

UNIVERSIDAD DE GRANADA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA



TESIS DOCTORAL

**COMPUESTOS DE COORDINACIÓN MULTIDIMENSIONALES
HOMO- Y HETEROMETÁLICOS CON LIGANDOS
POLIDENTADOS DERIVADOS DE CARBOXI- Y
CIANOAZINAS. ESTUDIO MAGNETO-ESTRUCTURAL Y
TEÓRICO.**

M^a Ángeles Palacios López
Granada, 2010

Editor: Editorial de la Universidad de Granada
Autor: M^a Ángeles Palacios López
D.L.: GR 1984-2011
ISBN: 978-84-694-1169-8

COMPUESTOS DE COORDINACIÓN MULTIDIMENSIONALES HOMO- Y HETEROMETÁLICOS CON LIGANDOS POLIDENTADOS DERIVADOS DE CARBOXI- Y CIANOAZINAS. ESTUDIO MAGNETO-ESTRUCTURAL Y TEÓRICO.

Memoria presentada por **M^a Ángeles Palacios López** para aspirar al grado de Doctor
por la Universidad de Granada

Granada, diciembre de 2010

Fdo.: D. M^a Ángeles Palacios López

LOS DIRECTORES DE LA TESIS

Fdo. Dr. Enrique Colacio Rodríguez
Catedrático de Química Inorgánica
en la Universidad de Granada

Fdo. Dr. Juan Manuel Herrera Martínez
Contratado por la Universidad de Granada
en el Departamento de Química Inorgánica

Ya han pasado cuatro años...cuatro años llenos de experiencias científicas y personales que han sido posibles gracias a muchas personas a las que quiero expresar mi agradecimiento:

En primer lugar, a mis directores Enrique Colacio y Juan Manuel Herrera, por el ánimo y apoyo prestado. Especialmente a Enrique, por transmitirme la ilusión por la investigación, de quien he aprendido infinidad de cosas y del cual admiro otras muchas.

A los "Antonios" (Mota y Diéguez) por haberme ayudado en todo lo que ha estado en su mano, incluso, aunque haya estado a punto de volverlos locos en algún que otro momento. A Pepe por los buenos momentos fuera del laboratorio, a veces más necesarios e importantes. Al resto de profesores del departamento, en especial, a Puri, Nati, Juan Manuel, M^a Angustias, Josema, Jorge y José María, sin olvidar a Antonio y M^a Carmen por estar siempre que se les necesita.

A "mis dos niñas", Elsa y Ana, por ser dos grandes compañeras de laboratorio, por preocuparse por mí e intentar que siempre este bien, y por supuesto, por los maravillosos momentos que hemos compartido, que no han sido pocos y que espero sean muchísimos más.

Al resto de mis compañeros de laboratorio actuales, Elsa, Carmen, Davide, Laura, Cala y Silvia, a los recién llegados Noelia, Víctor, Fernando y Sara y, a los que ya no están, por el día a día.

A los técnicos del Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada, en especial, a Alfredo por haberme escuchado tantísimas veces y por ayudarme a despejarme cuando lo necesitaba, a Pepe por haberme hecho pasar buenos ratos desde que entendí su humor y, a Ali, por su incansable ayuda.

Thanks to Dr. Euan Brechin and his group, Ale, Steph, Giorgos, Ross, Kevin and Tom to make me feel like at home, for help me in everything and for the funny and good moments. Cheers!

Al Prof. Dominique Luneau y su grupo de investigación, especialmente a Guillaume, por la hospitalidad. Gracias a Nicolas Brefuel que hizo de esos tres meses una experiencia inolvidable.

Al Prof. Rodolphe Clérac, del Centro de Investigación Paul Pascal (Francia), por la eficacia en el estudio magnético realizado sobre algunos de mis compuestos.

Al Departamento de Mineralogía de la Universidad de Granada por permitirme realizar medidas en el difractómetro de rayos X en polvo.

Al Dr. Joan Cano, de la Universidad de Valencia, por los cálculos computacionales realizados a algunos de mis compuestos.

Al Prof. Hiroshi Sakiyama, de la Universidad de Yagamata, por sus ajustes magnéticos en el complejo dinuclear de cobalto(II).

A la Prof. Virtudes Moreno, de la Universidad de Barcelona, por sus medidas de AFM.

Al Prof. Angelo Sironi (Universidad de Milán), al Dr. Duane Choquecillo-Lazarte (Laboratorio de Estudios Cristalográficos de Granada) y al Prof. Smail Triki (Universidad de Bretaña occidental) por la resolución de estructuras cristalinas pese a la complejidad de algunas de ellas.

Al Ministerio de Educación y Ciencia por la concesión de una beca de Formación de Personal Investigador, y con la Junta de Andalucía, por la financiación de diferentes proyectos.

A mis padres, Miguel y Ángeles, a mis hermanos, Carolina, Victoria, Alejandro y "Sandra", a mi abuela, a mi "Tata" y a mi familia, por todo, imposible de expresar con palabras. Muchas gracias por vuestra confianza, por ayudarme a levantarme cada vez que he caído y por hacerme seguir siempre adelante.

A todos mis amigos por escucharme, por animarme y apoyarme incondicionalmente. Imposible no nombrar a Isabel, Lucia, Choos, Ana y Mercedes, gracias por vivir conmigo esta experiencia.

A mis padres
A mis "cuatro" hermanos

"Todo lo que ocurre, desde lo más grande a lo más chico, ocurre necesariamente"

ÍNDICE

ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS	1
SUMMARY	5
I. INTRODUCCION.....	13
I.1 QUÍMICA DE LA COORDINACIÓN Y MAGNETISMO MOLECULAR.....	15
I.1.1 Imanes Moleculares.....	15
I.1.2 Moléculas Imán.....	17
I.1.3 Cadenas Imán	21
I.1.4 Materiales moleculares que presentan transición de espín	23
I.2 BIBLIOGRAFÍA.....	28
II. ANTECEDENTES DEL TRABAJO.....	37
II.1 HELICATOS CON ACOPLAMIENTO FERROMAGNÉTICO POR POLARIZACIÓN DE ESPÍN. SISTEMAS 3d-4f	39
II.2 HELICATOS FERROMAGNÉTICOS. ORTOGONALIDAD ENTRE ORBITALES MAGNÉTICOS.....	44
I.3 COMPLEJOS DINUCLEARES DE HIERRO(II) QUE PRESENTAN TRANSICIÓN DE ESPÍN	46
II.3.1 Helicatos que presentan el fenómeno de la transición de espín.....	47
II.3.2 Complejos de hierro(II) con la familia de ligandos di(2-piridil)-1,2,4-triazoles.....	48
II.4 COMPUESTOS POLINUCLEARES CON LIGANDOS DERIVADOS DE TETRAZOLATO EN EL CAMPO DEL MAGNETISMO MOLECULAR	50
II.5 OBTENCIÓN DE CLUSTERS CON PUENTES OXIMATO	51
II.6 BIBLIOGRAFIA.....	54
III. OBJETIVOS	63
1. COMPLEJOS CON LOS LIGANDOS PUENTE 1,3-BIS(PIRIDINA-2- CARBOXAMIDA)BENCENO (H₂mbpb), 1,3-BIS(PIRIMIDINA-2- CARBOXAMIDA)BENCENO (H₂bpcb) Y 1,3-BIS(PIRAZINA-2- CARBOXAMIDA)BENCENO (H₂bpzcb)	69
1.1 INTRODUCCION.....	71
1.2 SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS PRECURSORES	73
1.2.1 Síntesis del ligando puente 1,3-bis(piridina-2-carboxamida)benceno (H₂mbpb) ..	73
1.2.2 Síntesis del ácido 4-pirimidincarboxílico.....	74
1.2.3 Síntesis del ligando puente 1,3-bis(pirimidina-2-carboxamida) benceno (H₂bpcb)	75

1.2.4 Síntesis del ligando puente 1,3-bis(pirazina-2-carboxamida)benzeno (H₂bpzcb)	76
1.3 SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS	77
1.3.1 Síntesis del complejo [Cu ₂ (mbpb) ₂]·2H ₂ O (1).....	77
1.3.2 Síntesis del complejo [Mn(hfac) ₂ (H ₂ O) ₂][Cu ₂ (mbpb) ₂ (CH ₃ CN) ₂] (2)	77
1.3.3 Síntesis del complejo [Co ₂ (mbpb) ₃]·19H ₂ O (3).....	77
1.3.4. Síntesis del complejo [Zn ₂ (Hmbpb) ₃]NO ₃ ·17H ₂ O (4).....	78
1.3.5 Síntesis del complejo [Ni ₂ (Hmbpb) ₃]ClO ₄ ·15H ₂ O (5).....	78
1.3.6 Síntesis del complejo [Ni ₂ (Hmbpb) ₃]PF ₆ ·21H ₂ O (6)	78
1.3.7 Síntesis del complejo [Co(H ₂ O) ₆][Ni ₂ (mbpb) ₃]THF·10H ₂ O (7).....	79
1.3.8 Síntesis de la cadena [{Ag ₂ (H ₂ O)[Ni ₂ (mbpb) ₃]·11H ₂ O] _n (8).....	79
1.3.9 Síntesis de la cadena [{[Ni ₂ (mbpb) ₃]Tb(H ₂ O) ₅ }(NO ₃)·3THF·7H ₂ O] _n (9).....	80
1.3.10 Síntesis de la cadena [{[Ni ₂ (mbpb) ₃]Gd(H ₂ O) ₆ }(CF ₃ SO ₃)·7H ₂ O] _n (10)	80
1.3.11 Síntesis de la cadena [{[Ni ₂ (mbpb) ₃]Tb(H ₂ O) ₆ }(CF ₃ SO ₃)·7H ₂ O] _n (11).....	81
1.3.12 Síntesis de la cadena [{[Ni ₂ (mbpb) ₃]Dy(H ₂ O) ₆ }(CF ₃ SO ₃)·7H ₂ O] _n (12).....	81
1.3.13 Síntesis del complejo Na ₂ [Ni ₂ (bpcb) ₃]·10H ₂ O (13)	81
1.3.14 Síntesis del complejo (PPh ₄) ₂ [Ni ₂ (bpcb) ₃]	82
1.3.15 Síntesis del complejo [Cu ₂ (bpcb) ₂ (H ₂ O) ₂]·3H ₂ O (14)	82
1.3.16 Síntesis del complejo [Ni(H ₂ O) ₅ Ni ₂ (bpcb) ₃]·17H ₂ O (15)	83
1.3.17 Síntesis del complejo [Co(H ₂ O) ₅ Ni ₂ (bpcb) ₃]·15H ₂ O (16)	83
1.3.18 Síntesis del complejo [Zn(H ₂ O) ₄ Ni ₂ (bpcb) ₃]·6H ₂ O (17)	83
1.3.19 Síntesis del compuesto (PPh ₄) _n [[Ni ₂ (bpcb) ₃] ₂ [Mn(acen)] ₃] _n (18)	83
1.3.20 Síntesis del complejo Na ₂ [Ni ₂ (bpzcb) ₃]·16H ₂ O (19)	84
1.3.21 Síntesis del complejo [Cu ₂ (bpzcb) ₂ (H ₂ O) ₂]·2H ₂ O (20)	84
1.3.22 Síntesis de la cadena [{[Ni ₂ (bpzcb) ₃]Tb(H ₂ O) ₅ }(CF ₃ SO ₃)·THF·5(H ₂ O)] _n (21).....	85
1.3.23 Síntesis de la cadena [{[Ni ₂ (bpzcb) ₃]Gd(H ₂ O) ₄ (NO ₃)}·2THF·3H ₂ O] _n (22)	85
1.3.24 Síntesis de la cadena [{[Ni ₂ (bpzcb) ₃]Tb(H ₂ O) ₄ (NO ₃)}·2THF·6H ₂ O] _n (23).....	86
1.4 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS CON EL LIGANDO H₂mbpb ..	87
1.4.1 Ligando H₂mbpb	87
1.4.1.1 Estructura cristalina del ligando H₂mbpb	87
1.4.2 Complejo [Cu ₂ (mbpb) ₂]·2H ₂ O (1)	89
1.4.2.1 Estructura cristalina del compuesto 1	89
1.4.2.2 Propiedades magnéticas del compuesto 1	93
1.4.2.3 Cálculos computacionales para el compuesto 1	95

1.4.3 Complejo $[\text{Mn}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}_2(\text{mbpb})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (2)	101
1.4.3.1 Estructura cristalina del compuesto 2	101
1.4.3.2 Propiedades magnéticas para el compuesto 2	104
1.4.3.3 Cálculos computacionales del compuesto 2	105
1.4.4 Complejos $[\text{Co}_2(\text{mbpb})_3] \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ (3), $[\text{Zn}_2(\text{Hmbpb})_3]\text{NO}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ (4), $[\text{Ni}_2(\text{Hmbpb})_3]\text{ClO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (5), $[\text{Ni}_2(\text{Hmbpb})_3]\text{PF}_6 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ (6)	109
1.4.4.1 Estructura cristalina de los compuestos 3 , 4 , 5 y 6	110
1.4.4.2 Propiedades magnéticas y estudios teóricos de los complejos 5 y 6	116
1.4.4.3 Propiedades luminiscentes del compuesto 4	119
1.4.4.4 Interacción con el ADN de los compuestos 4 y 5	120
1.4.5 Complejo $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}_2(\text{mbpb})_3]\text{THF} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (7)	121
1.4.5.1 Estructura cristalina del compuesto 7	121
1.4.5.2 Propiedades magnéticas del compuesto 7	123
1.4.6 Complejo $\{[\text{Ag}_2(\text{H}_2\text{O})[\text{Ni}_2(\text{mbpb})_3]] \cdot 11\text{H}_2\text{O}\}_n$ (8)	127
1.4.6.1 Estructura cristalina del compuesto 8	127
1.4.6.2 Propiedades magnéticas del compuesto 8	130
1.4.7 SISTEMAS UNIDIMENSIONALES Ni-Ni-Ln	131
1.4.7.1 Complejo $\{[\text{Ni}_2(\text{mbpb})_3]\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_5\}(\text{NO}_3) \cdot 3\text{THF} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (9)	132
1.4.7.1.1 Estructura cristalina del compuesto 9	133
1.4.7.1.2 Propiedades magnéticas del compuesto 9	135
1.4.7.2 Complejos $\{[\text{Ni}_2(\text{mbpb})_3]\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_6\}(\text{CF}_3\text{SO}_3) \cdot 7\text{H}_2\text{O}\}_n$ (10) $\{[\text{Ni}_2(\text{mbpb})_3]\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_6\}(\text{CF}_3\text{SO}_3) \cdot 7\text{H}_2\text{O}\}_n$ (11), $\{[\text{Ni}_2(\text{mbpb})_3]\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_6\}(\text{CF}_3\text{SO}_3) \cdot 7\text{H}_2\text{O}\}_n$ (12)	138
1.4.7.2.1 Estructura cristalina de los compuestos 10 , 11 y 12	139
1.4.7.2.2 Propiedades magnéticas del compuesto 10	143
1.4.7.2.3 Propiedades magnéticas del compuesto 11	144
1.4.7.2.4 Propiedades magnéticas del compuesto 12	145
1.5 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS CON EL LIGANDO H₂bpcb ...	147
1.5.1 Complejo $\text{Na}_2[\text{Ni}_2(\text{bpcb})_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (13)	147
1.5.1.1 Estructura cristalina del compuesto 13	148
1.5.1.2 Propiedades magnéticas y cálculos computacionales del compuesto 13	150
1.5.2 Complejo $[\text{Cu}_2(\text{bpcb})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (14)	152
1.5.2.1 Estructura cristalina del compuesto 14	152
1.5.2.2 Propiedades magnéticas y cálculos computacionales del compuesto 14	155

1.5.3 Complejos $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Ni}_2(\text{bpcb})_3] \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ (15), $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Ni}_2(\text{bpcb})_3] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (16), $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Ni}_2(\text{bpcb})_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (17).....	157
1.5.3.1 Estructura cristalina de los compuestos 15 , 16 y 17	157
1.5.3.2 Propiedades magnéticas del compuestos 15	160
1.5.3.3 Propiedades magnéticas del compuesto 16	163
1.5.3.4 Propiedades magnéticas del compuesto 17	164
1.5.4 Complejo $(\text{PPh}_4)_n\{[\text{Ni}_2(\text{bpcb})_3]_2[\text{Mn}(\text{acen})]_3\}_n$ (18).....	166
1.5.4.1 Estructura cristalina del compuesto 18	166
1.6 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS CON EL LIGANDO	
H₂bpzcb	170
1.6.1 Complejo $\text{Na}_2[\text{Ni}_2(\text{bpzcb})_3] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (19).....	170
1.6.1.1 Propiedades magnéticas del compuesto 19	170
1.6.2 Complejo $[\text{Cu}_2(\text{bpzcb})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (20).....	172
1.6.2.1 Estructura del compuesto 20	172
1.6.2.2 Propiedades magnéticas y cálculos computacionales del compuesto 20	174
1.6.3 Complejo $\{[\text{Ni}_2(\text{bpzcb})_3]\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_5\}(\text{CF}_3\text{SO}_3) \cdot \text{THF} \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (21).....	178
1.6.3.1 Estructura cristalina del compuesto 21	178
1.6.3.2 Propiedades magnéticas del compuesto 21	181
1.6.4 Complejos $\{[\text{Ni}_2(\text{bpzcb})_3]\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)\} \cdot 2\text{THF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (22) y $\{[\text{Ni}_2(\text{bpzcb})_3]\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)\} \cdot 2\text{THF} \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ (23).....	184
1.6.4.1 Estructura cristalina de los compuestos 22 y 23	184
1.6.4.2 Propiedades magnéticas del compuesto 22	187
1.6.4.3 Propiedades magnéticas del compuesto 23	188
1.7 CONCLUSIONES.....	190
1.8 BIBLIOGRAFIA.....	196
2. COMPLEJOS CON LOS LIGANDOS PUENTE 2-PIRIMIDINCARBOXAMIDA	
AZINA (pmhpm) Y 3,5-BIS(PIRIMIDIN-2-YL)-1,2,4-TRIAZOL (Hbpmt)	201
2.1 INTRODUCCIÓN.....	203
2.2 SÍNTESIS DE LOS PRECURSORES.....	204
2.2.1 Síntesis del ligando 2-pirimidincarboxamida azina (pmhpm).....	204
2.2.2 Síntesis del ligando 3,5-bis(pirimidin-2-yl)-1,2,4-triazol (Hbpmt).....	206
2.3 SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS.....	206
2.3.1 Síntesis del complejo $[\text{Cu}_2(\text{pmhpm})_3](\text{ClO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (24).....	206
2.3.2 Síntesis del complejo $[\text{Co}_2(\text{pmhpm})_3](\text{ClO}_4)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (25).....	206

2.3.3 Síntesis del complejo $[\text{Ni}_2(\text{pmhpm})_3](\text{ClO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (26)	206
2.3.4 Síntesis del complejo $[\text{Mn}_2(\text{pmhpm})_3](\text{ClO}_4)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (27)	207
2.3.5 Síntesis del complejo $[\text{Fe}_2(\text{pmhpm})_3](\text{ClO}_4)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (28)	207
2.3.6 Síntesis del complejo $[\text{Cu}_2(\text{pmhpm})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (29)	207
2.3.7 Síntesis del complejo $[\text{Cu}_3(\text{bpmt})_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (30)	208
2.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	209
2.4.1 Ligando pmhpm	209
2.4.1.1 Estructura cristalina del ligando pmhpm	209
2.4.2 Complejos $[\text{Cu}_2(\text{pmhpm})_3](\text{ClO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (24), $[\text{Co}_2(\text{pmhpm})_3](\text{ClO}_4)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (25), $[\text{Ni}_2(\text{pmhpm})_3](\text{ClO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (26), $[\text{Mn}_2(\text{pmhpm})_3](\text{ClO}_4)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (27) y $[\text{Fe}_2(\text{pmhpm})_3](\text{ClO}_4)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (28)	211
2.4.2.1 Estructura cristalina de los compuestos 24 y 25	211
2.4.2.2 Estructura cristalina de los compuestos 26 , 27 y 28	215
2.4.2.3 Propiedades magnéticas del compuesto 24	219
2.4.2.4 Propiedades magnéticas del compuesto 25	221
2.4.2.5 Propiedades magnéticas del compuesto 26	224
2.4.2.6 Propiedades magnéticas del compuesto 27	225
2.4.2.7 Propiedades magnéticas del compuesto 28	227
2.4.3 Complejo $[\text{Cu}_2(\text{pmhpm})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (29)	229
2.4.3.1 Estructura cristalina del compuesto 29	229
2.4.3.2 Propiedades magnéticas del compuesto 29	232
2.4.5 Complejo $[\text{Cu}_3(\text{bpmt})_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (30)	233
2.4.5.1 Estructura cristalina del compuesto 30	234
2.4.5.2 Propiedades magnéticas del compuesto 30	236
2.5 CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	238
2.6 BIBLIOGRAFÍA	240
3. COMPLEJOS CON EL LIGANDO PUENTE ANIÓNICO 5-PIRIMIDIL-	
TETRAZOLATO (pmtz)	241
3.1 INTRODUCCIÓN	243
3.2 SÍNTESIS DE LOS PRECURSORES	245
3.2.1 Síntesis de la sal sódica del ligando 5-pirimidil-tetrazolato Napmtz·H₂O	245
3.2.2 Síntesis del complejo $[\text{Co}(\text{pmtz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	245
3.2.3 Síntesis del complejo $[\text{Ni}(\text{pmtz})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	246
3.3 SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS	247

3.3.1 Síntesis del polímero $\{\text{CoNi}(\text{pmtz})_4\}_n$ (31)	247
3.3.2 Síntesis del complejo $[\text{Cu}_2(\text{pmtz})(\text{tren})_2](\text{ClO}_4)_3$ (32)	247
3.3.3 Síntesis del complejo $[\text{Ni}_2(\text{pmtz})(\text{tren})_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (33)	247
3.3.4 Síntesis del complejo $[\text{Cu}_4(\text{pmtz})_4(\text{tmda})_4](\text{ClO}_4)_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (34)	248
3.3.5 Síntesis de la cadena $\{\text{Ni}_2(\text{pmtz})_2(\text{ampa})_2\}_n(\text{SCN})_{2n}$ (35)	248
3.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	249
3.4.1 Complejo $\{\text{CoNi}(\text{pmtz})_4\}_n$ (31)	249
3.4.1.1 Estructura cristalina del compuesto 31	249
3.4.1.2 Propiedades magnéticas del compuesto 31	251
3.4.2 Complejos $[\text{Cu}_2(\text{pmtz})(\text{tren})_2](\text{ClO}_4)_3$ (32), $[\text{Ni}_2(\text{pmtz})(\text{tren})_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (33), $[\text{Cu}_4(\text{pmtz})_4(\text{tmda})_4](\text{ClO}_4)_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (34) y $\{\text{Ni}_2(\text{pmtz})_2(\text{ampa})_2\}_n(\text{SCN})_{2n}$ (35)	255
3.4.2.1 Complejo $[\text{Cu}_2(\text{pmtz})(\text{tren})_2](\text{ClO}_4)_3$ (32)	256
3.4.2.1.1 Estructura cristalina del compuesto 32	256
3.4.2.1.2 Propiedades magnéticas del compuesto 32	258
3.4.2.2 Complejo $[\text{Ni}_2(\text{pmtz})(\text{tren})_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (33)	259
3.4.2.2.1 Estructura cristalina del compuesto 33	259
3.4.2.2.2 Propiedades magnéticas del compuesto 33	261
3.4.2.3 Complejo $[\text{Cu}_4(\text{pmtz})_4(\text{tmda})_4](\text{ClO}_4)_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (34)	263
3.4.2.3.1 Estructura cristalina del compuesto 34	263
3.4.2.3.2 Propiedades magnéticas del compuesto 34	266
3.4.2.4 Complejo $\{\text{Ni}_2(\text{pmtz})_2(\text{ampa})_2\}_n(\text{SCN})_{2n}$ (35)	268
3.4.2.4.1 Estructura cristalina del compuesto 35	268
3.4.2.4.2 Propiedades magnéticas del compuesto 35	270
3.4.3 Conclusiones magneto-estructurales de los compuestos 32 , 33 , 34 y 35	272
3.4.4 Cálculos computacionales de los compuestos 32 , 33 , 34 y 35	272
3.5 CONCLUSIONES	283
3.6 BIBLIOGRAFÍA	285
4. COMPLEJOS CON LOS LIGANDOS PUENTE PIRIMIDINA-2-CARBOXAMIDAOXIMA (Hpmox) Y BIPRIDINA-2-CARBOXAMIDAOXIMA (Hbipyox)	289
4.1 INTRODUCCIÓN	291
4.2 SÍNTESIS DE LOS PRECURSORES	293
4.2.1 Síntesis del ligando puente bipyridina-2-carboxamidaoxima (Hbipyox)	293
4.2.2 Síntesis del ligando puente pirimidina-2-carboxamidaoxima (Hpmox)	294

