto (**18**) en cambio, resultó un excelente ligando complejo, permitiendo la obtención de especies hetero -dinucleares y -trinucleares.

Como excepción puede mencionarse la obtención de la cadena de Mn(II)-Re(IV) sintetizada en condiciones similares a las de obtención de los compuestos heterodinucleares. Esto pudo haber ocurrido a causa de la tendencia a formar compuestos extendidos, de este tipo, que presenta el manganeso.

En lo referente a las estrategias de síntesis, ambas resultaron efectivas. Ya sea la mezcla directa de sales de metales y los ligandos así como la síntesis de bloques de construcción que luego se hacen reaccionar para obtener estructuras polinucleares. Igualmente, de todo el trabajo puede concluirse que la estrategia convencional, de uso de bloques de construcción, resulta más amigable a la hora de planificar lo que se desea obtener. Mediante la estrategia de síntesis por mezcla directa y autoensamblaje se obtuvieron compuestos polinucleares muy interesantes, de arquitecturas variadas, pero no se logró controlar ni la nuclearidad ni la arquitectura. Utilizando especies mononucleares como bloques de construcción, en cambio, la síntesis resultó mucho más controlada, pudiendo planificarse de antemano la arquitectura a obtener. Esta estrategia fue adecuada para la obtención de especies heteropolinucleares, ya que permitió anticipar como se darían las uniones en los productos, la estequiometría, que ligandos estarían presentes en el compuesto final. Igualmente, la conclusión que puede extraerse es que cada estrategia resultó efectiva para el sistema en que se utilizó.

En lo que refiere a las propiedades magnéticas, se realizó un estudio a la luz de la información estructural disponible, estableciendo comparaciones con situaciones similares reportadas en bibliografía, lo que permitió avanzar en la comprensión teórica de este tipo de sistemas.

Se obtuvieron compuestos que presentan acoplamiento antiferromagnético de los portadores de espín, los que comprenden a la mayoría de los compuestos sintetizados en esta tesis. Para los mismos se realizó un análisis teórico, logrando explicar el comportamiento observado.

También se obtuvieron sistemas que presentan acoplamiento débilmente ferromagnético entre los portadores de espín, como es el caso de los compuestos (22), (23) y (27). Estos sistemas también se estudiaron satisfactoriamente pudiendo interpretar teóricamente el comportamiento observado.

Además, algunos sistemas presentaron un estado fundamental con  $S \neq 0$ , como es el caso de los compuestos (11) y (14). Los mismos pudieron estudiarse satisfactoriamente. A su vez, se obtuvo un compuesto que presenta una propiedad magnética muy interesante y no tan común, como es el espín canting que se observa en el compuesto (24).

De todo lo anterior se concluye que en este trabajo de tesis se avanzó en el estudio y la comprensión de las propiedades magnéticas de este tipo de sistemas, así como en el desarrollo de estrategias de síntesis de compuestos polinucleares.