4.3 SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS	295
4.3.1 Síntesis del complejo $[\text{Ni}_4(\text{bipyox})_4(\text{Cl})_2(\text{MeOH})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{MeOH}$ (36)	295
4.3.2 Síntesis del complejo $[\text{Ni}_4(\text{bipyox})_4(\text{N}_3)_2(\text{MeOH})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{MeOH}$ (37)	295
4.3.3 Síntesis del complejo $[\text{Ni}_4(\text{pmox})_4(\text{pz})_2(\text{PhCOO})_2(\text{MeOH})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 7\text{MeOH}$ (38) ...	296
4.3.4 Síntesis del complejo $[\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{pmox})_6](\text{ClO}_4) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (39)	296
4.3.5 Síntesis del complejo $[\text{Ni}_2\text{Fe}(\text{pmox})_6](\text{ClO}_4) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (40)	296
4.3.6 Síntesis del complejo $[\text{Ni}_2\text{Tb}(\text{pmox})_6](\text{NO}_3) \cdot 11\text{CH}_3\text{OH}$ (41)	297
4.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	298
4.4.1 Complejos $[\text{Ni}_4(\text{bipyox})_4(\text{Cl})_2(\text{MeOH})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{MeOH}$ (36) y $[\text{Ni}_4(\text{bipyox})_4(\text{N}_3)_2(\text{MeOH})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{MeOH}$ (37)	298
4.4.1.1 Estructura cristalina del compuesto 36	298
4.4.1.2 Estructura cristalina del compuesto 37	301
4.4.1.3 Propiedades magnéticas de los compuestos 36 y 37	303
4.4.2 Complejo $[\text{Ni}_4(\text{pmox})_4(\text{pz})_2(\text{PhCOO})_2(\text{MeOH})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 7\text{MeOH}$ (38)	305
4.4.2.1 Estructura cristalina del compuesto 38	306
4.4.2.2 Propiedades magnéticas del compuesto 38	309
4.4.3 Correlaciones magneto-estructurales de los compuestos 36 , 37 y 38	310
4.4.4 Cálculos computacionales de los compuestos 36 , 37 y 38	311
4.4.5 Complejos $[\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{pmox})_6](\text{ClO}_4) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (39), $[\text{Ni}_2\text{Fe}(\text{pmox})_6](\text{ClO}_4) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (40) y $[\text{Ni}_2\text{Tb}(\text{pmox})_6](\text{NO}_3) \cdot 11\text{CH}_3\text{OH}$ (41)	317
4.4.5.1 Estructura cristalina de los compuestos 39 y 40	318
4.4.5.2 Estructura cristalina del compuesto 41	321
4.4.5.3 Propiedades magnéticas del compuesto 39	323
4.4.5.4 Propiedades magnéticas del compuesto 40	325
4.4.5.5 propiedades magnéticas del compuesto 41	327
4.5 CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	329
4.6 BIBLIOGRAFÍA	332
CONCLUSIONS	335
ANEXO I: INSTRUMENTACIÓN	345
ANEXO II: ARTÍCULOS PUBLICADOS	355

ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

H₂mbpb	1,3-bis(piridina-2-carboxamida)bencono
H₂bpcb	1,3-bis(pirimidina-2-carboxamida)bencono
H₂bpzcb	1,3-bis(pirazina-2-carboxamida)bencono
pmhpm	2-pirimidincarboxamida azina
abpmt	4-amino-3,5-bid(pirimidin-2-yl)-1,2,4-triazol
Hbpmt	3,5-bid(pirimidin-2-yl)-1,2,4-triazol
pmtz	5-pirimidiltetrazolato
Hpmox	Pirimidina-2-carboxamidaoxima
Hbipyox	Bipiridina-2-carboxamidaoxima
tren	Tris(2-aminoetil)amina
tetren	tetraetilenpentamina
acen	N,N'-etilenbis(acetilacetonaaiminato)
tmda	N,N,N',N'-tetrametilenetilendiamina
ampa	Bis(3-aminopropil)amina
hfac	hexafluoroacetilacetionato
THF	Tetrahidrofurano
DMSO	Dimetilsulfoxido
M	Magnetización
H	Campo Magnético
J	Constante de acoplamiento magnética
g	Factor de Zeeman
zJ'	Interacciones Intermoleculares
TIP	Paramagnetismo Independiente de la Temperatura
ZFS	Desdoblamiento a campo cero
D	Parámetro de desdoblamiento a campo cero
S	Espín
so	Espín-órbita
λ	Parámetro de acoplamiento espín-órbita
θ	Constante de Weiss
C	Constante de Curie
L	Momento angular orbital
AF	Antiferromagnetismo
F	Ferromagnetismo
κ	Factor de reducción orbital
χ_M	Susceptibilidad Magnética
T_c	Temperatura crítica
T_{amb}	Temperatura ambiente
M_r	Masa Molecular
0D	cerodimensional
1D	unidimensional
2D	bidimensional
3D	tridimensional
tz	tetrazolato
ox	oximato
py	piridina
pm	pirimidina
pz	pirazina
SMM	Molécula imán
SCM	Cadena imán
MM	Iman molecular
SCO	Transición de espín
MOF	Metal-organic framework
AE	Análisis Elemental
IR	Espectro Infrarrojo
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
DRX	Difracción de Rayos X

DFT	Teoría del Funcional de la Densidad
AFM	Microscopía de Fuerza Atómica
TG	Análisis termogravimétrico
SEM	Microscopía electrónica de barrido

SUMMARY

In recent years there has been a growing interest in the deliberate design and preparation of a wide range of molecular materials with predetermined and unusual physical properties or association of physical properties. This PhD thesis falls within the field of Molecular Magnetism and the aim of this work is the preparation of polydentate ligands derived from carboxy- and cyanoazines and the magneto-structural study of their complexes.

The introduction deals with topics that are of currently interest in Molecular Magnetism based on coordination compounds, such as spin polarization mechanism to promote ferromagnetic interactions, single-molecule magnets (SMM), single-chain magnets (SCM) and spin crossover compounds. Likewise, a overview of the coordination chemistry of tetrazolate, carboxamideazines and carboxamideoximes is included as well as the field where these coordination compounds find potential applications.

The first chapter, deals with the preparation of three new ligands, 1,3-bis(R-2-carboxamide)benzene (R=pyridine, pyrimidine and pyrazine), which are made of two azine rings linked to a *m*-phenylene moiety through amide groups. Recent experimental and theoretical studies on dinuclear copper(II) complexes with bisbidentate bridging ligands bearing *m*-phenylene linkers have unambiguously shown that the strength of the ferromagnetic interaction between Cu^{II} ions can be tuned by controlling the electronic effects of the groups joined to the *m*-phenylene moiety. Indeed, groups increasing the spin density on the *m*-phenylene region lead to enhanced ferromagnetic exchange interactions and *vice versa*. In this context, the bisbidentate dinucleating bridging ligands (1,3-bis(R-2-carboxamide) benzene) has been used to obtain dinuclear complexes with comparatively stronger ferromagnetic interactions. With the ligand 1,3-bis(pyridine-2-carboxamide)benzene (*H₂mbpb*), double stranded Cu₂^{II}-metallacyclic and triple stranded Co₂^{III}, Zn₂^{II} and Ni₂^{II}-mesohelicate complexes have been prepared and structurally characterised. Within the dinuclear molecules, metals ions are bridged by bisbidentate *mbpb* ligands, which are coordinated through the pyridine and amidato nitrogen donor atoms. Cu₂ and Ni₂ complexes exhibit ferromagnetic coupling between the metal ions through the bridging ligands. The Cu₂ complexes, in agreement with the proposed objective, exhibit enhanced ferromagnetic properties with respect to other bisbidentate bridging ligands bearing *m*-phenylene linkers.

The anionic dinuclear complex $[\text{Ni}_2(\text{mbpb})_3]^{2-}$, with intradinuclear ferromagnetic interaction, has been used as ligand for other metals ions, such as Ag^I or Ln^{III} (Gd^{III} , Dy^{III} , Tb^{III}), affording novel 3d-3d-4f carboxamidate-bridged 1D heterometallic complexes. The aim of this assembly process is to provide one-dimensional systems that can eventually behave as single-chain magnets (SCM). The structural and magnetic properties of these new materials have been studied in detail. The results show that the interaction between the Ln^{III} and the Ni^{II} ions is, in all cases, ferromagnetic. Alternating current (a.c.) measurements reveal that, unfortunately, these new systems do not exhibit SCM behaviour. This is a consequence of the weakness of the intrachain Ln-Ni interactions, which avoid the establishment of a large 1D correlation length above 2 K.

The ligands, 1,3-bis (pyrimidine-2-carboxamide)benzene ($H_2\text{bpcb}$) and 1,3-bis (pyrazine-2-carboxamide)benzene ($H_2\text{bpzb}$) have additional nitrogen donor atoms belonging to the diazine rings which, in principle, may increase the coordination ability of the ligand to metal ions and/or metal complexes. These ligands form, as the $H_2\text{mbpb}$, double stranded Cu_2 -metallacyclic and triple stranded Ni_2 -mesohelicate complexes, which, as expected, show ferromagnetic coupling between the metal centres through the bridging ligands by the spin polarization mechanism. Interestingly, the reaction of $[\text{Ni}_2(\text{bpcb})_3]^{2-}$ with a large excess of $\text{M}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)_2$ salts ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}^{\text{II}}$, Co^{II} and Zn^{II}) affords trinuclear complexes, where the $[\text{Ni}_2(\text{bpcb})_3]^{2-}$ unit is linked to one M^{II} ion through the outward nitrogen atom of one pyrimidine ring. Because these complexes are neutral and the outward nitrogen atoms have a poor basic character, extended structures are not formed. For the compounds Ni_2Ni and Ni_2Co , the results of the magnetic study suggest the existence of two exchange interactions (ferromagnetic and antiferromagnetic). Within the $[\text{Ni}_2(\text{bpcb})_3]^{2-}$ unit the exchange coupling between Ni^{II} ions is ferromagnetic, whereas the interaction mediated through the pyrimidine ring is antiferromagnetic in nature. As expected, the magnetic behaviour of Ni_2Zn is very similar to $[\text{Ni}_2(\text{bpcb})_3]^{2-}$ unit due the diamagnetic character of Zn^{II} centres.

The reaction of $[\text{Ni}_2(\text{bpcb})_3]^{2-}$ with $[\text{Mn}(\text{acen})\text{Cl}]$ (acen = N, N'-ethylenebis(acetylacetonate imine)) in 1:4 molar ratio, using acetonitrile as solvent, afforded a 2D honeycomb complex in which, the $[\text{Ni}_2(\text{bpcb})_3]^{2-}$ is coordinated to three $[\text{Mn}(\text{acen})]$ units through two amidate oxygen atoms and one of the outward pyrimidyl nitrogen atoms.

When the $[\text{Ni}_2(\text{bpcb})_3]^{2-}$ anion is used as ligand toward Ln^{III} ions not definite products have been obtained, until now. However, the 1,3-bis(pyrazine-2-carboxamide)benzene ($H_2\text{bpzb}$) is also able to produce novel 3d-3d-4f 1D systems where the Ni^{II} and Ln^{III} ions (Tb^{III} and Gd^{III}) are bridged by carboxamidate bridging groups. These chains exhibit a ferromagnetic interaction between Ni^{II} and Ln^{III} along the chain. Despite the anisotropy of the Tb^{III} ions and the existence of a relevant ferromagnetic interaction along the chains, these compounds do not exhibit magnetic slow relaxation and consequently SCM behaviour.

In chapter 2, the magneto-structural results for a series of dinuclear triple stranded helicates of formula $[\text{M}_2(\text{pmhpm})_3](\text{ClO}_4)_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{CH}_3\text{CN}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{II}}$) and the dinuclear double stranded helicate of formula $[\text{Cu}_2(\text{pmhpm})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, prepared from the ligand 2-pyrimidinecarboxamide azine (*pmhpm*), are reported. All these dinuclear complexes exhibit very weak magnetic exchange interactions, which are either ferromagnetic or antiferromagnetic in nature. This is due to the fact that the average twist angle between metal chelate rings ($\text{M}-\text{N}_{\text{diazine}}-\text{C}-\text{C}-\text{N}_{\text{pm}}$) are very close to the crossover point from antiferromagnetic to ferromagnetic interaction. It would be reasonable to assume that there is a range for this crossover point for isostructural compounds with different metal ions, which would explain why some compounds exhibit weak antiferromagnetic interactions between the metal ions and the rest weak ferromagnetic interactions for similar values of the twist angle.

Probably, the most interesting result for this kind of compounds is the abrupt spin transition that exhibits the complex $[\text{Fe}_2(\text{pmhpm})_3](\text{ClO}_4)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ($T_{\text{c}\downarrow} = 322 \text{ K}$ and $T_{\text{c}\uparrow} = 382 \text{ K}$), with a wide hysteresis of 60 K, one of the bigger observed so far. When we perform some thermal cycles, the wide hysteresis disappears because of the compound loses the solvent molecules and consequently the cooperativity, which is established by hydrogen bond interactions.

In addition to this, a new ligand, 3,5-bis(pyrimidin-2-yl)-1,2,4-triazole (*Hbpmt*) has been prepared from the *pmhpm* ligand. The ligand has a large variety of potential bridging coordination modes. The first results show that this ligand is able to afford polynuclear complexes.

Thus, the reaction of *Hbpmt* with copper(II) nitrate leads to the formation of a trinuclear complex of formula $[\text{Cu}_3(\text{bpmt})_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$. This compound exhibits a moderate antiferromagnetic coupling between Cu^{II} ions. This versatile ligand opens the door toward the design and preparation of new polynuclear systems with interesting magnetic properties.

Chapter 3 reports the structural and magnetic properties of a series of coordination complexes synthesized from the 5-pyrimidyl-tetrazolate versatile ligand (*pmtz*), that has six basic nitrogen atoms and, consequently, exhibit a variety of bridging coordination modes. Until now, only a few polynuclear complexes containing paramagnetic transition metal ions and the *pmtz* bridging ligand have been reported so far and in no case could the magnitude of the magnetic exchange interaction between the metal ions be determined. In this chapter simple *pmtz* bridged polynuclear copper(II) and nickel(II) complexes were prepared with the aim of determining how efficient different bridging coordination modes of the *pmtz* ligand are in mediating antiferromagnetic interactions. The magneto-structural results, as well as DFT theoretical calculations, have shown how effective are the different bridging coordination modes of the *pmtz* ligand in mediating antiferromagnetic exchange interactions. These results will be very useful for the design of magnetically interesting *pmtz*-containing materials in the near future.

Additionally, the first example of a bimetallic complex that behaves as a spin-canted antiferromagnet below 18 K has been also reported in this chapter. Although Co^{II} and Ni^{II} ions have different spin values, the spin-canted structure can be formed because of the accidental compensation of their magnetic moments.

Finally, in chapter 4, the magneto-structural properties of a series of homo- and heterometallic complexes are reported. These complexes have been prepared from pyrimidine-2-carboxamideoxime (*Hpmox*) and bipyridine-2-carboxamideoxime (*Hbpyox*) ligands.

Three new examples of the rare tetrametallic Ni^{II} clusters with tetrahedral geometry containing either the *Hpmox* or the *Hbpyox* ligands have also been reported in this chapter. The Ni_4 unit can also be viewed as a cube with monoatomic [O-oxime] and diatomic [NO oxime] bridging groups as atom edges, which define two almost square-planar $\text{Ni}(\mu\text{-O})_2\text{Ni}$ rings and four irregular hexagonal $\text{Ni}(\text{NO})_2\text{Ni}$ rings. All of them exhibit a $S=0$ ground state.

The magneto-structural results and density-functional theory (DFT) calculations demonstrate that the exchange interactions inside the $\text{Ni}(\mu\text{-O})_2\text{Ni}$ square rings depend on the Ni-O-Ni bridging angle (θ) and the out-of-plane angle of the NO oximate bridging group with respect to the $\text{Ni}(\mu\text{-O})_2\text{Ni}$ plane (τ), whereas the interactions propagated through the Ni-N-O(Ni)-Ni exchange pathways defining the side of the hexagonal rings depend on the Ni-N-O-Ni torsion angle (α). In both cases, theoretical magneto-structural correlations were obtained, which allow the prediction of the angle for which ferromagnetic interactions are expected. In one of these compounds, the existence of the axial magnetic exchange pathway through the *syn-syn* benzoate bridge may also contribute (in addition to the θ and τ angles) to the observed ferromagnetic interaction by orbital countercomplementarity, which has been supported by DFT calculations. Finally, DFT calculations clearly show that the antiferromagnetic exchange increases when the dihedral angle between the O-Ni-O planes of the $\text{Ni}(\mu\text{-O})_2\text{Ni}$ square ring, β , increases. All these results can be very useful to design carboxamideoxime bridged nickel(II) clusters with predefined magnetic properties.

From the *Hpmox* ligand, a series of linear trinuclear bimetallic complexes of formula Ni_2M ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Mn}^{\text{III}}, \text{Fe}^{\text{III}}, \text{Tb}^{\text{III}}$) have been prepared. The trinuclear complexes contains two $[\text{Ni}(\text{pmox})_3]^-$ moieties acting as a tridentate ligand through the oximate oxygen atoms to the central M^{III} ion ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Mn}^{\text{III}}, \text{Fe}^{\text{III}}, \text{Tb}^{\text{III}}$). The Ni_2Mn and Ni_2Fe compounds exhibit antiferromagnetic interactions between the central M^{III} ion and the external Ni^{II} ions. DFT calculations confirms that the interaction occurs though the σ pathway involving the p orbitals of the oximate nitrogen and oxygen atoms and the e_g type magnetic orbitals of the Ni^{II} and M^{III} ions.

I. INTRODUCCIÓN

I.1 QUÍMICA DE LA COORDINACIÓN Y MAGNETISMO MOLECULAR

Desde hace más de tres décadas, la Química de la Coordinación ha jugado un papel fundamental en el nacimiento y desarrollo de una nueva disciplina, el Magnetismo Molecular.¹ Su contribución se extiende desde la preparación de compuestos dinucleares de cobre(II),² que sirvieron de modelos para conocer la naturaleza de la interacción de canje magnético entre dos centros metálicos a través de un determinado ligando puente, hasta el diseño de imanes moleculares tridimensionales (MM),³ moléculas y cadenas imán (SMM⁴ y SCM)⁵, compuestos de coordinación que presentan transición de espín,⁶ o materiales que combinan propiedades magnéticas interesantes y otras propiedades como conductividad eléctrica, quiralidad, porosidad o fotomagnetismo.⁷

I.1.1 Imanes Moleculares

Uno de los primeros objetivos en el campo del Magnetismo Molecular fue el diseño y la síntesis de imanes moleculares. Se pretendía así obtener sistemas moleculares que combinarán las propiedades de un imán clásico (coercitividad, magnetización remanente, estabilidad, temperatura crítica elevada, etc.) con otras propiedades ligadas a su carácter molecular, como por ejemplo imanes de baja densidad, imanes transparentes e imanes multifuncionales, que combinen propiedades magnéticas con otras propiedades como conductividad, quiralidad, porosidad o fotomagnetismo.⁸

Los imanes moleculares basados en compuestos de coordinación están formados, generalmente, por iones paramagnéticos unidos a través de ligandos puente, dando lugar a estructuras extendidas tridimensionales, en las que tiene lugar una interacción de canje entre los espines de dichos iones paramagnéticos a través del ligando puente. A medida que la interacción de canje es mayor, también lo es la T_c ; temperatura por debajo de la cual el compuesto se comporta como imán. En función de la naturaleza de la interacción de canje (ferro- o antiferromagnética) se han obtenido ferro- o ferri-imanés moleculares con temperaturas de Curie iguales o superiores a la temperatura ambiente.⁹

Igualmente, se han preparado imanes moleculares de tipo *ferroimanés débiles*,¹⁰ en los que los diferentes centros metálicos presentan un mismo estado fundamental de

espín y la interacción de canje es antiferromagnética. En estos sistemas los momentos magnéticos no se anulan completamente, debido a la existencia de *spin canting*. Este tipo de ferroimanes suelen estar formados por iones paramagnéticos con una elevada anisotropía y/o su estructura presenta una baja simetría. Uno de los ejemplos más representativos de este tipo de imanes moleculares se recoge en la figura I.1, donde un compuesto tridimensional de hierro(III) se comporta como un imán molecular por debajo de 70 K debido a *spin-canting*. En este caso, el mecanismo que produce dicho fenómeno es el canje antisimétrico, que está relacionado con la ausencia de centro de inversión en la estructura.¹¹

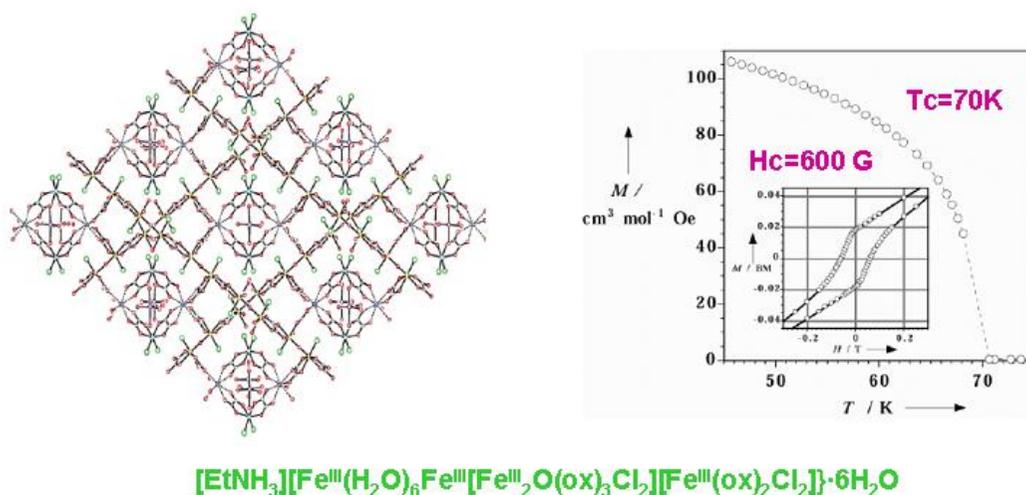


Figura I.1: Vista del complejo a lo largo del eje *b* y representación de las propiedades magnéticas de dicho compuesto.

Por otro lado, aprovechando su carácter molecular, se han preparado imanes multifuncionales, tales como imanes moleculares fotomagnéticos¹² o imanes que combinan propiedades magnéticas y conductividad,^{7c} magnéticas y porosidad,¹³ magnéticas y ópticas, etc.^{7b} Un bello ejemplo lo constituye el [BEDT-TTF][MnCr(C₂O₄)₃], un material híbrido en el que la parte orgánica es responsable de la conductividad eléctrica, mientras que el esqueleto inorgánico proporciona ferromagnetismo con una $T_c = 5.5$ K.¹⁴ El material, por lo tanto, se comporta como un conductor ferromagnético, donde componentes diferentes son los responsables de la conductividad eléctrica y del magnetismo (figura I.2).

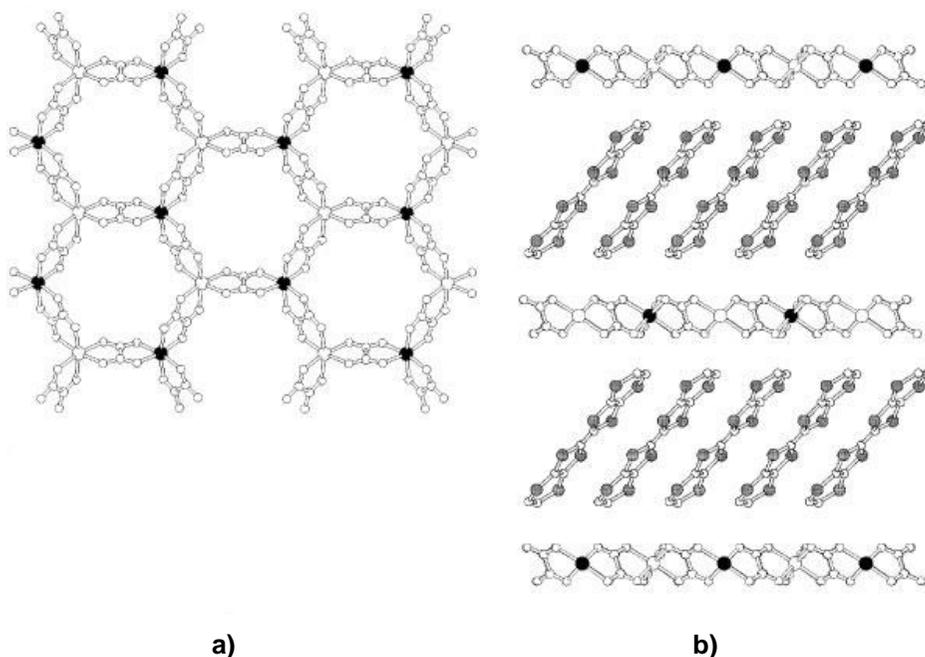


Figura 1.2: **a)** Vista de la capa bimetalica $[\text{MnCr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$; **b)** Representación de la estructura del híbrido a lo largo del eje c , donde se observa la alternancia de las capas orgánicas/inorgánicas

1.1.2 Moléculas Imán

Otro de los objetivos fundamentales del magnetismo molecular, y que actualmente se encuentra en plena fase de desarrollo, consiste en la obtención de moléculas discretas o clusters metálicos que presentan una relajación de la magnetización extremadamente lenta por debajo de una temperatura, que se conoce como temperatura de bloqueo.¹⁵ Este comportamiento viene provocado por el alto valor de espín del estado fundamental y por la anisotropía magnética, que es grande y negativa, y que hace que el espín del estado fundamental encuentre una barrera térmica que le impide invertir su orientación. Este tipo de moléculas se conocen como moléculas imán (en inglés, Single Molecule Magnets, SMMs) y por debajo de la temperatura de bloqueo (definida por la barrera térmica) se comportan como un imán y dan lugar a la aparición de fenómenos de histéresis magnética. Además, estos sistemas se encuentran en la interfase entre la naturaleza clásica y cuántica, mostrando efectos cuánticos tales como la interferencia de fase cuántica y efecto túnel de la magnetización, por lo que podrían utilizarse potencialmente como “*qubits*” en ordenadores cuánticos.

El primer cluster sobre el que se observó este comportamiento es el compuesto $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{acetato})_{16}](\text{H}_2\text{O})_4$, conocido dentro de la comunidad del Magnetismo Molecular como Mn12 (figura I.3).¹⁶ Esta molécula se caracteriza por un estado fundamental de espín $S=10$, una anisotropía magnética axial importante producida principalmente por los iones Mn^{III} , y por una lenta relajación de la magnetización por debajo de su temperatura de bloqueo. Así, al magnetizar esta molécula con un campo magnético externo, ésta es capaz de retener dicha magnetización en ausencia de campo durante meses, siempre y cuando no se supere la temperatura de bloqueo.

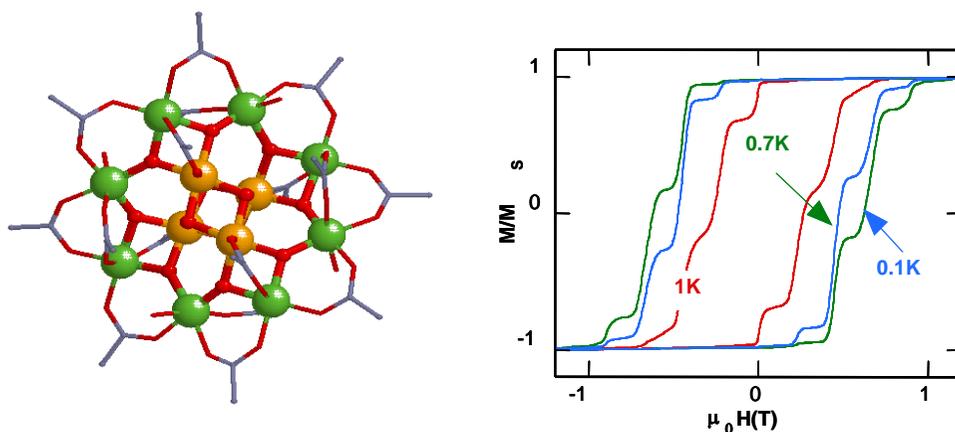


Figura I.3: Estructura de la molécula de Mn12ac y su ciclo de histéresis a diferentes temperaturas.

Algunas moléculas imán se han procesado con vistas a su uso en aplicaciones tecnológicas.¹⁷ Aprovechando el carácter molecular de estos clusters, es posible funcionalizar los ligandos periféricos con grupos adecuados ($-\text{SH}$, $-\text{NH}_2$, etc.) para depositarlos sobre superficies específicas (oro, silicio, grafito, etc. Ver figura I.4), para organizarlos en películas multicapas de tipo LB (Langmuir-Blodgett)¹⁸ o para incluirlos en polímeros orgánicos o matrices mesoporosas.¹⁹

En los últimos 15 años, el número de cluster metálicos con comportamiento de molécula imán no ha dejado de aumentar. Así se han preparado numerosas moléculas imán homo- y/o heteronucleares formadas por iones manganeso (con diferentes estados de oxidación), Fe^{III} , Co^{II} , Ni^{II} , V^{V} , etc.²⁰ Igualmente se han preparado sistemas polinucleares $3d-4f$ ²¹ o $4f$ (figura I.4)²² donde se observa este comportamiento. Se ha observado que el tamaño del cluster no es determinante para que presente o no

comportamiento de molécula imán. Son el valor de espín (S) del estado fundamental y la anisotropía magnética (D) los dos parámetros que condicionan dicho comportamiento. De hecho, recientemente se ha observado que complejos mononucleares de iones lantánidos (Dy^{III} , Er^{III} , Ho^{III}) se comportan como SMMs (figura I.5).²³

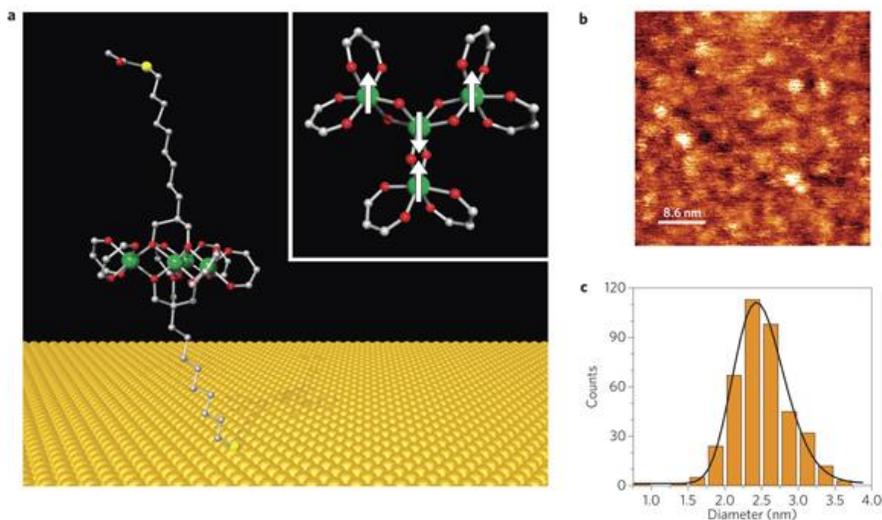


Figura I.4: a) Representación de un anclaje directo de una molécula de Fe_4 modificada sobre una superficie de oro; b) Imagen STM de una molécula de Fe_4 sobre una superficie de oro; c) Distribución estadística de los diámetros moleculares extraídos de 5 imágenes obtenidas en las mismas condiciones experimentales.

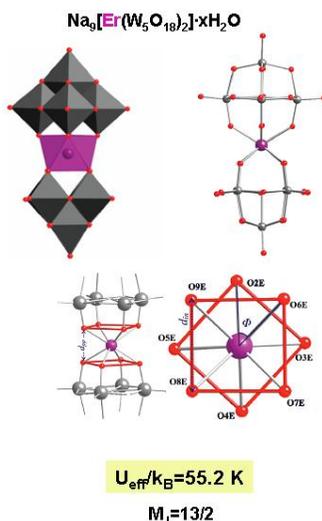


Figura I.5: Ejemplo un complejo mononuclear de Er^{III} que se comporta como SMM^{24c, 24d}

El compuesto que posee el record de barrera efectiva de energía para la inversión de la orientación de la magnetización ($U_{eff} = 60 \text{ cm}^{-1}$) es el $[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{O}_2\text{CPh}(\text{CH}_3)_2)_2(\text{Etsalox})_6(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_6]^{20}$ (figura I.6a) con $S = 12$ y $D = -0.43 \text{ cm}^{-1}$, mientras que el compuesto **4f** que ostenta el record de barrera de activación térmica es el compuesto tetranuclear de disprosio(III) que se indica en la figura I.6b y que tiene un $U_{eff} = 170 \text{ K}$.^{22e}

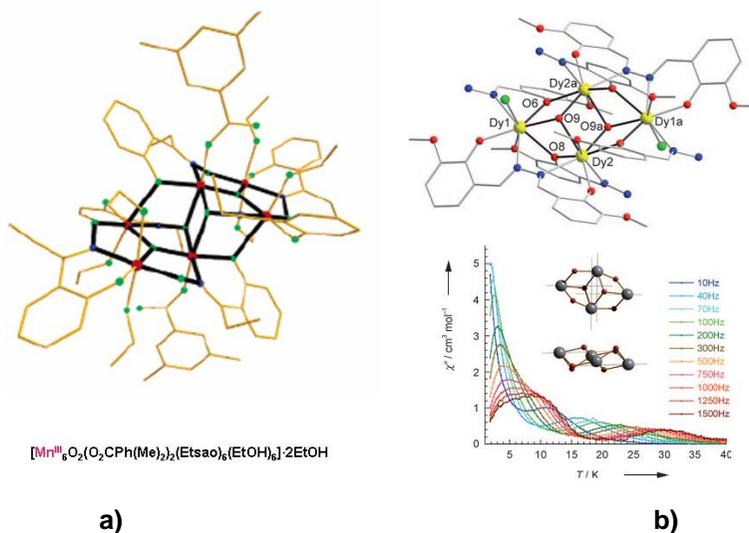


Figura I.6: a) Estructura del compuesto $[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{O}_2\text{CPh}(\text{CH}_3)_2)_2(\text{Etsalox})_6(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_6]$; b) Estructura y propiedades magnéticas del complejo que ostenta el record de barrera de activación térmica.

Debido a su carácter molecular, también es posible preparar sistemas multifuncionales en los que se combine el comportamiento de SMM con otra propiedad física como, por ejemplo, la conductividad eléctrica (figura I.7).²⁴

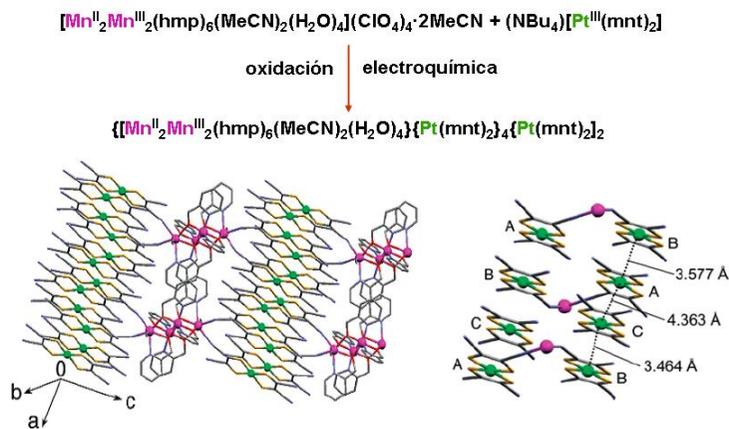


Figura I.7: Compuesto multifuncional que se comporta como SMM y como semiconductor

I.1.3 Cadenas Imán

Otro tipo de materiales sobre los que actualmente se desarrolla una intensa labor de investigación son los imanes moleculares de naturaleza monodimensional, que reciben el nombre de cadenas imán (en inglés, Single Chain Magnets, SCMs). En estos sistemas la causa de la relajación lenta de la magnetización no es la anisotropía de las unidades aisladas, sino que esta relacionada con un efecto cooperativo dentro de la cadena. Para que una cadena presente este tipo de comportamiento son necesarios los siguientes requisitos: (i) la unidad magnética de la cadena necesita un estado fundamental con alto espín y anisotropía uniaxial, de modo que pueda bloquear su magnetización a lo largo de un eje fácil, (ii) las unidades con alto espín deben interactuar a lo largo de la cadena sin compensar sus espines y (iii) las interacciones intercadena deben ser muy débiles para evitar la estabilización de un orden tridimensional.

La primera cadena imán fue preparada en 2001 por el grupo del profesor Gatteschi.²⁵ Se trata de una cadena ferrimagnética donde se alternan radicales nitronil-nitróxido ($S = 1/2$) e iones Co^{II} con una esfera de coordinación pseudo-octaédrica ($S = 3/2$) (Figura I.8). Su barrera de activación térmica es de 150 K.

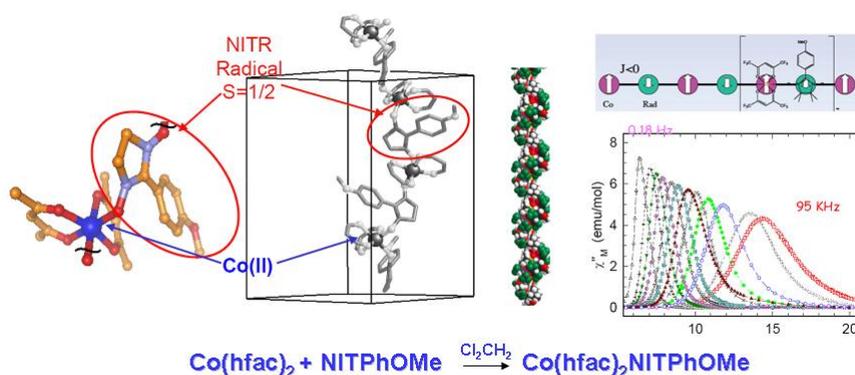


Figura I.8: Estructura y propiedades magnéticas de la primera cadena imán

Posteriormente, se han preparado diversas cadenas imán ferromagnéticas,²⁶ ferrimagnéticas²⁷ o antiferromagnéticas con *spin-canting*,²⁸ según la interacción entre los espines locales. Además pueden ser cadenas homonucleares formadas por iones metálicos 3d muy anisotrópicos (por ejemplo, iones Co^{II})²⁹ o de carácter heteronuclear de tipo 3d-radical,³⁰ 3d-3d,³¹ 3d-5d,³² 4f-radical³³ y 3d-4f.³⁴ En la figura I.9 se recoge la

estructura del compuesto $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})\text{O}_2\text{PPh}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (TPP = *meso*-tetrafenilporfirina, O_2PPh = fenilfosfinato), que tiene comportamiento de SCM con *spin-canting* y una barrera de activación térmica de 36.8 K.

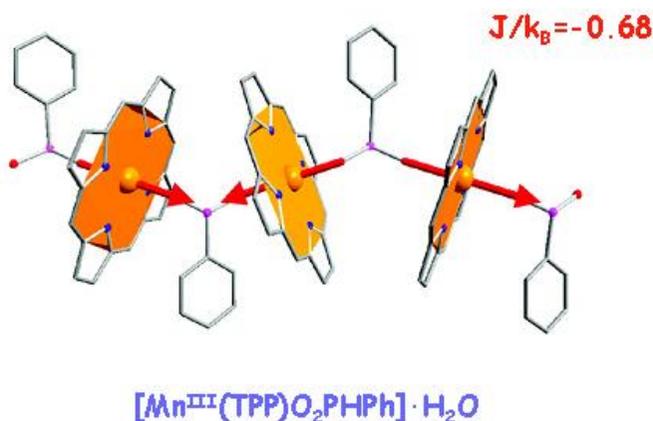


Figura I.9: Estructura de la cadena imán $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})\text{O}_2\text{PPh}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ con *spin-canting*

En cualquier caso, estos sistemas se comportan como cadenas imán a temperaturas demasiado bajas para tener aplicaciones reales, por lo que es necesario preparar nuevos sistemas con nuevas combinaciones de iones metálicos de transición y de éstos con iones lantánidos con temperaturas de bloqueo superiores.

I.1.4 Materiales moleculares que presentan transición de espín

Otro tipo de materiales que suscitan un gran interés en el campo del Magnetismo Molecular, son aquellos que presentan transición de espín. Estos materiales sufren una transición entre dos configuraciones electrónicas diferentes, de bajo (LS, del inglés *Low Spin*) y alto espín (HS, *High Spin*), en respuesta a un estímulo externo, como pueden ser la variación de presión y/o temperatura, la interacción con una radiación electromagnética (efecto LIESST) o, incluso, la variación del entorno químico.³⁵

Los compuestos de coordinación octaédricos que pueden sufrir transición de espín son los que presentan configuraciones electrónicas d^4 (Mn^{III}), d^5 (Fe^{III}), d^6 (Co^{III} , Fe^{II}) y d^7 (Co^{II}). La transición de espín, no sólo produce un cambio en las propiedades magnéticas (al variar el número de electrones desapareados), sino también en el color (al

variar las bandas electrónicas de absorción) y en el tamaño del complejo (al modificarse el número y distribución en los orbitales de los electrones desapareados). Como ejemplo, en la figura I.10 se indican las transiciones de espín que se producen en complejos octaédricos de hierro(II) y hierro(III).

Dichos sistemas podrían ser utilizados como interruptores cuánticos *on/off*, como dispositivos de almacenamiento de la información e incluso, según se ha postulado recientemente, como agentes de contraste en resonancia magnética.³⁶

Para que un compuesto de este tipo pueda presentar alguna aplicación como sensor o interruptor, es necesario que la transición de espín ocurra a temperatura ambiente, sea abrupta y sin ciclo de histéresis que disipe energía. Sin embargo, para aplicaciones en dispositivos de memoria y en almacenamiento de datos es necesario que presente histéresis (o efecto memoria), para lo cual es imprescindible la existencia de fenómenos cooperativos a larga distancia (Figura I.11).

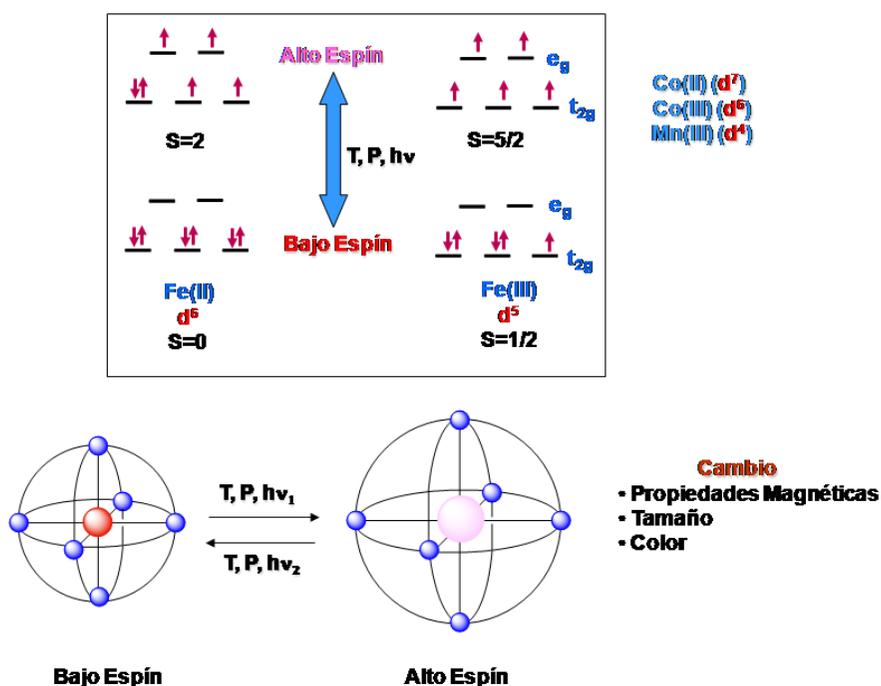


Figura I.10: Transición de espín en complejos octaédricos de hierro(II) y hierro(III)

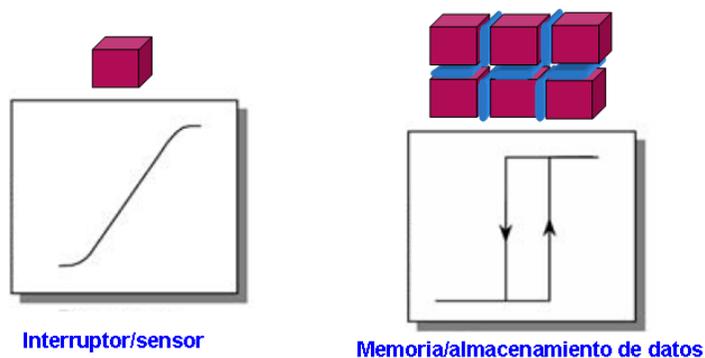


Figura I.11: Tipos de transiciones para distintas aplicaciones

Los primeros complejos sintetizados en los que se observó el fenómeno de transición de espín eran complejos mononucleares de fórmula $[\text{FeL}_2(\text{NCS})_2]$ ($\text{L} = \alpha$ -diimina).³⁷ En éstos, la transición solía ser suave y sin histéresis debido a que las interacciones intermoleculares, y por ende los efectos cooperativos, eran muy débiles. Posteriormente, se han preparado compuestos polinucleares con transición de espín en los que los centros metálicos están unidos entre sí a través de ligandos orgánicos. Estos compuestos forman redes cristalinas rígidas en las cuales la comunicación entre los centros activos a través de los ligandos (efectos cooperativos) se da de forma efectiva y a larga distancia. Como arquetipos de este tipo de sistemas se pueden señalar los complejos dinucleares de hierro(II) con ligandos de tipo bipyrimidina, pirazolato, piridazina, triazolato y 4,7-fenantrolina-5,6-diamina, así como complejos 1D con ligandos bistetrazolato y complejos polinucleares 1D a 3D ensamblados a partir de bloques $[\text{M}(\text{CN})_4]^{2-}$ (Pd^{II} , Pt^{II} , Ni^{II}) o $[\text{M}(\text{CN})_2]^-$ ($\text{M} = \text{Cu}^{\text{I}}$, Ag^{I} , Au^{I}) y complejos de hierro(II) con ligandos pirimidina, piridina, pirazina, *trans*-bispiridiletieno, 4,4'-bipiridilo, etc.³⁸

Además, existen materiales multifuncionales en los que se combina el fenómeno de la transición de espín con la porosidad. Por ejemplo, se ha logrado sintetizar un sistema 3D, que contiene nanoporos de forma cúbica y que puede absorber moléculas de etanol o metanol. Este compuesto en ausencia de estas moléculas no presenta transición de espín, mientras que la inclusión de las mismas induce la transición de espín (figura I.12).³⁹

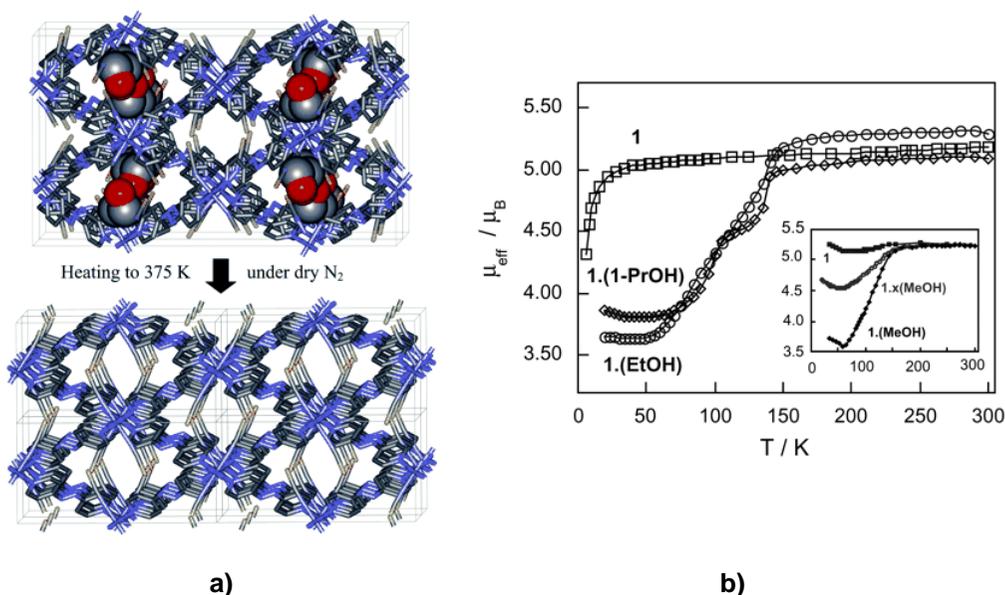


Figura I.12: a) Estructura del compuesto $\text{Fe}_2(\text{azpy})_4(\text{NCS})_4$; b) Representación del momento magnético frente a la temperatura para el compuesto sin moléculas adsorbidas **1** y con EtOH y PrOH. En el recuadro interior se da la misma representación para la absorción de MeOH.

Recientemente, se ha descrito un sistema microporoso 3D, $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pz})\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, cuyas propiedades magnéticas dependen también de las moléculas que alberga. Si absorbe benceno el compuesto de bajo espín, su color cambia a naranja y se produce la conversión rápida y completa al compuesto de alto espín. Por otra parte, si el compuesto en el estado de alto espín absorbe CS_2 sufre una transición rápida y completa a la situación de bajo espín. Por tanto, el compuesto $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pz})\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ actúa como un material con memoria y sensor químico, que almacena información en forma de estado de espín, magnetismo, color, etc (figura I.13).⁴⁰

Entre los materiales con transición de espín más prometedores para ser utilizados como componentes en dispositivos de almacenamiento de la información y/o de representación visual, se encuentran los que pertenecen a la familia de compuestos con fórmula general $[\text{Fe}(\text{R-Trz})_3]\text{X}_2$ (donde R-Trz es un derivado del ligando 1,2,4-Triazol y X es un contraión).

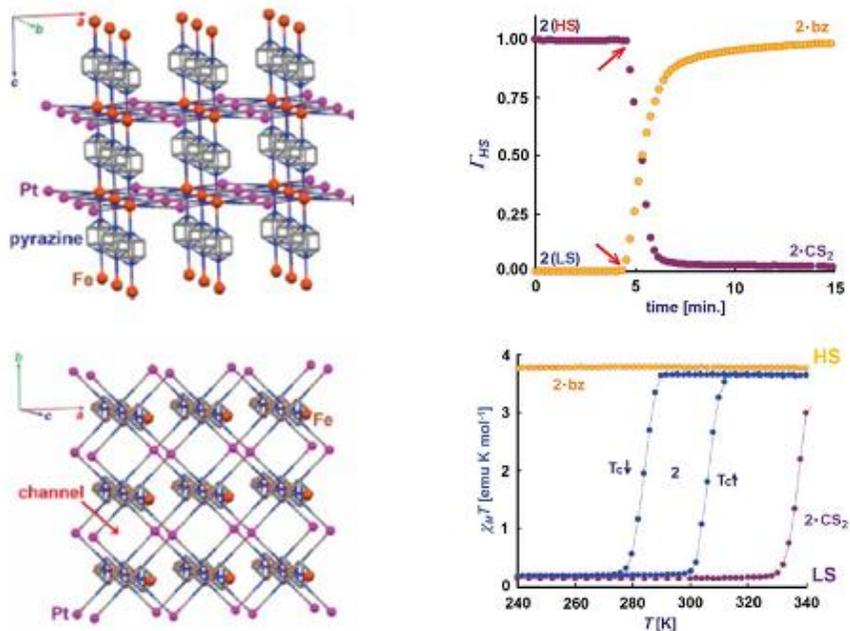


Figura I.13: Estructura cristalina de $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pz})\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Representación de $\chi_{\text{M}}T$ vs T para el compuesto libre (azul), y para el compuesto conteniendo benceno (naranja) y CS_2 (violeta)

En este tipo de compuestos, el ión Fe^{II} se coordina a los ligandos Trz , dando lugar a la formación de polímeros de coordinación unidimensionales en los que tiene lugar, a temperaturas cercanas y/o superiores a la temperatura ambiente, una abrupta transición de espín con una importante histéresis (Figura I.14).⁴¹ La temperatura a la que tiene lugar la transición, así como la anchura del ciclo de histéresis, pueden modificarse en función del derivado del ligando triazol o del tipo de contracción utilizado.

Además, en estos sistemas la transición de espín se acompaña de un notable cambio de color (violeta para LS, blanco para HS) que ha encontrado aplicación en el desarrollo de dispositivos de lectura/escritura.⁴²

Uno de los desafíos de los químicos sintéticos, en lo que respecta al diseño de dispositivos moleculares de memoria, es controlar el tamaño del material que sufre el proceso de histéresis. El tamaño disponible actualmente está lejos del nivel de miniaturización que se requiere para los dispositivos de almacenamiento a nanoescala.⁴³ Por ello, una de las líneas de investigación más importante en este campo se dedica a la nanoestructuración de materiales con transición de espín sobre distintas superficies.⁴⁴

También resulta de gran interés preparar y estudiar nanopartículas de complejos que presenten transición de espín.

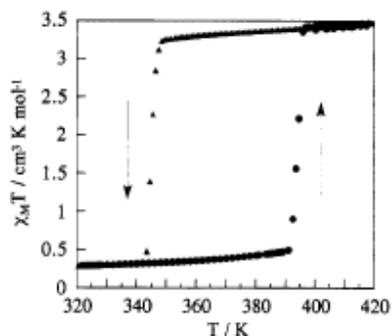
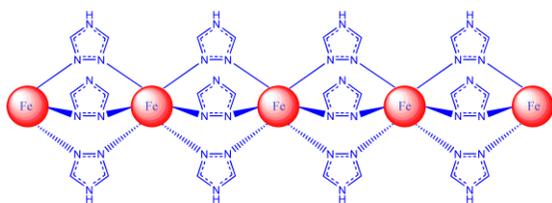


Figura I.14: Representación esquemática del complejo $[\text{Fe}(\text{HTrz})_2(\text{Trz})](\text{BF}_4)$ y su propiedades magnéticas

Sin embargo, el número de ejemplos de este tipo de sistemas es todavía escaso, habiéndose preparado, en la mayoría de los casos, por el método de micelas inversas y utilizando complejos de transición de espín monodimensionales del tipo $[\text{Fe}(\text{R-trz})_2(\text{trz})]\text{X}$ ($\text{R} = \text{H}, -\text{NH}_2$; $\text{Trz} = 1,2,4\text{-triazol}$; $\text{X} = \text{Br}, \text{BF}_4$)⁴⁵ y tridimensionales del tipo $[\text{M}(\text{pz})\{\text{Ni}(\text{CN})_4\}]$ ($\text{M} = \text{Pt}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}$)⁴⁶ con temperaturas críticas cercanas a la ambiente. Aunque en algunos casos las propiedades de transición de espín del nanomaterial difieren notablemente de las del compuesto de partida, las nanopartículas de estos complejos presentan histéresis hasta un tamaño de 3.8 nm.⁴⁷

I.2 BIBLIOGRAFÍA

- ¹ O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH Publishers, Inc., New York (USA) **1993**
- ² **a)** O. Kahn, B. Briat, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1976**, 268; **b)** M. Julve, M. Verdaguer, O. Kahn, A. Gleizes, M. Philoche-Levisalles, *Inorg. Chem.*, **1983**, 22, 368.
- ³ **a)** O. Kahn, *Adv. Inorg. Chem*, **1995**, 43, 179; **b)** O. Kahn, *Acc. Chem. Res*, **2000**, 33, 647; **c)** M. Sorai, M. Nakano, Y. Miyazaki, *Chem, Rev*, **2006**, 106, 976.
- ⁴ **a)** G. Aromí, E. K. Brechin, *Struct. Bond*, **2006**, 122, 1; **b)** D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain, *Molecular Nanomagnets*, **2006**, Oxford University Press, Oxford; **c)** C. J. Milios, S. Piligkos, E. K. Brechin, *Dalton. Trans.*, **2008**, 1809; **d)** Molecular Magnets, *Dalton. Trans.*, **2010**, issue 20 (Ed. Euan K. Brechin)
- ⁵ **a)** K. Bernot, L. Bogani, A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, *J. Am. Chem. Soc*, **2006**, 128, 7947; **b)** C. Coulon, H. Miyasaka, R. Clérac, *Struct. Bond.*, **2006**, 122, 163.
- ⁶ J. A. Real, A. B. Gaspar, V. Niel, M. C. Muñoz, *Coord, Chem, Rev.*, **2003**, 236, 121;
- ⁷ **a)** D. MasPOCH, D. Ruiz-Molina, K. WurSt, N. Domingo, M. Cavallini, F. Biscarini, J. Tejada, C. Rovira, J. Veciana, *Nature Materials*, **2003**, 2, 190; **b)** K. Inoue, S. Ohkoshi, H. Imai, *Magnetism: Molecules to Materials*, Vol. V, p. 41. **2005**, (eds. J.S. Miller, M. Drillon), Wiley-VCH, Weinheim; **c)** P. Day, E. Coronado, *Magnetism: Molecules to Materials*, Vol. V, p. 105. **2005**, (eds. J.S. Miller, M. Drillon), Wiley-VCH, Weinheim; **d)** L. Bogani, L. Cavigli, K. Bernot, R. Sessoli, M. Gurioli, D. Gatteschi, *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 2587; **e)** M. Quesada, V. A. de la Peña-O'shea, G. Aromí, S. Geremia, C. Massera, O. Roubeau, P. Gamez, J. Reedijk, *Adv. Mater.*, **2007**, 19, 1397; **f)** C. Train, R. Gheorghe, V. Krstic, L. M. Chamoreau, N. S. Ovanesgan, G. L. J. A. Rikken, M. Gruselle M. Verdaguer, *Nature materials*, **2008**, 7, 729; **g)** J. Camarero, E. Coronado, *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19, 1678; **h)** M. Kurmoo, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 1353; **i)** M-C. Dul, E. Pardo, R. Lescouëzec, Y. Journaux, J. Ferrando-Soria, R. Ruiz-García, J. Cano, M. Julve, F. Lloret, D. Cangussu, C. L. M. Pereira, H. U. Stumpf, J. Pasán, C. Ruiz-Pérez, *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, 254, 2281.

⁸ *Magnetism: Molecules to materials*, Vol I-V, **2001-2005** (eds. J.S. Miller, M. Drillon), Wiley-VCH, Weinheim.

⁹ **a)** S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahès P. Veillet, M. Verdaguer, *Nature*, **1995**, 378, 701 ; **b)** S. Holmes, G. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 5593.

¹⁰ **a)** M. B. Salah, S. Vilminot, G. André, F. Bourée-Vigneron, M. Richard-Plouet, T. Mhiri, M. Kurmoo, *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 2612 ; **b)** L. A. Barrios, J. Ribas, G. Aromí, J. Ribas-Ariño, P. Gamez, O. Roubeau, S. J. Teat, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 7154; **c)** Z. Duan, Y. Zhang, B. Zhang, D. Zhu, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 9152; **d)** N. Marino, T. F. Mastropietro, D. Armentano, G. De Munno, R. P. Doyle, F. Lloret, M. Julve, *Dalton. Trans.*, **2008**, 5152; **e)** P. Mahata, D. Sen, S. Natarajan, *Chem. Commun.*, **2008**, 1278; **e)** O. Sengupta, P. S. Mukherjee, *Dalton. Trans.*, **2009**, 7599; **f)** Y. Ma, J-Y. Zhang, A-L. Cheng, Q. Sun, E-Q. Gao, C-M. Liu, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 6142; **g)** E-Q. Gao, P-P. Lu, Y.Q. Wang, Q. Yue, Q-L. Wang, *Chem. Eur. J.*, **2009**, 1217; **h)** O. Sengupta, B. Gole, P. S. Mukherjee, *Polyedron*, **2010**, 29, 2945; **i)** F-P. Huang, J-L. Tian, D-D, Li, G-J. Chen, W. Gu, S-P. Yang, X. Liu, D-Z. Liao, P. Cheng, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 2525.

¹¹ D. Armentano, G. De Mundo, T. F. Mastropietro, M. Julve, F. Lloret, *Chem. Commun.*, **2004**, 1160.

¹² **a)** O. Sato, T. Iyoda, K. Fujishima, K. Hashimoto, *Science*, **1996**, 271, 704; **b)** J. M. Herrera, V. Marvaud, M. Verdaguer, J. Marrot, M. Kalisz, C. Mathonière, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 5468; **c)** A. Dei, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 2.

¹³ D. MasPOCH, Ruiz-Molina, J. Veciana, , *Magnetism: Molecules to Materials*, Vol. V, p. 261. **2005**, (eds. J.S. Miller, M. Drillon), Wiley-VCH, Weinheim.

¹⁴ E. Coronado, J. R. Gallan-Mascaros, C. J. Gómez-García, V. Laukhin, *Nature*, **2000**, 408, 447.

¹⁵ **a)** D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 268; **b)** C. J. Milios, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, F. Lloret, R. Vicente, S. P. Perlepes, A. Escuer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 210 ; **c)** E. Coronado, A. Forment-Aliaga, A. Gaita-Ariño, C. Jimenez-Sainz, F. M. Romero, W. Wernsdorfer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 6152.

¹⁶ T. Lis, *Acta crystallogr. Sect B*, **1980**, 36, 2042.

¹⁷ **a)** A. Cornia, A. F. Constantino, L. Zobbi, A. Caneschi, D. Gatteschi, M. Mannini, R. Sessoli, *Struct. Bond.*, **2006**, 122, 133; **b)** J. Gómez-Segura, J. Veciana, D. Ruiz-Molina, *Chem. Común.*, **2007**, 3699; **c)** W. Wernsdorfer, *Nat. Mater.*, **2007**, 6, 174; **d)** J. Lehmann, A. Gaita-ariño, E. Coronado, D. Loss, *Nature. Nanotechnol.*, **2007**, 2, 312; **e)** J. Lehmann, A. Gaita-ariño, E. Coronado, D. Loss, *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19, 1672; **f)** C. Schlegel, J. Van Slageren, M. Manoli, E. K. Brechin, M. Dressel, *Phys. Rev. Lett.*, **2008**, 101, 147203; **g)** J. Luzon, K. Bernot, I. J. Hewitt, C. E. Anson, A. K. Powell, R. Sessoli, *Phys. Rev. Lett.*, **2008**, 100, 247205; **h)** S. Bertaina, S. Gambarelli, T. Mitra, B. Tsukerblat, A. Muller, B. Barbara, *Nature*, **2008**, 453, 203; **i)** L. Bogani, W. Wernsdorfer, *Nat. Mater.*, **2008**, 7, 179. **j)** M. Mannini, P. Saintcavit, R. Sessoli, C. Cartier dit Moulin, F. Pineider, M-A. Arrio, A. Cornia, D. Gatteschi, *Chem. Eur. J.*, **2008**, 14, 7530. **k)** M. Manzini, F. Pineider, P. Saintcavit, C. Danieli, E. Ptero, C. Sciancalepore, A. M. Talarico, M-A. Arrio, A. Cornia, D. Gatteschi, R. Sessoli, *Nat. Mater.*, **2009**, 194; **l)** G. Rogez, B. Donnio, E. Terazzi, J-L. Gallani, J-P. Kappler, J-P. Bucher, M. Drillon, *Adv. Mater.*, **2009**, 21, 4323.

¹⁸ M. Clemente-León, H. Soyer, E. Coronado, C. Mingotaud, C. Gomez-García, P. Delhaés, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1998**, 37, 2842.

¹⁹ **a)** N. Sanz, P. Terech, D. Djurado, B. Demé, A. Ibanez, *Langmuir*, **2003**, 19, 3493; **b)** M. Clemente-León, E. Coronado, A. Forment-Aliaga, J. M. Martínez-Agudo, P. Amorós, *Polyhedron*, **2003**, 22, 2395; **c)** L. Bogani, L. Cavigli, M. Gurioli, R. L. Novac, M. Manzini, A. Caneschi, F. Pineider, R. Sessoli, M. Clemente-Leon, E. Coronado, E. Cornia, D. Gatteschi, *Adv. Mater.*, **2007**, 19, 3906; **d)** E. Terazzi, C. Bourgoigne, R. Welter, J-L. Gallani, D. Guillén, G. Rogez, B. Donnio, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 490.

²⁰ **a)** C.J. Millos, C.P. Raptopoulou, A. Terzis, F. Lloret, R. Vicente, S.P. Perlepes, A. Escuer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 210; **b)** E. Coronado, A. Forment-Aliaga, A. Gaita-Ariño, C. Gimenez-Saiz, F.M. Romero, W. Wernsdorfer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 6152; **c)** A. J. Tasiopoulos, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 2117; **d)** E. C. Sanudo, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 4137; **e)** G. Rajamaran, M. Murugueso, E. C: Sanudo, M. Soler, W. Wernsdorfer, M. Heliwell, C. Muryn, J. Raftery, S. J. Teat, G. Christou, E. K. Brechin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 15445; **f)** A. Cornia, A. C. Faretti, P. Garrisi, C. Mortalo, D. Bomacchi, D. Matteschi, R. Sesooli, L. Sorace, W. Wernsdorfer, A-L. Barra, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 1136; **g)** A. K. Boudalis, B. Donnadiou, V. Nastopoulos, J. M. Clemente-Juan, A. Mari, Y. Sanakis, J-P. Tuchagues, S. P. Perlepes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 2266; **h)** A. Cornia, A. F. costantino, L. Zobbi, A. Caneshi, D. Gatteschi, M. Mannini, R. Sesoli, *Struct. Bond*, **2006**, 122, 133; **i)** K. Awaga, Y. Suzuki, H. Hachisuka, K. Takeda, *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 2516; **j)** C. J. Milios, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, S. Moggach, S. Parsons, S. P. Perlepes, G. Christou, E. K. Brechin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 2754; **k)** J. Lawrence, E-C. Yang, R. Edwards, M. M. Olmstead, C. Ramsey, N: S: Dalal, P. K. Gantzel, S. Hill, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 1965; **l)** Th. C. Stamataos, K: A. Abboud, W. Wernsdorfer, G: Christou, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 6694; **m)** Th. C. Stamatatos, V. Nastopoulos, A. J: Tasiopoulos, E. E: Moushi, W. Wernsdorfer, G. Christou, S. P. Perlepes, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 10081; **n)** A. K. Boudalis, Y. Sanakis, J. M. Clemente-Juan, B. Donnadiou, V. Nastopoulos, A. Mari, Y. Coppel, J-P. Tuchagues, S. P. Perlepes, *Chem. Eur. J.*, **2008**, 14, 2514; **o)** S. Datta, E. Bolin, R. Inglis, C. J. Milios, E. K. Brechin, S. Hill, *Polyhedron*, **2009**, 28, 1911; **p)** R. Inglis, L. F. Jones, C. J. Milios, S. Datta, A. Collins, S. Parsons, W. Wernsdorfer, S. Hill, S. P. Perlepes, S. Piligkos, E. K. Brechin, *Dalton. Trans.*, **2009**, 3403; **q)** R. Inglis, L. F. Jones, G: S: Papaefstathiou, S. P. Perlepes, S. Datta, S. Hill, W. Wernsdorfer, E. K. Brechin, *Dalton. Trans.*, **2009**, 9157; **r)** G. Karotsis, S. J. Teat, W. Wernsdorfer, S. Piligkos, S. J: Dalgarno, E. K. Brechin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 8285; **s)** P. L. Feng, C. J: Stephenson, A. Amjad, G. Ogawa, E: del Barco, D. N: Hendrickson, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 1304.

²¹ **a)** A. Mishra, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 15648; **b)** M. Ferbinteanu, T. Kajiwara, K-Y. Choi, H. Nojiri, A. Nakamoto, N. Kojima, F. Cimpueso, Y. Fujimura, S. Takaishi, M. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 9008; **c)** C. Aronica, G. Pilet, G. Chastanet, W. Wernsdorfer, J. F. Jacquot, D. Luneau, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 4659; **d)** C. M. Zaleski, J. W. Kampf, T. Mallah, M. L. Kirk, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 1954; **e)** V. M. Mereacre, A. M. Ako, R. Clérac, W. Wernsdorfer, G. Filoti, J. Bartolomé, C. E. Anson, A. K. Powell, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 9248; **f)** J. P. Costes, S. Soba, W. Wernsdorfer, *Dalton. Trans.*, **2008**, 1843; **g)** V. Chandrasekhar, B. M. Pandian, R. Boomishankar, A. Hourri, R. Clérac, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 4918; **h)** A. Okazawa, T. Nogami, H. Nojiri, T. Ishida, *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 3110; **i)** V. Mereacre, A. M. Ako, R. Clérac, W. Wernsdorfer, I. J. Hewitt, C. E. Anson, A. K. Powell, *Chem. Eur. J.*, **2008**, 14, 3577; **j)** A. M. Ako, V. Mereacre, R. Clérac, W. Wernsdorfer, I. J. Hewitt, C. E. Anson, A. K. Powell, *Chem. Commun.*, **2009**, 544; **k)** T. C. Stamatatos, S. J. Teat, W. Wernsdorfer, G. Christou, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 521; **l)** G. Novitchi, W. Wernsdorfer, L. F. Chibotaru, J-P. Costes, C. E. Anson, A. K. Powell, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 1614; **m)** V. Mereacre, Y. Lan, R. Clérac, A. M. Ako, I. J. Hewitt, W. Wernsdorfer, G. Buth, C. E. Anson, A. K. Powell, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 5293; **n)** X-Q. Zhao, Y. Lan, B. Zhao, P. Cheng, C. E. Anson, A. K. Powell, *Dalton. Trans.*, **2010**, 39, 4911.

²² **a)** J. Tang, I. Hewitt, N. T. Madhu, G. Chastanet, W. Wernsdorfer, C. E. Anson, C. Benelli, R. Sessoli, A. K. Powell, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 1729; **b)** P-H. Lin, T. J. Burchell, R. Clérac, M. Murugesu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 8848; **c)** B. Hussain, D. Savard, T. J. Burchell, W. Wernsdorfer, M. Murugesu, *Chem. Commun.*, **2009**, 1100; **d)** I. J. Hewitt, Y. Lan, C. E. Anson, J. Luzon, R. Sessoli, A. K. Powell *Chem. Commun.*, **2009**, 6765; **e)** P. H. Lin, T. J. Burchell, L. Ungur, L. F. Chibotaru, W. Wernsdorfer, M. Murugesu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 9489.

²³ **a)** N. Ishikawa, M. Sugita, W. Wernsdorfer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 2931; **b)** G. Poneti, K. Bernot, L. Bogani, A. Caneschi, R. Sessoli, W. Wernsdorfer, D. Gatteschi, *Chem. Commun.*, **2007**, 1807; **c)** M. A. AlDamen, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, C. Martí-Gastaldo, A. Gaita-Arino, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 8874; **d)** M. A. AlDamen, S. Cardona-Serra, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, A. Gaita-Ariño, C. Martí-Gastaldo, F. Luis, O. Montero, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 3467.

²⁴ **a)** H. Hiraga, H. Miyasaka, K. Nakata, T. Kajiwara, S. Takaishi, Y. Oshime, H. Nojiri, M. Yamashita, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 9661; **b)** H. Hiraga, H. Miyasaka, R. Clérac, M. Fourmigue, M. Yamashita, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 2887.

²⁵ A Caneschi, D. Gatteschi, N. Lalioti, N. Sangregorio, R. Sessoli, G. Venturi, A. Vindigni, A. Rettri, M.G. Pini, M.A. Novak, *Angew. Chem. Int. Ed*, **2001**, 40, 1760.

²⁶ **a)** R. Lescouëzec, L. M. Toma, J. Vaissermann, M. Verdaguer, F. S. Delgado, C. Ruiz-Pérez, F. Loret, M. Julve, *Coord. Hem. Rev.*, **2005**, 249, 2691; **b)** L. M. Toma, R. Lescouëzec, J. Pasan, C. Ruiz-Pérez, J. Vaissermann, J. Cano, R. Carrasco, W. Wernsdorfer, F. Lloret, M. Julve, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 4842.

²⁷ E. Pardo, R. Ruiz-García, F. Lloret, J. Faus, M. Julve, Y. Journaux, F. Delgado, C. Ruiz-Pérez, *Adv. Mater.*, **2004**, 128, 4842.

²⁸ **a)** A. V. Palii, S. M. Ostrovski, S. I. Klokishner, O. S. Reu, Z. M. Su, A. V. Prosvirin, H-H. Zhao, J-G. Mao, K. R. Dunbar, *J. Phys. Chem. A.*, **2006**, 110, 14003; **b)** K. Bernot, J. Luzon, R. Sessoli, A. Vindigni, J. Thion, S. Richeter, D. Leclercq, J. Larionova, A. van der Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 1619; **c)** A. V. Palii, O. S. Reu, S. M. Ostrovsky, S. I. Klokishner, B. S. Tsukerblat, Z-M. Sun, J-G. Mao, A. V. Prosvirin, H-H. Zhao, K. R. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 14729; **d)** J. H. Yoon, D. W. Ryu, H. C. Kim, S. W. Yoon, B. J. Suh, C. S. Hong, *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 3661; **e)** T. D. Keene, I. Zimmermann, A. Neels, O. Sereda, J. Hauser, M. Bonin, M. B. Hursthouse, D. J. Price, S. Decurtins, *Dalton. Trans.*, **2010**, 29, 4937.

²⁹ **a)** Y-Z. Zheng, W. Xue, M-L. Tong, X-M. Chen, S-L. Zheng, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 11202 ; **b)** K. S. Gavrilenko, O. Cador, K. Bernot, P. Rosa, R. Sessoli, S. Golhen, V. V. Pavlishchuck, L. Ouahab, *Chem. Eur. J.*, **2008**, 14, 2034 ; **c)** H-L. Sun, Z-M. Wang, S. Gao, *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 1757; **d)** Th. C. Stamatatos, K. A. Abboud, W. Wernsdorfer, G. Christou, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 807; **e)** T. Kajiwara, H. Tanaka, M. Nakano, S. Takaishi, Y. Nakazawa, M. Yamashita, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 8358;

³⁰ H. Miyasaka, T. Mandanbashi, K. Sugimoto, Y. Nakazawa, W. Wernsdorfer, K-I. Sugiura, M. Yamashita, C. Coulon, R. Clérac, *Chem. Eur. J.*, **2006**, 12, 7028.

³¹ **a)** R. Clérac, H. Miyasaka, M. Yamashita, C. Coulon, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 12837; **b)** R. Lescouezec, J. Vaissermann, C. Ruiz-Perez, F. Lloret, R. Carrasco, M. Julve, M. Verdager, Y. Dromzee, D. Gateschi, W. Wernsdorfer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 1483; **c)** H. Miyasaka, R. Clérac, K. Mizushima, K. Sugiura, M. Yamashita, W. Wernsdorfer, C. Coulon, *Inorg. Chem.*, **2003**, 43, 8203 ; **d)** M. Ferbinteanu, H. Miyasaka, W. Wernsdorfer, K. Nakata, K. Sugiura, M. Yamashita, C. Coulon, R. Clérac, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 3090; **e)** E. Coronado, J-R. Galán-Mascarós, C. Martí-Gastaldo, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 14987; **f)** H. Miyasaka, A. Sayito, M. Yamashita, R. Clérac, *Dalton. Trans.*, **2008**, 2422; **g)** H. Miyasaka, M. Julve, M. Yamashita, R. Clérac, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 3420; **h)** H. Miyasaka, K. Takayama, A. Saitoh, S. Furukawa, M. Yamashita, R. Clérac, *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16, 3656;

³² S. W. Choi, H. Y. Kwak, J. H. Yoon, H. C. Kim, E. K. Koh, C. S. Hong, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 10214.

³³ **a)** L. Bogani, C. Sangregorio, R. Sessoli, D. Gateschi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 5817; **b)** K. Bernot, L. Bogani, A. Caneschi, D. Gateschi, R. Sessoli, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 7947; **c)** K. Bernot, L. Bogani, R. Sessoli, D. Gatteschi, *Inorg. Chim. Acta.*, **2007**, 360, 3807.

³⁴ **a)** J. P. Costes, J. M. Clemete-Juan, F. Dahan, J. Milon, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 8200; **b)** Y. G. Huang, X-T. Wang, F. L. Jiang, S. Gao, M-Y. Wu, Q. Gao, W. Wei, M. C. Hong, *Chem. Eur. J.*, **2008**, 14, 10340.

³⁵ **a)** J. A. Real, *Topics in Current Chemistry* **2004**, 233, 167; **b)** A. Bousseksou, G. Mólnar, J. A. Real, T. Koichiro, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 1822; **c)** P. Gómez, J. Sánchez Costa, M. Quesada, G. Aromí, *Dalton. Trans.*, **2009**, 845.

³⁶ **a)** P. Gutlich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, 33, 2024; **b)** O. Kahn, C. J. Martínez, *Science* **1998**, 279, 44; **c)** S. Bonhommeau, G. Molnar, A. Galet, Z. Zwick, J. A. Real, J. J. McGarvey, A. Bousseksou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 4069;

d) R. N. Muller, L. Vander Elst, S. J. Laurent, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 125, 8405. **e)** M. Ruben, E. Breuning, J-M. Lehn, V. Ksenofontov, F. Renz, P. Güttlich, G. Vaughen, *Chem. Eur. J.*, **2003**, 9, 4422; **f)** R. N. Muller, L. Vander Elst, S. Laurent, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 8405.

³⁷ P. Güttlich, H. A. Goodwin, *Topics in Current Chemistry I* **2004**, 234, 155.

³⁸ **a)** José Antonio Real et al, en *Topics in Current Chemistry* **2004**, 233, 167. **b)** A. Galet, V. Niel, M. C. Muñoz, J. A. Real, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 14224. **c)** A. Bousseksou, G. Mólnar, J. A. Real, T. Koichiro, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 1822.

³⁹ G. J. Halder, C. J. Kepert, B. Moubarakai, K. S. Murray, J. D. Cashion, *Science*, **2002**, 298, 1762.

⁴⁰ M. Ohba, K. Joneda, G. Agustí, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, M. Yamasaki, H. Ando, J. Nakao, S. Saraki, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 4767.

⁴¹ B. Weber, W. Bauer, J. Obel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 10098.

⁴² J. Kröber, J. Audière, R. Claude, E. Codjovi, O. Kahn, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1404.

⁴³ J. F. Létard, P. Guionneau, L. Goux-Capes, *Top. Curr. Chem.* **2004**, 221.

⁴⁴ M. Cavanilli, I. Bergenti, S. Milita, G. Ruani, I. Sulitros, Z-R. Qu, R. Chandrasekar, M. Ruben, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 8596.

⁴⁵ **a)** T. Forestier, S. Mornet, N. Daro, a T. Nishihara, S.-I. Mouri, K. Tanaka, O. Fouche, E. Freysz, J.-F. Létard, *Chem. Commun.* **2008**, 4327;

b) E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, M. Monrabal-Capilla, J. García-Martínez, P. Pardo-Ibañez, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 1359 ; **c)** T. Forestier, A. Kaiba, S. Pechev, D. Denux, P. Guionneau, C. Etrillard, N. Daro, E. Freysz, J.-F. Létard, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 6122.

⁴⁶ **a)** V. Niel, J. M. Martínez-Agudo, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 3838; **b)** A. Galet, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, V. G. Burkin, G. Levchenko, J. A. Real, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 2949; **c)** V. Niel, J. M. Martínez-Agudo, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 3838; **d)** A. Galet, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, V. G. Burkin, G. Levchenko, J. A. Real, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 2949.

⁴⁷ J. Larionova, L. Salmon, Y. Guari, A. Tokarev, K. Molvinger, G. Molnár, A. Bousseksou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, **47**, 8236.

II. ANTECEDENTES DEL TRABAJO

Una vez expuestos algunos de los temas de investigación más actuales y de mayor interés en el campo del Magnetismo Molecular basado en compuestos de coordinación, vamos a describir algunos de los resultados concretos obtenidos en las líneas en las que se va a desarrollar el trabajo de investigación recogido en la Memoria. Estos antecedentes, nos permitirán, por una parte, conocer cuál es el estado en el que se encuentra cada una de las líneas de investigación y, por otra, perfilar de una forma más precisa los objetivos a alcanzar en este trabajo de Tesis Doctoral.

II.1 HELICATOS CON ACOPLAMIENTO FERROMAGNÉTICO POR POLARIZACIÓN DE ESPÍN. SISTEMAS 3d-4f

Un helicato contiene un mínimo de dos iones metálicos, con uno o más ligandos orgánicos enrollados helicoidalmente y coordinados a dichos iones. Los ligandos deben tener varias unidades de enlace para permitir la coordinación de varios iones metálicos y, además, espaciadores entre las unidades de enlace. Estos espaciadores deben ser lo suficientemente rígidos para prevenir la coordinación de varias unidades de enlace a un mismo ión metálico, pero lo suficientemente flexibles para permitir la helicidad y enrollarse sobre los iones metálicos. En la figura II.1 se muestra el primer ejemplo de helicato trinuclear sintetizado por Lehn en 1987.¹

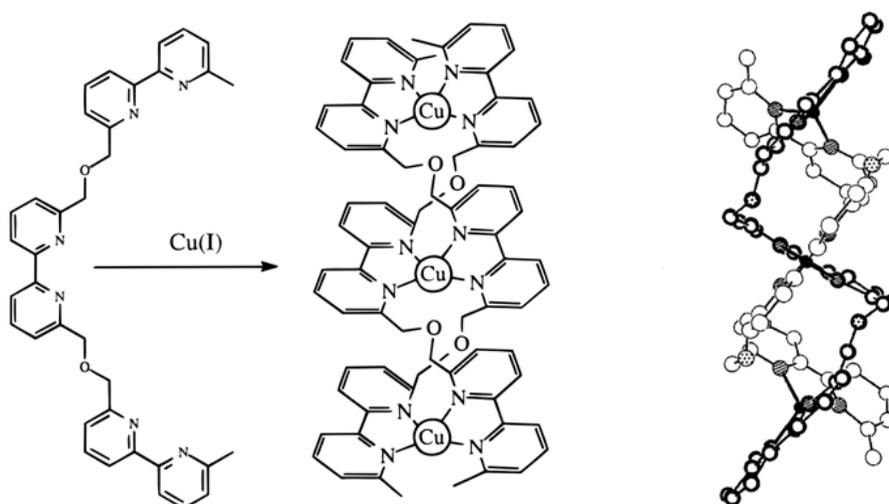


Figura II.1: Síntesis del primer helicato trinuclear con cobre(II) y ligandos oligobipiridinas y estructura del mismo

Además del papel preponderante que los helicatos han desempeñado y continúan desempeñando en el desarrollo y comprensión de procesos de *autoensamblaje* en Química Supramolecular, en los últimos años, también se han utilizado como agentes de reconocimiento de iones, ya que la cavidad central del helicato puede albergar diferentes iones de forma selectiva.² Hay que señalar también que algunos helicatos son capaces de interactuar con el ADN.³

Los helicatos que contienen iones paramagnéticos también están jugando un papel destacado en el campo del Magnetismo Molecular,⁴ pues algunos de ellos presentan fenómenos de transición de espín o acoplamiento ferromagnético a través de un mecanismo de polarización de espín. Hay que señalar que la síntesis de compuestos de coordinación que presentan interacciones ferromagnéticas entre los iones metálicos es todavía un reto para los químicos inorgánicos.

Veamos a continuación en qué consiste el mecanismo de polarización de espín, que fue propuesto por McConnell en 1963.⁵ Para que el fenómeno de polarización de espín tenga lugar se deben dar dos condiciones importantes:

- que la unidad molecular tenga regiones de densidad de espín positivas y negativas no compensadas producidas por los efectos de dicha polarización.
- que la densidad de espín positiva de una unidad interactúe con la densidad de espín negativa de la unidad adyacente y viceversa.

Este mecanismo fue demostrado por Iwamura con el difenilcarbeno,⁶ que tiene un estado fundamental triplete (figura II.2).

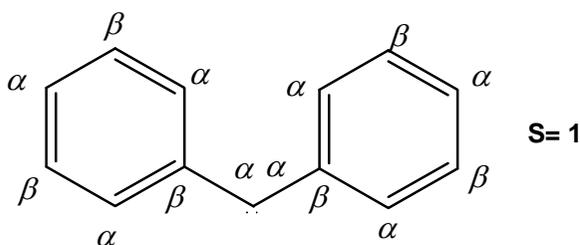


Figura II.2: Estructura del difenilcarbeno

Este mecanismo, se ha estudiado también en otros policarbenos que presentan un estado fundamental de espín elevado y que se encuentran unidos entre sí en posición *meta*.⁷

El fenómeno de la polarización de espín se no se limita únicamente a compuestos orgánicos, pues también pueden presentarlo compuestos de coordinación de nuclearidad igual o superior a dos.⁸ Uno de los primeros complejos dinucleares donde se observó dicho mecanismo, fue el $[\{\text{MoO}(\text{Tp})\text{Cl}\}_2(\mu\text{-mpb})]$ (siendo Tp = tris-pirazolilborato; mpb = *meta*-bis(fenolato)), donde dos iones Mo^{V} ($S = 1/2$) están unidos a través de un puente *m*-difenolato. En este complejo, el electrón desapareado de uno de los centros Mo^{V} se deslocaliza sobre el orbital *p* del átomo de oxígeno adyacente que actúa de puente entre los orbitales $d(\pi)$ del metal y el sistema $p(\pi)$ del ligando, donde se produce la alternancia de los signos de espín. Así, el espín del segundo ión Mo^{V} presenta un acoplamiento ferromagnético respecto al espín del primero. En el caso del complejo análogo $[\{\text{MoO}(\text{Tp})\text{Cl}\}_2(\mu\text{-ppb})]$ (ppb = *para*-bis(fenolato)), donde el anillo aromático presenta una sustitución en *para*, la alternancia de espín da lugar a la existencia de una interacción antiferromagnética entre los centros Mo^{V} (figura II.3).⁹

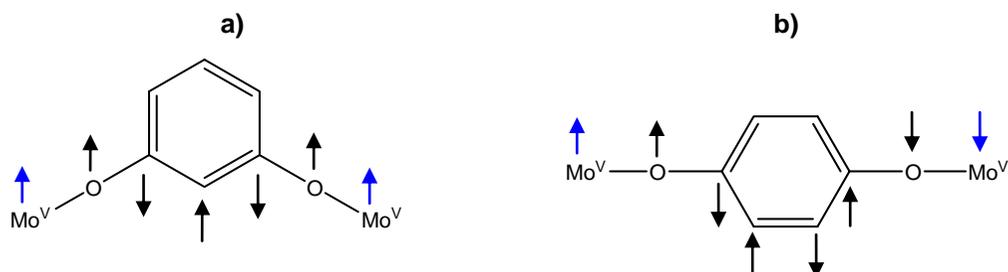


Figura II.3: Representación esquemática del mecanismo de polarización de espín en el fenileno

En general, un número impar de átomos entre los centros metálicos (sustitución *meta* en un anillo aromático), da lugar a un acoplamiento ferromagnético, mientras que un número par de átomos (sustitución *para*) da lugar a acoplamiento antiferromagnético.

Por consiguiente, el diseño del ligando es esencial para organizar los iones metálicos con una topología de espín deseada y para transmitir de manera eficaz y controlada las interacciones entre los espines de los iones metálicos. Para ello, se requiere tanto una síntesis orgánica habilidosa como un profundo conocimiento del mecanismo de la interacción de canje. Hasta el día de hoy se han sintetizado una gran variedad de complejos que presentan acoplamiento ferromagnético por el mecanismo de polarización de espín.¹⁰ Un ejemplo se muestra en la figura II.4.

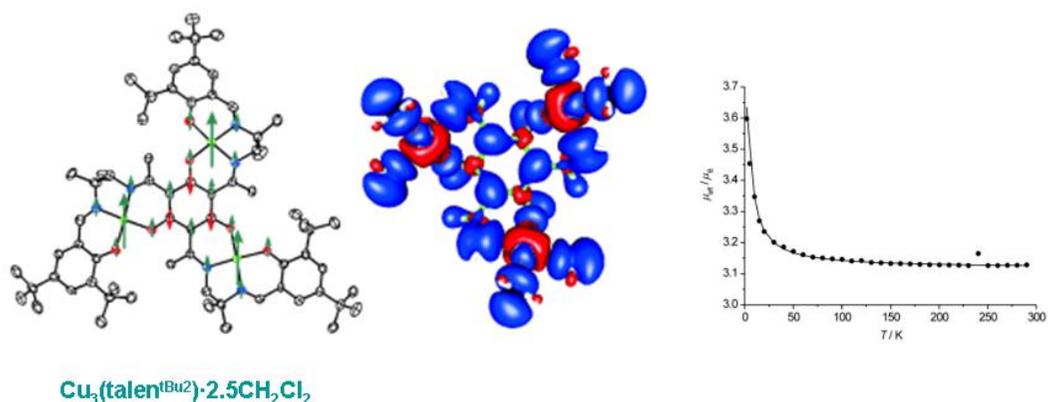


Figura II.4: Representación del complejo $\text{Cu}_3(\text{talen}^{\text{tBu}_2}) \cdot 2.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ con $\text{H}_6\text{talen}^{\text{tBu}_2} = [2,4,6\text{-tris}(\{1\text{-}\{2\text{-}(3,5\text{-di-tert-butilsalicilaldimino})\text{-2-metilpropilimino}\}\text{etil})\text{-1,3,5-trihidroxibenceno}]$, de la distribución de la densidad de espín (rojo positiva, azul negativa) y su curva de magnetismo.

Recientemente, se han preparado complejos dinucleares de tipo helicato con ligandos puente bisbidentados que contienen anillos *m*-fenileno,¹¹ tal como el que se indica en la figura II.5, en los que los centros metálicos se encuentran acoplados ferromagnéticamente a través del mecanismo de polarización de espín.

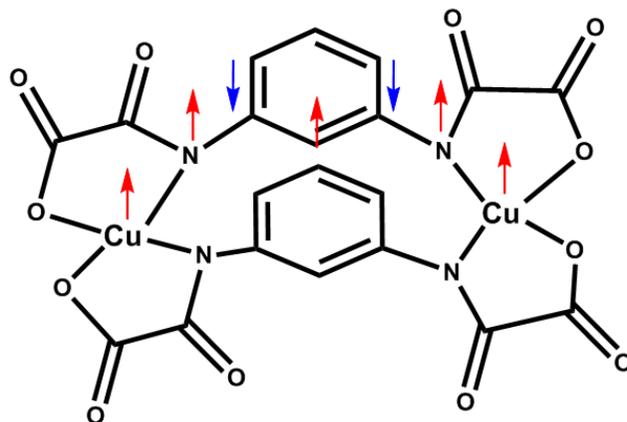


Figura II.5: Complejo dinuclear de cobre (II) con doble ligando puente N-N'-1,3-fenilenobis(oxamato)

El estudio de las propiedades magnéticas de este complejo ha confirmado el acoplamiento ferromagnético entre los iones Cu^{II} con una constante de canje $J = +16.8 \text{ cm}^{-1}$.^{11a} Cálculos teóricos por DFT, han permitido verificar que el fenómeno de la polarización de espín es el responsable de dicho acoplamiento.

No obstante, la interacción de canje a través de estos ligandos no es fuerte. Para aumentar la magnitud de dicha interacción, se han llevado a cabo diferentes estudios experimentales y teóricos con objeto de conocer los posibles factores que afectan a dicha magnitud. Los resultados indican que las propiedades electrónicas de los grupos unidos al anillo de *m*-fenileno tienen una gran influencia sobre el incremento de la densidad de espín de los átomos del anillo central y, en consecuencia, sobre la magnitud de la interacción ferromagnética. Por tanto, jugando con los ligandos terminales y haciendo una buena elección de los mismos se pueden conseguir valores más elevados de la constante de acoplamiento magnética (J).¹²

Finalmente, se han utilizado estos helicatos dinucleares, cuyos ligandos puente contienen átomos dadores capaces de coordinarse a otros iones y/o complejos metálicos, para obtener estructuras de mayor nuclearidad y dimensión variable.¹³ En concreto la figura II.6 muestra al complejo $\{[\text{Ni}_2(\text{mpba})_3][\text{Ni}(\text{dpt})(\text{H}_2\text{O})]_6\}(\text{ClO}_4)_4 \cdot 12.5\text{H}_2\text{O}$, preparado a partir del helicato $[\text{Ni}_2(\text{mpba})_3]^{8-}$, cuyas propiedades magnéticas muestran un comportamiento de molécula imán.

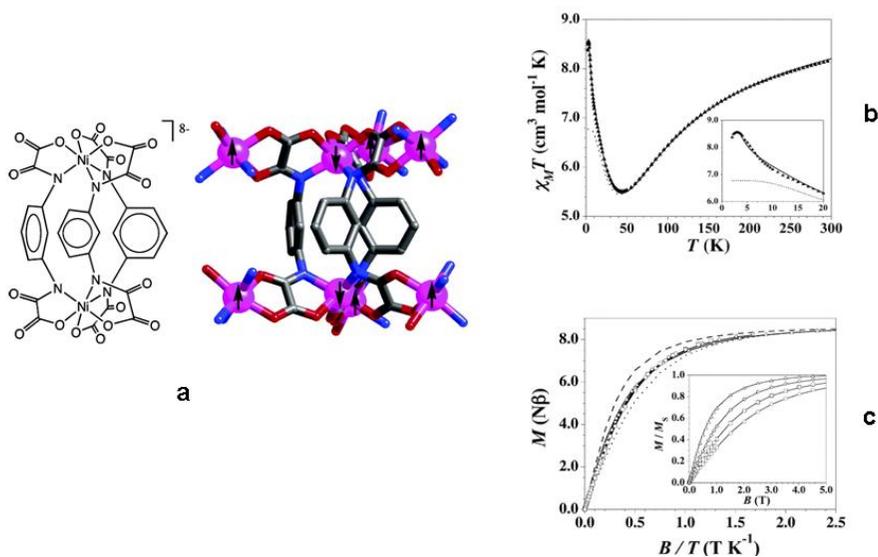


Figura II.6: a) Bloque precursor de tipo mesocato de níquel(II) $[\text{Ni}_2(\text{mpba})_3]^{8-}$ y el compuesto octanuclear de níquel(II) (Ni en morado, C en gris, O en rojo, N en azul); b) Representación de $\chi_M T$ vs T; c) Representación de M vs B/T a diferentes temperaturas y dentro se representa M/M_s vs B

En conclusión, los helicatos ferromagnéticos, con ligandos puente bisbidentados que contienen anillos *m*-fenileno, y átomos dadores libres presentan un gran potencial

como precursores de sistemas más complejos (clusters metálicos, cadenas 1D, planos 2D o sistemas 3D) con interesantes propiedades magnéticas.

Especialmente interesante sería su ensamblaje con iones lantánidos con un fuerte carácter anisotrópico (Dy^{III} , Tb^{III} , etc.), con objeto de obtener moléculas o cadenas imán. Si bien la bibliografía muestra numerosos ejemplos de sistemas híbridos 3d-4f con dicho comportamiento,¹⁴ no hemos encontrado ningún sistema del tipo 3d-3d-4f, donde el bloque 3d-3d sea un complejo de tipo helicato.

II.2 HELICATOS FERROMAGNÉTICOS. ORTOGONALIDAD ENTRE ORBITALES MAGNÉTICOS.

Cuando dos iones metálicos de transición paramagnéticos se encuentran presentes en la misma identidad molecular, las propiedades magnéticas dependen de la naturaleza y la magnitud de la interacción de canje entre los iones metálicos a través de los ligandos puente. A su vez, la naturaleza y la magnitud de esta interacción depende de la simetría de los orbitales de los iones metálicos ocupados por los electrones desapareados (orbitales magnéticos), y de la deslocalización de la densidad electrónica en el ligando puente. Así, cuando los orbitales magnéticos tienen la misma simetría, en la mayoría de los casos, domina la contribución antiferromagnética, mientras que cuando los orbitales magnéticos son de diferente simetría (*orbitales estrictamente ortogonales*), la integral de solapamiento es cero, existiendo solo contribución ferromagnética. Esto último también ocurre cuando los orbitales magnéticos, debido a las características estructurales, son *accidentalmente ortogonales*.

Uno de los primeros ejemplos, donde se demostró la ortogonalidad estricta entre los orbitales magnéticos, es el complejo dinuclear $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})$ con el ligando $H_4\text{fisa}(\text{en})=\text{N,N}'-(2\text{-hidroxi-3-carboxibencidileno})\text{-etanodiamina}$, en el que los iones metálicos están acoplados ferromagnéticamente en virtud de la ortogonalidad estricta entre los orbitales magnéticos de simetría e_g del cobre y t_{2g} del vanadio (figura II.7). Los orbitales magnéticos son el d_{xy} para el VO (simétrico respecto al plano de simetría de la molécula) y el dx^2-y^2 para el cobre (antisimétrico respecto al plano de simetría). En este caso, debido a la ortogonalidad de los orbitales magnéticos, la contribución antiferromagnética es cero y, por tanto, el acoplamiento es exclusivamente ferromagnético.¹⁵

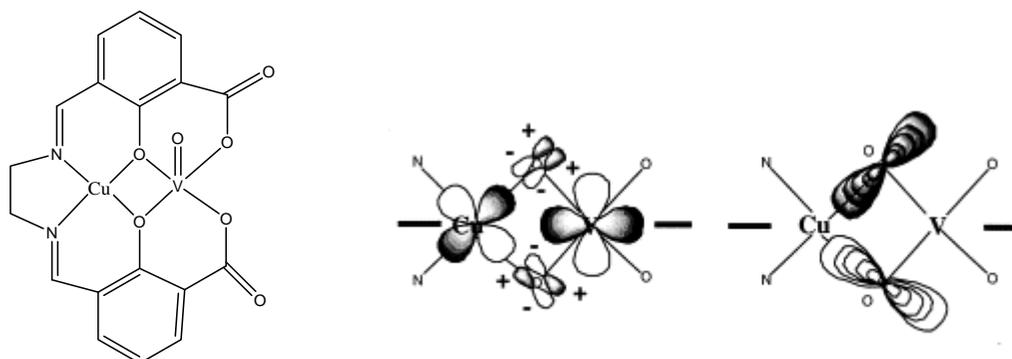


Figura II.7: Ortogonalidad de los orbitales magnéticos y densidad de solapamiento de los mismos

Los ligandos diazina basados en enlaces simples N-N suelen formar complejos dinucleares de tipo helicato con iones metálicos de la primera serie de transición. En ellos, el ligando sufre una importante torsión alrededor del puente diazina al coordinarse a los iones metálicos. Algunos de estos ligandos bis-bidentados, picolamida azina (*pahpa*) y 2-pirazinacarboxamida azina (*pzhpz*), se muestran en la figura II.8.

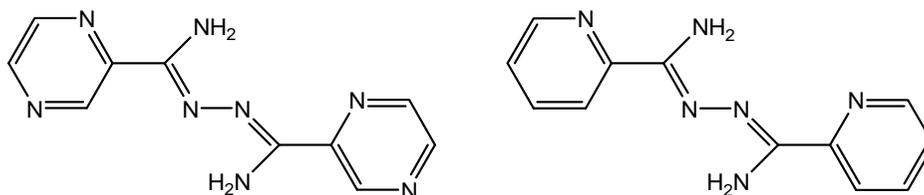


Figura II.8: Esquema de la estructura de los ligandos *pahpa* (izq) y *pzhpz* (dcha).

Diversos estudios magneto-estructurales realizados por Thompson *et al.*¹⁶ muestran que las propiedades magnéticas de complejos dinucleares de cobre(II), en los cuales los dos iones Cu^{II} están unidos a través del fragmento N-N con enlace simple, están directamente relacionadas con el ángulo de torsión que existe entre los planos de coordinación que contienen a los iones Cu^{II} (figura II.9). Esto es debido a que la transmisión de la interacción de canje se produce a través de la vía σ por el solapamiento de los orbitales magnéticos de los iones Cu^{II} a través de los orbitales p de los átomos de nitrógeno del puente N-N. Los resultados de dichos estudios han puesto de manifiesto que el punto de cruce entre las interacciones antiferromagnéticas y ferromagnéticas se produce para ángulos de torsión Cu-N-N-Cu en el intervalo 70-80°. Para ángulos mayores

de 80° se esperan interacciones antiferromagnéticas, mientras que para ángulos menores de 70° se esperan interacciones ferromagnéticas.

Se ha observado, asimismo, que el ángulo de torsión M-N-N-M para el que se produce el cambio de acoplamiento antiferromagnético a ferromagnético depende del ligando utilizado y del ión metálico presente en el complejo.¹⁷

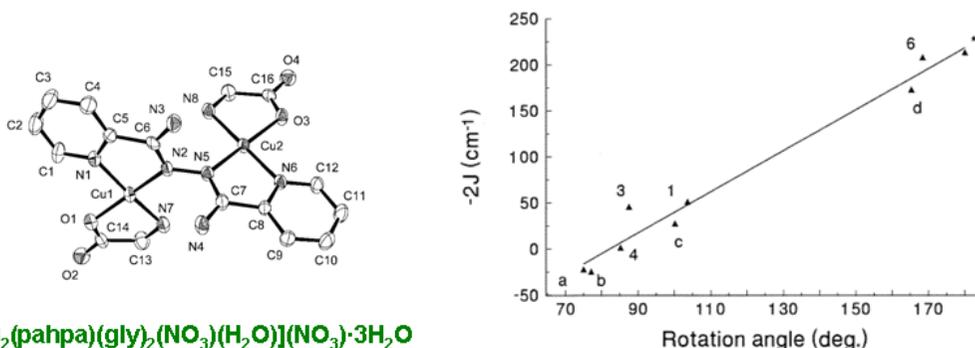


Figura II.9: Estructura de uno de los compuestos con los que se realiza el estudio sobre la influencia directa del ángulo de torsión N-N en las propiedades magnéticas y la gráfica que se obtiene del estudio donde se puede observar que el cambio de ferro a antiferromagnetismo ocurre para ángulos menores de 80°.

Hay que señalar que el ligando 2-pirimidinacarboxamida azina no se ha utilizado hasta ahora para obtener helicatos dinucleares. Estos compuestos serían de interés, no solo por disponer de más ejemplos de helicatos dinucleares con potencial interacción ferromagnética entre los iones metálicos, sino también porque podrían ser utilizados como bloques precursores para ensamblarlos con otros iones metálicos o complejos para generar sistemas de mayor nuclearidad, en los que el ligando actuaría en forma bisdidentada puente.

II.3 COMPLEJOS DINUCLEARES DE HIERRO(II) QUE PRESENTAN TRANSICIÓN DE ESPÍN

La mayoría de los compuestos de hierro(II) que presentan transición de espín son mononucleares.¹⁸ Sin embargo, los complejos dinucleares de hierro(II) tienen un interés añadido sobre los compuestos mononucleares, ya que se pueden presentar simultáneamente dos propiedades en una misma molécula, el acoplamiento magnético y

la transición de espín, así como la posibilidad de investigar nuevos comportamientos cooperativos.¹⁹ La síntesis de nuevos complejos dinucleares de hierro(II) que presenten transición de espín es todavía hoy en día un reto para los químicos sintéticos.

II.3.1 Helicatos que presentan el fenómeno de la transición de espín.

A pesar de que la mayoría de los helicatos son compuestos dinucleares de dos y tres hebras, se conocen solamente unos pocos complejos de hierro(II) que presenten transición de espín,²⁰ lo que indica que es un área poco explorada. Uno de ellos, se representa en la figura II.10.

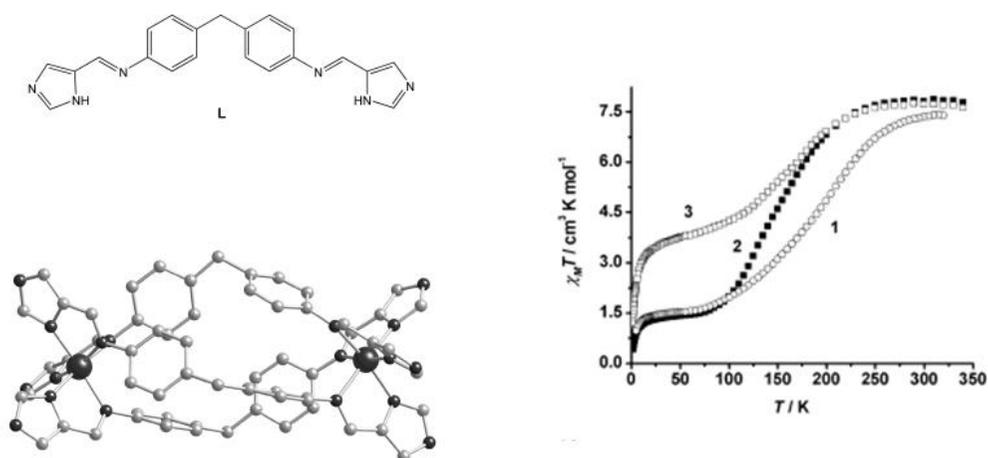


Figura II.10: Estructura y propiedades magnéticas del complejo $[\text{Fe}_2(\text{L})_3]\text{X}$ con $\text{X} = \text{PF}_6^-$ (1), BF_4^- (2) y ClO_4^- (3)

Los ligandos que contienen puentes diazina suelen formar compuestos dinucleares de tipo helicato por lo que pueden ser buenos candidatos para obtener complejos dinucleares de hierro(II). En los años 50 se sintetizaron los primeros helicatos de tres hebras de hierro(II) con el ligando 2-piridinaaldazina (= bis(piridilimina)), pero estos compuestos no presentaron transición de espín.²¹ Desde entonces, a los complejos dinucleares de hierro(II) con puentes diazina no se les ha prestado mucha atención en este área, hasta que en el año 2009 se publica un complejo dinuclear de hierro(II) con ligandos derivados de diazina que presenta transición de espín y una histéresis térmica de 7 K (figura II.11).²² El ligando está formado por un esqueleto central diazina al que se unen grupos terminales de tipo imidazol. En este caso los átomos de nitrógeno libres del anillo

imidazol son los causantes de los enlaces de hidrógeno y, por tanto, de los efectos de cooperatividad que hacen que se observe histéresis térmica.

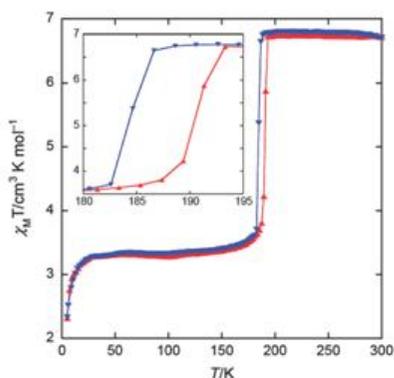
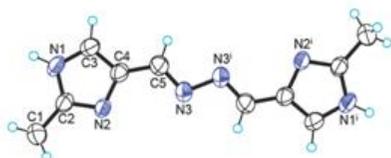


Figura II.11: Ligando imidazol-4-carbaldehído azina (L) y propiedades magnéticas del compuesto $[\text{Fe}_2(\text{L})_3](\text{BF}_4)_4$

El hecho de que no existan demasiados ejemplos de complejos dinucleares de hierro(II) de tipo helicato y que los ligandos con puentes diazina no hayan sido prácticamente estudiados para este fin, hace que el estudio de los complejos de hierro(II) con este tipo de ligandos sea de interés.

II.3.2 Complejos de hierro(II) con la familia de ligandos di(2-piridil)-1,2,4-triazoles

Dentro de la familia de ligandos di(2-piridil)-1,2,4-triazoles, el más utilizado, con absoluta diferencia sobre los demás, para preparar complejos de hierro(II) que presentan transición de espín es el 4-amino-3,5-di(2-piridil)-1,2,4-triazol (*adpt*).^{18a, 23} A diferencia del ligando *adpt*, que tiende a formar complejos mononucleares, el ligando 3,5-di(2-piridil)-1,2,4-triazol (*Hdpt*) forma, exclusivamente, complejos dinucleares. El primer complejo que se ha preparado con este último ligando, $[\text{Fe}_2(\text{dpt})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2\text{Cl}_2]$, es de alto espín y los dos centros metálicos se encuentran acoplados antiferromagnéticamente con un valor de $J = -2.14 \text{ cm}^{-1}$.²⁴ Posteriormente, se ha sintetizado la familia de compuestos $[\text{Fe}_2(\text{dpt})_2(\text{py})_2(\text{NCX})_2]$ ²⁵ ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{BH}_3$) donde los iones Fe^{II} poseen un entorno de coordinación FeN_6 que es el óptimo para conseguir que se produzca el fenómeno de la transición de espín. A pesar de ello, solamente el compuesto que contiene NCBH_3 presenta transición de espín (figura II.12).

El hecho de que este ligando sea capaz de formar compuestos dinucleares de hierro(II) con transición de espín, hace que sea de interés el estudio de complejos con

este tipo ligandos, que presenten más átomos dadores disponibles y que puedan dar lugar a sistemas de mayor nuclearidad. Hay que señalar que, por ahora, solo se ha logrado preparar un complejo tetranuclear de hierro(II) que presente transición de espín.

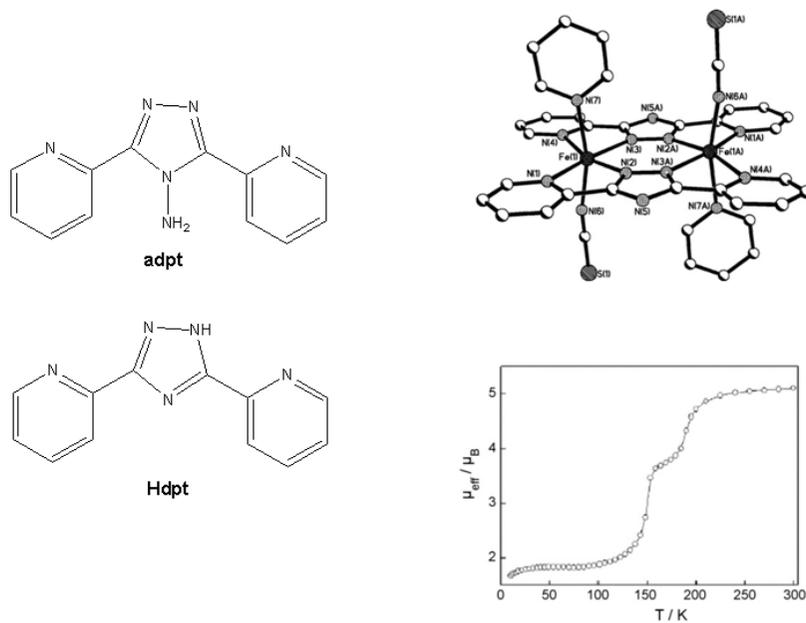


Figura II.12: Estructura del ligando *adpt* y *dpt*. Estructura cristalina del complejo $[\text{Fe}_2(\text{dpt})_2(\text{py})_2(\text{NCS})_2]$ y propiedades magnéticas del compuesto $[\text{Fe}_2(\text{dpt})_2(\text{py})_2(\text{NCBH}_3)_2]$.

Por otro lado, aunque el ligando (*Hdpt*) y similares han sido utilizados para la obtención de compuestos con interesantes propiedades fotofísicas,²⁶ se han preparado, relativamente, pocos complejos polinucleares con iones paramagnéticos de la primera serie de transición. Por tanto, el estudio de los complejos con ligandos politópicos derivados de 3,5- R_2 -1,2,4-triazol ($\text{R}=\text{diazina}$) es un área donde aún queda mucho por explorar.

II.4 COMPUESTOS POLINUCLEARES CON LIGANDOS DERIVADOS DE TETRAZOLATO EN EL CAMPO DEL MAGNETISMO MOLECULAR.

Los tetrazoles sustituidos han resultado ser muy efectivos y versátiles como ligandos puente, debido a que presentan una amplia variedad de modos de coordinación.

Por ello, se han conseguido obtener un gran número de compuestos de coordinación multidimensionales con interesantes propiedades luminiscentes o para el almacenamiento de gases,²⁷ con aplicaciones en bioinorgánica,²⁸ y con potencial aplicación como agentes de contraste.²⁹

Nuestro grupo de investigación ha sido pionero en utilizar ligandos tetrazolato sustituidos en el campo del magnetismo molecular. En concreto, ha preparado por primera vez el ligando aniónico 5-pirimidiltetrazolato (*pmtz*), con el que han llevado a cabo numerosos estudios. Así, mediante síntesis por vía hidrotermal ha conseguido preparar un compuesto que presenta un ordenamiento antiferromagnético con *spin-canting* y que, por tanto, se comporta como un imán molecular (figura II.13).³⁰ La estructura del compuesto consiste en capas (4,4), donde los iones metálicos Co^{II} se encuentran unidos por el ligando *pmtz*, que actúa en forma quelato/puente. Este compuesto se comporta como un imán por debajo de 15 K. El *spin-canting* tiene su origen en la anisotropía de los iones Co^{II} y la disposición alternada de la orientación relativa de los ejes de los cromóforos CoN_6 . La interacción antisimétrica podría también contribuir, ya que no hay centro de simetría entre iones Co^{II} adyacentes.

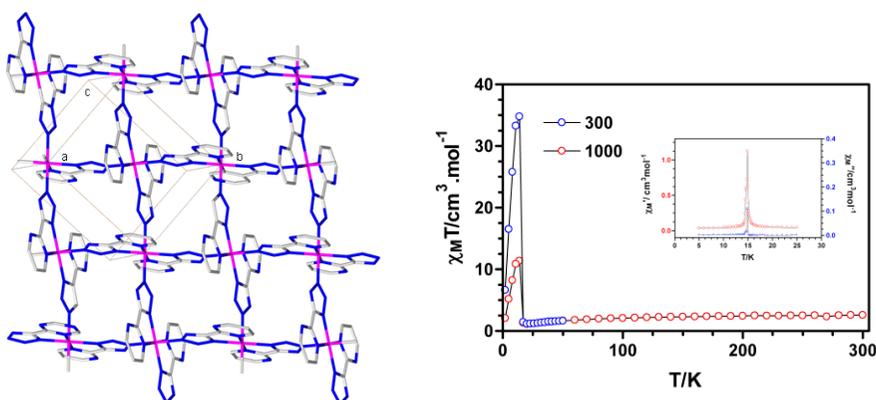


Figura II.13: Estructura del compuesto $[\text{Co}(\text{pmtz})_2]$ que presenta espín canting y se comporta como imán por debajo de 15 K.

Posteriormente, se han publicado con ligandos derivados de tetrazolato, un ferri-imán³¹ y compuestos polinucleares de Mn^{II} y Co^{II} , que se comportan como imanes moleculares debido a *spin-canting*.³² Aún así, son muy pocos los ejemplos de imanes moleculares con ligandos tetrazolato que hasta el día de hoy se han obtenido.

Hay que destacar también que, en los pocos ejemplos de complejos polinucleares con grupos tetrazolato puente publicados hasta ahora, la interacción entre los iones metálicos es siempre antiferromagnética.³³ Entre ellos, los que contienen como ligando al 5-pirimidiltetrazolato presentan estructuras muy complicadas y, por ello, no se han podido determinar ni las correspondientes constantes de acoplamiento magnético ni los modos de coordinación que son más eficientes para transmitir dicho acoplamiento. Por tanto, sería interesante preparar complejos sencillos de diferente nuclearidad, en los que el ligando *pmtz* presente diferentes modos de coordinación. Un estudio magnético, tanto estructural como teórico, sobre dichos sistemas permitiría conocer los modos de coordinación del ligando (ver figura II.14) que transmiten más eficientemente la interacción magnética; información muy útil para diseñar complejos del ligando *pmtz* que presenten propiedades magnéticas predeterminadas.

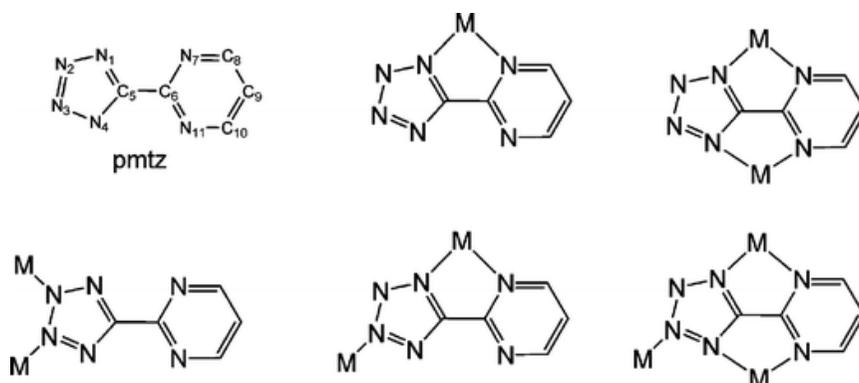


Figura II.14: Representación de algunos de los modos de coordinación del ligando 5-pirimidiltetrazolato.

II.5 OBTENCIÓN DE CLUSTERS CON PUENTES OXIMATO

Los ligandos que contienen puentes oximato tienen una gran habilidad para conectar iones metálicos debido a que presentan una gran variedad de modos de coordinación, siendo el puente oximato un eficiente transmisor de la interacción de canje magnética.³⁴ Dentro de los ligandos con puentes oximato, las piridiloximas R-sustituidas, (py)C(R)NOH, y las salicilaldoximas, R-saoH₂, juegan un importante papel, ya que son capaces de formar una gran variedad de complejos polinucleares con estructuras sorprendentes³⁵, algunas de ellas con comportamiento de SMM³⁶ (figura II.15) y SCM.³⁷

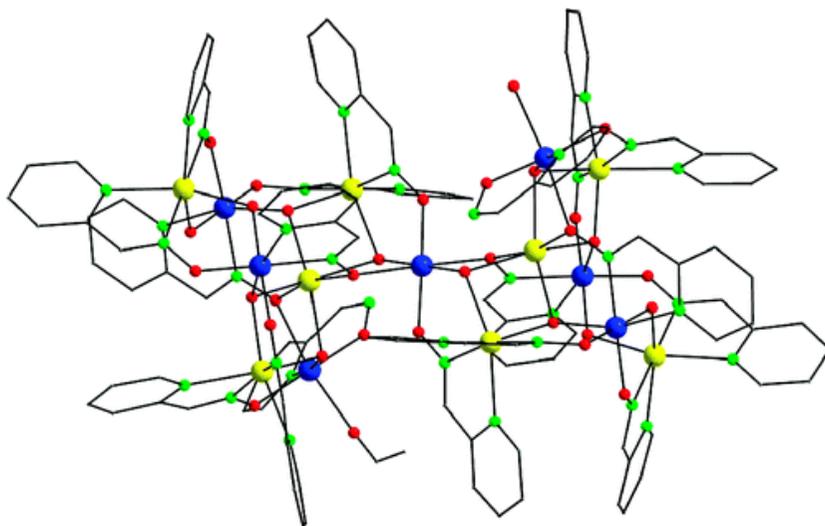


Figura II.15: Estructura del compuesto $[\text{Mn}_{15}\text{O}_{0.5}(\text{OH})_{11.5}(\text{pao})_{18}(\text{EOH})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_{6.5} \cdot 5\text{MeCN} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con $\text{paoH} = 2\text{-piridiloxima}$. (Mn^{II} en amarillo, Mn^{III} en azul, N en verde, O en rojo, C en gris)

Dentro de la familia de las piridiloximas R-sustituidas, $(\text{py})\text{C}(\text{R})\text{NOH}$, la piridina-2-carboxamidaoxima, $(\text{py})\text{C}(\text{NH}_2)\text{NOH}$, a pesar de su gran potencial como ligando puente para formar clusters, ha sido muy poco estudiada a este respecto. Con solo una excepción, todos los complejos que se han publicado son compuestos mononucleares, donde el ligando adopta un modo de coordinación neutro a través de los átomos de nitrógeno del anillo de piridina y del grupo oximato. La excepción es un complejo dodecanuclear de níquel(II), donde el ligando $(\text{py})\text{C}(\text{NH}_2)\text{NOH}$ adopta cuatro modos de coordinación diferentes (figura II.16).³⁸

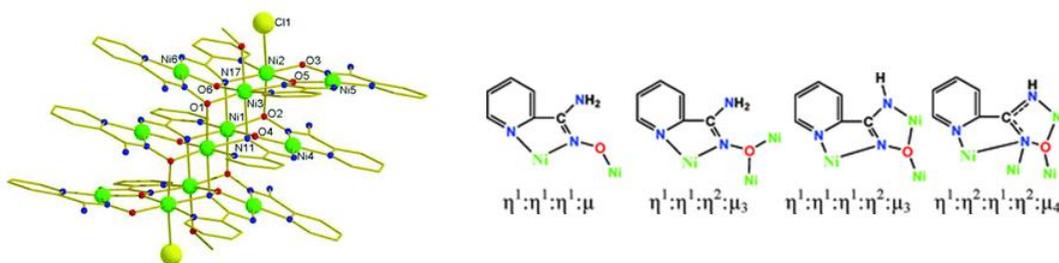


Figura II.16: Estructura del compuesto $[\text{Ni}_{12}\{(\text{py})\text{C}(\text{NH})\text{NO}\}_6\{(\text{py})\text{C}(\text{NH}_2)\text{NO}\}_6\text{Cl}_2(\text{MeOH})_2]\text{Cl}_4 \cdot 5\text{MeOH}$ con $(\text{py})\text{C}(\text{NH}_2)\text{NOH} = \text{piridin-2-aldoxima}$ de los modos de coordinación que exhibe la piridiloxima.

Recientemente, se ha logrado preparar un complejo hexanuclear de manganeso(III) con el ligando salicilcarboxamida oxima, que presenta comportamiento de SMM.³⁹

Hay que señalar que, aunque se ha obtenido una gran variedad de complejos polinucleares homometálicos con ligandos de tipo 2-piridiloximato y saliciloximato, solamente unos pocos de ellos contienen iones Ni^{II} .⁴⁰ Esto es sorprendente si se tiene en cuenta que el ión Ni^{II} presenta una anisotropía local significativa, lo cuál en principio podría propiciar, si otros factores son favorables (estado fundamental con un alto espín, orientación apropiada de los ejes de anisotropía locales en el cluster, ausencia de interacciones intercluster, etc), el comportamiento de SMM del cluster metálico.⁴¹

Por otra parte, hay que indicar que no se han llevado a cabo estudios magnetoestructurales detallados, tanto teóricos como experimentales, sobre complejos polinucleares de níquel(II) con ligandos puente de tipo azina/oxima. Por tanto, no se conoce, en profundidad, cómo varía la constante de acoplamiento magnético, tanto en signo como en magnitud, con ciertos parámetros estructurales de los distintos modos de coordinación puente de este tipo de ligandos.

II.6 BIBLIOGRAFÍA

¹ **a)** J. M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1987**, 84, 2565; **b)** J. M. Lehn, A. Rigault, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1988**, 27, 1095.

² **a)** A. Bilyk, M. M. Harding, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, **1994**, 77; **b)** A. Bilyk, M. M. Harding, P. Turner, T. W. Hambley, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, **1995**, 2549; **c)** A. Bilyk, M. M. Harding, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1995**, 1697; **d)** M. Albretch, O. Blau, *Chem. Commun.*, **1997**, 345; **e)** B. Hasenknopf, J-M. Lehn, B. O. Kneisel, G. Baum, D. Frenske, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1996**, 35, 1838; **f)** B. Hasenknopf, J-M. Lehn, N. Boumediene, A. Dupont-Gervais, A. Van Dorselaer, B. Kneisel, D. Frenske, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 10956; **g)** P. L. Jones, K. J. Byrom, J. C. Jeffery, J. A. McCleverty, M. D. Ward, *Chem. Commun.*, **1997**, 1361; **h)** C. S. Campos-Fernandez, B. L. Schottel, H. T. Chifotides, J. K. Bera, J. Basca, J. M. Koomen, D. H. Russell, K. R. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 12909; **i)** S. P. Argent, H. Adams, T. Riis-Johannessen, J. C. Jeffery, L. P. Harding, O. Mamula, M. D. Ward, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 3905.

³ **a)** M. J. Hannon, V. Moreno, M. J. Prieto, E. Molderheim, E. Sletten, I. Meistermann, C. J. Isaac, K. J. Sanders, A. Rodger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 880; **b)** A. Oleski, A. G. Blanco, R. Boer, I. Uson, J. Aymami, A. Rodger, M. Hannon, M. Coll, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 1227; **c)** G. I. Pascu, A. C. G. Hotze, C. Sanchez-Cano, B. M. Kariuki, M. J. Hannon, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 4374; **d)** D. R. Boer, J. M. C. A. Kerckhoffs, Y. Parajo, M. Pascu, I. Usón, P. Lincoln, M. J. Hannon, M. Coll, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 2336.

⁴ **a)** S. G. Telfer, B. Bocquet, A. F. Williams, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 4818; **b)** E. Pardo, J. Faus, F. Lloret, M. C. Muñoz, J. Cano, X. Ottenwaelder, Y. Journaux, R. Carrasco, G. Blay, I. Fernández, R. Ruiz-García, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 10770; **c)** E. Pardo, K. Bernot, M. Julve, F. Lloret, J. Cano, R. Ruiz-García, J. Pasán, C. Ruiz-Pérez, X. Ottenwaelder, Y. Journaux, *Chem. Commun.*, **2004**, 920; **d)** E. Pardo, K. Bernot, M. Julve, F. Lloret, J. Cano, R. Ruiz-García, F. S. Delgado, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 2768; **e)** C. Ruiz-Pérez, X. Ottenwaelder, Y. Journaux, *Chem. Commun.*, **2004**, 920; **f)** X. Ottenwaelder, J. Cano, Y. Journaux, E. Riviere, C. Brennan, M. Nierlich, R. Ruiz-García, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, 43, 850;

g) E. Pardo, I. Morales-Osorio, M. Julve, F. Lloret, J. Cano, R. Ruiz-García, J. Pasán, C. Ruiz-Pérez, X. Ottenwaelder, Y. Journaux, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 7594; **h)** E. Pardo, R. Ruiz-García, F. Lloret, M. Julve, J. Cano, J. Pasán, C. Ruiz-Pérez, Y. Filali, L-M. Chamoreau, Y. Journaux, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 4504; **i)** E. Pardo, R. Carrasco, R. Ruiz-García, M. Julve, F. Lloret, M.C. Muñoz, Y. Journaux, E. Ruiz, J. Cano, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 576; **j)** D. Cangussu, E. Pardo, M-C. Dul, R. Lescouëzec, P. Herson, Y. Journaux, E. F. Pedrosa, C. L. M. Pereira, H. O. Stumpf, M. C. Muñoz, R. Ruiz-García, J. Cano, M. Julve, F. Lloret, *Inorg. Chim. Acta*, **2008**, 361, 3394.

⁵ H. M. McConnell, : *Chem Phys.*, **1963**, 39, 1910.

⁶ O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH Publishers, Inc., New York (USA) **1993**.

⁷ S. Rajca, A. Rajca, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 9172.

⁸ **a)** H. Oshio, H. Ichida, *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 3294; **b)** A. M. W. Cargill Thompson, D. Gatteschi, J. A. McCleverty. J. A. Navas, E. Rentschler, M. D. Ward, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 2701.

⁹ **a)** V. A. Ung, A. M. W. Cargill thompson, D. A. Bardwell, D. Gatteschi, J. C. Jeffery, J. A. McCleverty, F. Totti, M. D. Ward, *Inorg. Chem*, **1997**, 36, 3447; **b)** J. A. McCleverty, M. D. Ward, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 842; **c)** V. A. Ung, S. M. Couchman, J. C. Jeffery, J. A. McCleverty, M. D. Ward, D. Gatteschi, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 365.

¹⁰ **a)** T.Ishida, S-I. Mitsubori, T. Nogami, N. Takeda, M- Ishikawa, H. Iwamura, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 7059; **b)** T. Glaser, M. Heidemeier, S. Grimme, E. Bill, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 5192; **c)** M. Pascu, F. Lloret, N. Avarvari, M. Julve, M. Andruh, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 5189; **d)** T. Glaser, M. Heidemeier, J. B. H. Strautmann, H. Bögge, A. Stammer, E. Krickemeyer, R. Huenerbein, S. Grimme, E. Bothe, E. Bill, *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, 9191; **e)** H. Theil, C-G. Freiherr von Richthofen, A. Stammer, H. Bögge, T. Glaser, *Inorganica Chimica Acta*, **2008**, 361, 916; **f)** Y. Miyake, S. Watanabe, S. Aono, T. Nishinaga, A. Miyazaki, T. Enoki, H. Miyasaka, H. Otani, M. Iyoda, *Chem. Commun.*, **2008**, 6167; **g)** E. T. Spielberg, W. Plass, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 3093;

h) C. Yuste, J. Ferrando-Soria, D. Cangussu, O. Fabelo, C. Ruiz-Pérez, N. Marino, G. De Munno, S-E. Stiriba, R. Ruiz-García, J. Cano, F. Lloret, M. Julve, *Inorganica Chimica Acta*, **2010**, 363, 1984.

¹¹ **a)** I. Fernandez, R. Ruiz, J. Faus, M. Julve, F. Lloret, J. Cano, X. Ottenwaelder, Y. Journaux, M. C. Muñoz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3039; **b)** S. P. Foxon, G. R. Torres, O. Walter, J. Z. Pedersen, H. Toftlund, M. Hüber, K. Falk, W. Haase, J. Cano, F. Lloret, M. Julve, S. Schindler, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 335; **c)** B. Biswas, S. Salunke-Gawali, T. Weyhermüller, V. Bachler, E. Bill, P. Chaudhuri, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 2391; **d)** M. Jung, A. Sharma, D. Hinderberger, S. Braun, U. Schatzschneider, E. Rentschler, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 7244.

¹² **a)** A.R. Paital, T. Mitra, D. Ray, W.T. Wong, J. Ribas-Ariño, J.J. Novoa, J. Ribas, G. Aromí. *Chem. Comm.*, **2005**, 5172; **b)** A. R. Paital, A-Q, Wu, G-C, Guo, G. Aromí, J. Ribas-Ariño, D. Ray, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 2947.

¹³ **a)** E. Pardo, R. Ruiz-García, J. Cano, X. Ottenwaelder, R. Lescouëzec, Y. Journaux, F. Lloret, M. Julve, *Dalton. Trans.*, **2008**, 2780. **b)** M-C. Dul, X. Ottenwaelder, E. Pardo, R. Lescouëzec, Y. Journaux, L-M. Chamoreau, R. Ruiz-García, J. Cano, M. Julve, F. Lloret, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 5244; **c)** E. Pardo, M-C. Dull, R. Lescouëzec, L-M. Chamoreau, Y. Journaux, J. Pasán, C. Ruiz-Pérez, M. Julve, F. Lloret, R. Ruiz-García, J. Cano, *Dalton. Trans.*, **2010**, 39, 4786.

¹⁴ **a)** C. Coulon, H. Miyasaka, R. Clérac, *Struct. Bond.*, **2006**, 122, 163 ; **b)** M. Andruh, J-P. Costes, C. Díaz, S. Gao, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 3342; **c)** R. Sessoli, A. K. Powell, *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, 2328.

¹⁵ **a)** O. Kahn, J. Galy, Y. Journaux, J. Morgenstern-Badarau, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 2165; **b)** M. Verdaguer, *Polyhedron* **2001**, 20, 1115.

¹⁶ **a)** Z. Xu, L. K. Thompson, D. O. Miller, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 3985 ; **b)** L. K. Thompson, Z. Xu, A. E. Goeta, J. A. K. Howard, H. J. Clase, D. O. Miller, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 3217.

¹⁷ **a)** X. Zhiqiang, L. K. Thompson, D. O. Miller, H. J. Clase, J. A. K. Howard, A. E. Goeta, *Inorg. Chem*, **1998**, 37, 3620; **b)** Z. Xu, L. K. Thompson, C. J. Matthews, D. O. Miller, A. E. Goeta, C. Wilson, J. A. K. Howard, M. Ohba, H. Okawa, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 69; **c)** X. Zhiqiang, S. White, L. K. Thompson, D. O. Miller, M. Ohba, H. Okawa, C. Wilson, J. A. K. Howard, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 1751; **d)** Z. Xu, L. K. Thompson, D. A. Black, C. Ralph, D. O. Miller, M. A. Leech, J. A. K. Howard, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 2042.

¹⁸ **a)** J. A. Kitchen, S. Brooker, *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, 252, 2072; **b)** Y. Garcia, V. Ksenofontov, S. Mentior, M. M. Dîrtu, C. Gieck, A. Bhatthacharjee, P. Gütlich, *Chem. Eur. J.*, **2008**, 14, 3745; **c)** J. A. Kitchen, G. N. L. Jameson, J. L. Tallon, S. Brooker, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 3200.

¹⁹ A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, J. A. Real, *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 2522.

²⁰ **a)** F. Tuna, M. R. Lees, G. J. Clarkson, M. J. Hannon, *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 5737; **b)** Y. Garcia, C. M. Grunert, S. Reiman, O. van Campenhoudt, P. Gütlich, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 3333; **c)** D. Pelleteret, R. Clérac, C. Mathonière, E. Harté, W. Schmitt, P. E. Kruger, *Chem. Commun.*, **2009**, 221.

²¹ **a)** W. J. Stratton, D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, 80, 1286; **b)** W. J. Stratton, D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, 80, 3191; **c)** W. J. Stratton, D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, 82, 4834.

²² Y. Sunatsuki, R. Kawamoto, K. Fujita, H. Maruyama, T. Suzuki, H. Ishida, M. Kojima, S. Lijima, N. Matsumoto, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 8784.

²³ **a)** G. S. Matouzenco, A. Bousseksou, S. A. Borshch, M. Perrin, S. Zein, L. Salmon, G. Molnar, S. Lecocq, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 227; **b)** C-F. Sheu, S. Pillet, Y-C. Lin, S-M. Chen, I-J. Hsu, C. Lecomte, Y. Wang, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 10866; **c)** G. Dupouy, M. Marchivie, S. Triki, J. Sala-Pala, J-Y. Salaün, C. J. Gómez-García, P. Guionneau, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 8921.

²⁴ M-L. Tong, Y-X. Tong, J-C. Chen, S. Hu, A-J. Zhou, Z. Anorg, *Allg. Chem.*, **2006**, 632, 475.

²⁵ C. J. Schneider, J. D. Cashion, B. Moubarak, S. M. Neville, S. R. Batten, D. R. Turner, K. S. Murray, *Polyhedron*, **2007**, 26, 1764.

²⁶ **a)** A. C. Lees, B. Evrard, T. E. Keyes, J. G. Vos, C. J. Kleverlaan, M. Alebbi, C. A. Bignozzi, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 2309;

b) W. R. Browne, C. M. O'Connor, H. P. Hughes, R. Hage, O. Walter, M. Doering, J. F. Gallagher, J. G. Vos, *J. Chem., Soc., Dalton. Trans.*, **2002**, 4048; **c)** D. Mulhern, S. Brooker, H. Görls, S. Rau, J. G. Vos, *Dalton. Trans.*, **2006**, 51; **d)** Q-G. Zhai, X-Y. Wu, S-M. Chen, C-Z. Lu, W-B. Yang, *CrystalGrowth&Design*, **2006**, 6, 2126; **e)** M-X. Peng, C-J. Li, M-L. Tong, *Inorg. Chem. Commun.*, **2008**, 11, 707.

²⁷ **a)** X. Xue, X. S. Wang, L. Z. Wang, R. G. Xiong, B. F. Abrahams, X. Z. You, Z. L. Xue, C. M. Che, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 6544; **b)** R. G. Xiong, X. Xue, H. Zhao, X. Z. You, B. F. Abrahams, Z. Xue, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 3800; **c)** L. Z. Wang, Z. R. Qu, H. Zhao, X. S. Wang, R. G. Xiong, Z. L. Xue, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 3969; **d)** J. Tao, Z. J. Ma, R. B. Huang, L. S. Zheng, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 6133; **e)** X. J. Mo, E. Q. Gao, Z. He, W. J. Li, C. H. Yan, *Inorg. Chem. Commun.*, **2004**, 7, 353; **f)** C. Jiang, Z. Yu, S. Wang, C. Jiao, J. Li, Z. Wang, Y. Cui, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 3662; **g)** A. Rodríguez-Diéguez, A. Salinas-Castillo, S. Galli, N. Masciocchi, J. M. Gutierrez-Zorrilla, P. Vitoria, E. Colacio, *Dalton. Trans.*, **2007**, 1821; **h)** Y. Tao, J-R. Li, Q. Yu, W-C. Song, X-L. Tong, X-H. Bu, *CrystEngComm.*, **2008**, 10, 699; **i)** J-Y. Zhang, A-L. Cheng, Q. Yue, W-W. Sun, E-Q. Gao, *Chem. Commun.*, **2008**, 847; **j)** J-Y. Zhang, Q. Yue, Q-X. Jia, A-L. Cheng, E-Q. Gao, *CrystEngComm.*, **2008**, 10, 1443; **k)** Y. Zhou, G-W. Yang, Q-Y. Li, K. Liu, G-Q. Gu, Y-S. Ma, R-X. Yuan, *Inorganica Chimica Acta*, **2009**, 362, 1723; **l)** X. He, J. Zhang, X-Y. Wu, C-Z. Lu, *Inorganica Chimica Acta*, **2010**, 363, 1727; **m)** J-Y. Zhang, A-L. Cheng, Q. Sun, Q. Yue, E-Q. Gao, *Crystal Growth & Design.*, **2010**, 10, 2908.

²⁸ H. Gallardo, E. Meyer, A. J. Bortoluzzi, F. Molin, A. S. Mangrich, *Inorganica Chimica Acta*, **2004**, 357, 505.

²⁹ **a)** A. Facchetti, A. Abbotto, L. Beberían, S. Bradamante, P. Mariani, C. L. Stern, T. J. Marks, A. Vacca, G. A. Pagani, *Chem. Commun.*, **2004**, 1770; **b)** P. C. Andrews, T. Beck, B. H. Fraser, P. C. Junk, M. Massi, *Polyhedron*, **2007**, 26, 5406.

-
- ³⁰ A. Rodríguez, R. Kivekäs, E. Colacio, *Chem. Común.*, **2005**, 5228.
- ³¹ J-R. Li, Q. Yu, E. Carolina Sañudo, Y. Tao, W-C. Song, X-H. Bu, *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 1218.
- ³² **a)** Y-B. Lu, M-S. Wang, W-W. Zhou, G. Xu, G-C. Guo, J-S. Huang, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 8935; **b)** P. Dong, Q-K. Zhang, F. Wang, S-C. Chen, X-Y. Wu, Z-G. Zhao, C-Z. Lu, *Crystal Growth & Desing*, **2010**, 10, 3218; **c)** O. Sengupta, P. S. Mukherjee, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 8583.
- ³³ **a)** A. Rodríguez-Diéguez, A. J. Mota, J. Cano, J. Ruiz, D. Choquecillo-Lanzarte, E. Colacio, *Dalton. Trans.*, **2009**, 6335. **b)** F. Chen, F-K. Zheng, G-N. Liu, A-Q. Wu, M-S. Wang, S-P. Guo, M-F. Wu, Z-F. Liu, G. C. Guo, J-S. Huang, *Inorg. Chem. Commun.*, **2010**, 13, 278; **c)** S. Jones, H. Liu, C. C. O'Connor, J. Zubieta, *Inorg. Chem. Común.*, **2010**, 13, 412; **d)** P. Pachfule, R. Das, P. Poddar, R. Banerjee, *Crystal Growth & Desing*, **2010**, 10, 2475;
- ³⁴ **a)** A. G. Smith, P. A. Tasker, D. J. White, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, 241, 61; **b)** P. Chaudhuri, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, 243, 143; **c)** C. J. Milios, T. C. Stamatatos, S. P. Perlepes, *Polyhedron*, **2006**, 134; **d)** C. J. Milios, S. Piligkos, E. K. Brechin, *Dalton. Trans.*, **2008**, 1809.
- ³⁵ **a)** O. Roubeau, L. Lecren, Y-G. Li, X. F. Le Goff, R. Clérac, *Inorg. Chem. Commun.*, **2005**, 8, 314; **b)** T. C. Stamatatos, A. Bell, P. Cooper, A. Terzis, C. P. Raptopoulou, S. L. Heath, R. E. P. Winpenny, S. P. Perlepes, *Inorg. Chem. Commun.*, **2005**, 8, 533; **c)** C. C. Stoumpos, Th. C. Stamatatos, V. Psycharis, C. P. Raptopoulou, G. Christou, S. P. Perlepes, *Polyhedron*, **2008**, 27, 3703; **d)** Th. C. Stamatatos, E. Katsoulakou, A. Terzis, C. P. Raptopoulou, R. E. P. Winpenny, S. P. Perlepes, *Polyhedron*, **2009**, 28, 1638; **e)** C. C. Stoumpos, Th. C. Stamatatos, H. Sartzi, O. Roubeau, A. J. Tasiopoulos, V. Nastopoulos, S. J. Teat, G. Christou, S. P. Perlepes, *Dalton. Trans.*, **2009**, 1004; **f)** M. Wenzel, R. S. Forgan, A. Faure, K. Mason, P. A. Tasker, S. Piligkos, E. K. Brechin, P. G. Plieger, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 4613;

³⁶ **a)** A. Mishra, W. Wernsdorfer, S. Parsons, G. Christou, E. K. Brechin, *Chem. Commun.*, **2005**, 2086; **b)** Th. C. Stamatatos, D. Foguet-Albiol, S-C. Lee, C. C. Stoumpos, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, W. Wernsdorfer, S. O. Hill, S. P. Perlepes, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 9484; **c)** S-C. Lee, Th. C. Stamatatos, S. Hill, S.P. Perlepes, G. Christou, *Polyhedron*, **2007**, 26, 2225; **d)** C. J. Milios, R. Inglis, A. Vinslava, R. Bagai, W. Wernsdorfer, S. Parsons, S. P. Perlepes, G. Christou, E. K. Brechin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 12505; **e)** Th. C. Stamatatos, D. Foguet-Albiol, C. C. Stoumpos, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, W. Wernsdorfer, S. P. Perlepes, G. Christou, *Polyhedron*, **2007**, 26, 2165; **f)** L. F. Jones, M. E. Cochrane, B. D. Koivisto, D. A. Leigh, S. P. Perlepes, W. Wernsdorfer, E. K. Brechin, *Inorg. Chim. Acta.*, **2008**, 361, 3420; **g)** C. Lampropoulos, Th. C. Stamatatos, M. J. Manos, A. J. Tasiopoulos, K. A. Abboud, G. Christou, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 2244 ; **h)** D. I. Alexandropoulos, C. Papatriantafyllopoulou, G. Aromí, O. Roubeau, S. J. Teat, S. P. Perlepes, G. Christou, Th. C. Stamatatos, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 3962 ; **i)** C. C. Stoumpos, R. Inglis, O. Roubeau, H. Sartzi, A. A. Kitos, C. J. Milios, G. Aromí, A. J. Tasiopoulos, V. Nastopoulos, E. K. Brechin, S. P. Perlepes, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 4388.

³⁷ **A)** H. Miyasaka, T. Nezu, K. Sugimoto, K-I. Sugiura, M. Yamashita, R. Clérac, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 5486 ; **b)** C. Coulon, H. Miyasaka, R. Clérac, *Struct. Bond.*, **2006**, 122, 163 ; **c)** H. Miyasaka, M. Julve, M. Yamashita, R. Clérac, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 3420.

³⁸ C. Papatriantafyllopoulou, L. F. Jones, T. D. Nguyen, N. Matamoros-Salvador, L. Cunha-Silva, F. A. Almeida Paz, J. Rocha, M. Evangelista, E. K. Brechin, S. P. Perlepes, *Dalton Trans.*, **2008**, 3153.

³⁹ A-R. Tomsa, J. Martínez-Lillo, Y. Li, L-M. Chamoreau, K. Boubekour, F. Farias, M. A. Novak, E. Cremades, E. Ruiz, A. Proust, M. Verdaguer, P. Gouzerh, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 5106.

⁴⁰ **a)** S. Khanra, T. Weyhermüller, E. Rentschler, P. Chaudhuri, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 8176; **b)** Th. C. Stamatatos, E. Diamantopoulou, A. J. Tasiopoulos, V. Psycharis, R. Vicente, C. P. Raptopoulou, V. Nastopoulos, A. Escuer, S. P. Perlepes, *Inorg. Chim. Acta.*, **2006**, 359, 4149; **c)** Th. C. Stamatatos, E. Diamantopoulou, C. P. Raptopoulou, V. Psycharis, R. Vicente, A. Escuer, S. P. Perlepes, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 2350 ; **d)** Th. C. Stamatatos, C. Papatriantafyllopoulou, E. Katsoulakou, C. P. Raptopoulou, S. P. Perlepes, *Polyhedron*, **2007**, 26, 1830; **e)** C. Papatriantafyllopoulou, G. Aromi, A. J. Tasiopoulos, V. Nastopoulos, C. P. Raptopoulou, S. J. Teat, A. Escuer, S. P. Perlepes, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 2761; **f)** P. Chaudhuri, T. Weyhermüller, R. Wagner, S. Khanra, B. Biswas, E. Bothe, E. Bill, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 9003; **g)** Th. C. Stamatatos, K. A. Abboud, S. P. Perlepes, G. Christou, *Dalton. Trans.*, **2007**, 3861; **h)** Th. C. Stamatatos, A. Escuer, K. A. Abboud, C. P. Raptopoulou, S. P. Perlepes, G. Christou, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 11825; **i)** C. G. Efthymiou, A. A. Kitos, C. P. Raptopoulou, S. P. Perlepes, A. Escuer, C. Papatriantafyllopoulou, *Polyhedron*, **2009**, 28, 3177; **j)** C-M. Ji, H-J. Yang, C-C. Zhao, V. Tangoulis, A-L. Cui, H-Z. Kou, *Crystal Growth, & Design*, **2009**, 9, 4607; **k)** B. Biswas, U. Pieper, T. Weyhermüller, P. Chaudhuri, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 6781; **l)** S. Zhang, L. Zheng, B. Xu, R. Inglis, K. Li, W. Chen, Y. Zhang, K. F. Konidaris, S. P. Perlepes, E. K. Brechin, Y. Li, *Dalton. Trans.*, **2010**, 39, 3563.

⁴¹ R. T. W. Scott, L. F. Jones, I. S. Tidmarsh, B. Breeze, R. H. Laye, J. Wolowska, D. J. Stone, A. Collins, S. Parsons, W. Wernsdorfer, G. Aromí, E. J. L. McInnes, E. K. Brechin, *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 12389.

III. OBJETIVOS

Esta Tesis Doctoral tiene como objetivos primordiales el diseño, síntesis, caracterización estructural y estudio, tanto desde un punto de vista experimental como teórico, de las propiedades magnéticas de nuevos materiales moleculares basados en compuestos de coordinación de dimensión variable a partir de iones paramagnéticos 3d y/o 4f y ligandos puente derivados de carboxi- y cianoazinas.

En concreto, y a tenor de los antecedentes expuestos, se pretende:

1. Llevar a cabo la síntesis de una familia de complejos dinucleares de tipo metalocriptando, a partir de iones metálicos de la primera serie de los elementos de transición y ligandos puente constituidos por un esqueleto *m*-fenileno central unido, mediante grupos amidato, a dos anillos terminales de tipo piridina, pirimidina o pirazina (figura III.1 izq).

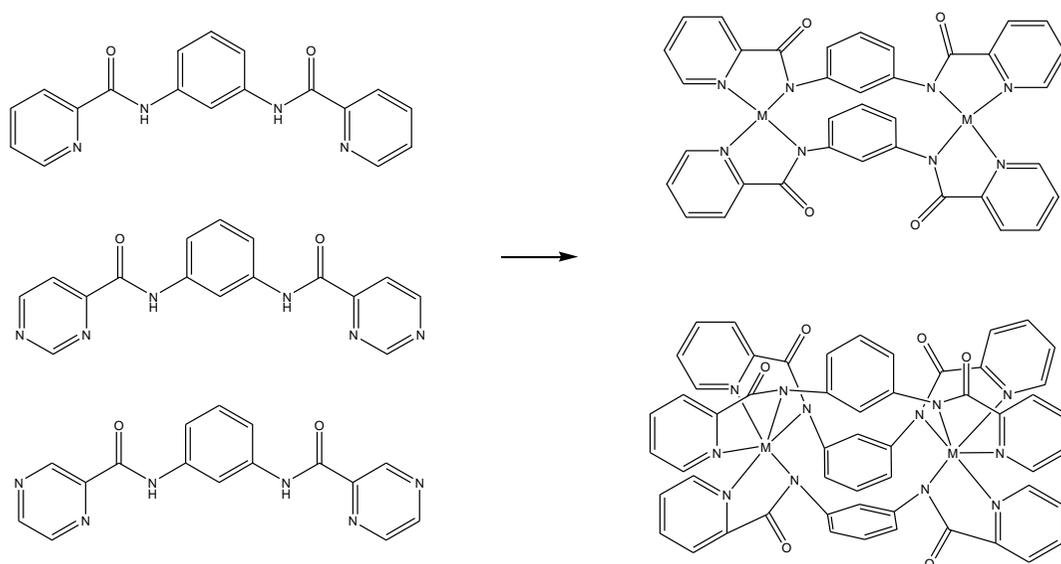


Figura III.1: Ligandos puente sintetizados y posible estructura de los complejos dinucleares que se pueden obtener

Así, se podrían obtener helicatos dinucleares de dos o tres hebras (en función de la geometría de coordinación que preferentemente adopten los iones metálicos, figura III.1 dcha), en los que exista una interacción de canje ferromagnética entre los espines de los centros metálicos a través del mecanismo de polarización de espín. Estos complejos dinucleares serán caracterizados desde un punto de vista químico y estructural y sus propiedades magnéticas serán estudiadas en detalle, tanto desde un punto de vista experimental (medidas SQUID), como desde un punto de vista teórico (cálculos DFT), a fin de corroborar el comportamiento ferromagnético por polarización de espín esperado.

Estos nuevos helicatos dinucleares serán a su vez utilizados como ligandos frente a otros iones y/o complejos metálicos, a fin de obtener nuevos sistemas de mayor nuclearidad y dimensionalidad con interesantes propiedades magnéticas. Especialmente interesante será el uso de estos dímeros como ligandos frente a iones lantánidos (Gd^{III} , Tb^{III} , Dy^{III} , etc.), que podrían dar lugar a la obtención de sistemas 3d-3d-4f, de los que no existe precedente alguno en bibliografía, y que podrían eventualmente comportarse como moléculas o cadenas imán (en función de su dimensión).

2. Preparar, en primer lugar, una nueva serie de complejos dinucleares de tipo helicato $[M^{II}(pmhpm)_x]A_x$ ($x = 2$ ó 3 en función del número de coordinación de M^{II} ; $A =$ contraión) a partir de un nuevo ligando sintetizado en nuestro laboratorio, 2-pirimidincarboxamida azina (*pmhpm*, figura III.2 izq). En segundo lugar, analizar como varía la naturaleza y magnitud de la interacción de canje entre los centros metálicos para estos compuestos y comparar los resultados con los previamente obtenidos para complejos análogos con el ligando piridincarboxamida azina (*pahpa*). La presencia de un átomo de nitrógeno adicional en posición tres del anillo aromático en el ligando *pmhpm* con respecto al ligando *pahpa*, puede dar lugar a interacciones por enlace de hidrógeno que, o bien afecten al acoplamiento magnético entre los iones metálicos a través del puente azina o bien permitan el aumento de cooperatividad y, por tanto, la presencia de histéresis en complejos dinucleares de hierro(II) con transición de espín. En tercer lugar, se intentarán utilizar estos complejos dinucleares como bloques precursores para ensamblarlos con otros iones metálicos o complejos y, así, generar sistemas homo- y heterometálicos de mayor nuclearidad e interesantes propiedades magnéticas.

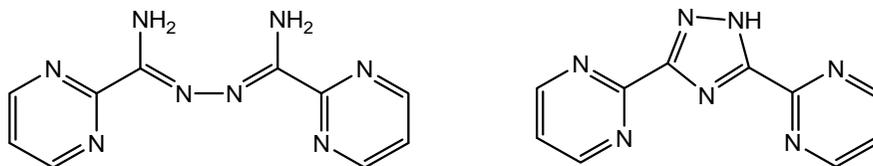


Figura III.2: Estructura de los ligandos puente 2-pirimidinocarboxamida azina (izq) y 3,5-bis(pirimidin-2-yl)-1,2,4-triazol (dcha)

A partir del ligando *pmhpm* se sintetizará el derivado 3,5-bis(pirimidin-2-yl)-1,2,4-triazol (figura III.2 dcha). Este nuevo ligando presenta una gran variedad de modos de coordinación y puede dar lugar a nuevas estructuras de dimensión variable con interesantes propiedades magnéticas. Recientemente, se han diseñado una serie de complejos dinucleares de hierro(II) con un ligando similar derivado de piridina, donde los iones Fe^{II} presentan transición de espín (S. Brooker *et al.* *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, 252, 2072). Será interesante estudiar como la sustitución de anillos de piridina por pirimidina afecta a la nuclearidad de los complejos obtenidos y a las propiedades magnéticas de los mismos.

3. Preparar compuestos bimetalicos extendidos con el ligando 5-(2-pirimidil)tetrazolato (*pmtz*, figura III.3) con interesantes propiedades magnéticas, mediante la reacción de dos compuestos mononucleares $[\text{M}(\text{pmtz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{M} = \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}$) por vía hidrotermal.

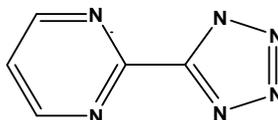


Figura III.3: Estructura de la sal sódica del ligando tetrazolato bis-bidentado 5-pirimidiltetrazolato.

4. Estudiar la eficacia de distintos modos de coordinación del ligando bis-bidentado 5-(2-pirimidil)tetrazolato para transmitir la interacción de canje magnético. Hay que señalar que el ligando *pmtz* ha sido preparado y utilizado en nuestro grupo para la obtención de compuestos polinucleares extendidos con propiedades estructurales y magnéticas muy interesantes.

Sin embargo, dada la complejidad de los sistemas obtenidos, así como los diferentes modos de coordinación que puede presentar, la magnitud de la interacción antiferromagnética a través de este ligando no ha podido ser cuantificada de forma precisa. Por ello, se pretende preparar una familia de complejos polinucleares sencillos a partir de este ligando y complejos del tipo $[M^{II}L_x(H_2O)_{6-x}]^{2+}$, ($M^{II} = Cu^{II}, Ni^{II}$), en los que distintos ligandos polidentados de tipo poliamina (L_x) bloquean ciertas posiciones de coordinación del ión M^{II} , impidiendo la extensión de la estructura y favoreciendo unos modos de coordinación sobre otros. Así, se esperan obtener moléculas discretas de baja nuclearidad donde el ligando *pmtz* adopte diferentes modos de coordinación. El estudio de las propiedades magnéticas tanto desde un punto de vista experimental como teórico (cálculos DFT), permitirá conocer cuáles de estos modos de coordinación transmiten de forma más eficaz la interacción de canje magnético.

5. Por último, se prepararán los ligandos pirimidina-2-carboxamidaoxima (figura III.4 izq) y bipiridina-2-carboxamidaoxima (figura III.4 dcha) para la obtención de clusters homo- y heterometálicos al hacerlos reaccionar con distintos iones paramagnéticos que pueden, en principio, comportarse como moléculas imán. Además, se llevará a cabo un estudio teórico por DFT sobre los diferentes clusters obtenidos para tratar de correlacionar como los parámetros estructurales de los puentes oximato afectan a la naturaleza y magnitud de la interacción de canje a través de los mismos.

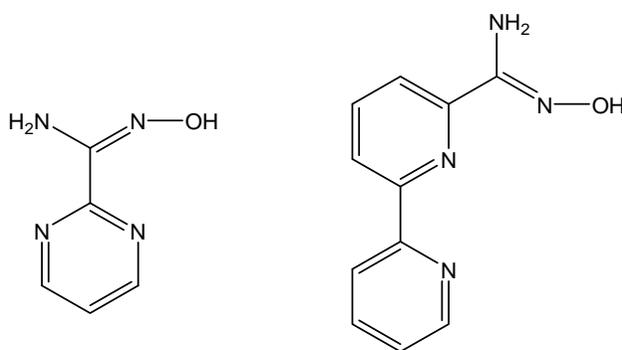


Figura III.4: Estructura de los ligandos pirimidina-2-carboxamidaoxima (izq) y bipiridina-2-carboxamidaoxima (dcha)

**1. COMPLEJOS CON LOS LIGANDOS
PUENTE 1,3-BIS(PIRIDINA-2-
CARBOXAMIDA)BENCENO (H₂mbpb), 1,3-
BIS(PIRIMIDINA-2-
CARBOXAMIDA)BENCENO (H₂bpcb) Y
1,3-BIS(PIRAZINA-2-
CARBOXAMIDA)BENCENO (H₂bpzcb)**

1.1 INTRODUCCIÓN

En las dos últimas décadas, los complejos dinucleares metalacíclicos de tipo helicato, debido a su simplicidad estructural, han sido utilizados como modelos para el estudio de los principios elementales que rigen el autoensamblaje de estructuras supramoleculares mediante iones metálicos. Además, han despertado interés en áreas de investigación tales como sensores, química bioinorgánica, magnetismo, luminiscencia, quiralidad, etc.¹

En química bioinorgánica, este tipo de complejos, considerados las estructuras supramoleculares más simples, interaccionan con el ADN causando importantes cambios en la estructura de éste.²

En el campo del magnetismo molecular, se ha puesto un mayor énfasis en la obtención de complejos que presentan acoplamiento ferromagnético. En estos últimos años, se han utilizado ligandos que contienen sistemas aromáticos π -conjugados y son capaces de generar complejos de tipo helicato, para estudiar el acoplamiento magnético debido al mecanismo de polarización de espín.³ Se ha comprobado que el signo de la interacción magnética depende del número de átomos aromáticos localizados entre los centros metálicos. Así, un número impar de átomos, como ocurre en el caso concreto del *m*-fenileno, da lugar a acoplamiento ferromagnético, mientras que un número par de átomos, como es el *p*-fenileno, conduce a un acoplamiento antiferromagnético. Esto es debido a que el sistema π -conjugado presenta una alternancia en el signo de la densidad de espín (ver antecedentes, figura II.3). Estudios teóricos han demostrado que la elección de los ligandos terminales que acompañan al sistema *m*-fenileno es de vital importancia, ya que van a modular la magnitud de dicho acoplamiento.⁴

Este capítulo se dedica al diseño y preparación de tres ligandos de tipo 1,3-bis(X-2-carboxamida)benceno (X = piridil, pirimidil y pirazil) y al estudio de su reactividad frente a iones metálicos. Se pretende sintetizar helicos dinucleares de dos y tres hebras que presenten acoplamiento ferromagnético por el fenómeno de la polarización de espín.

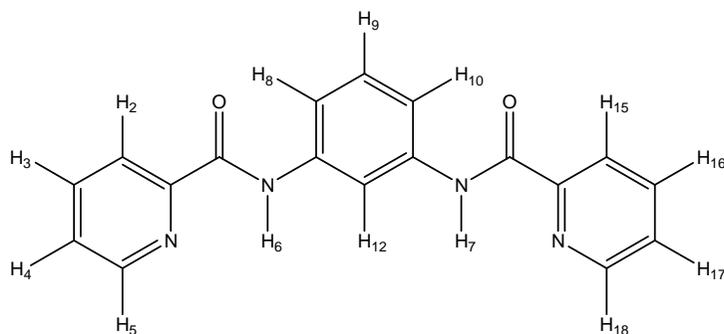
Además, el hecho de que los ligandos tengan átomos de nitrógeno de los anillos terminales y/o grupos carbonilo libres hace que sea posible conseguir estructuras más complejas mediante el enlace de éstos con otros iones metálicos o complejos

moleculares. Por último, se va a observar el efecto del cambio de los ligandos terminales sobre las propiedades magnéticas y sobre la nuclearidad y dimensionalidad de los nuevos compuestos de coordinación obtenidos.

1.2 SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS PRECURSORES

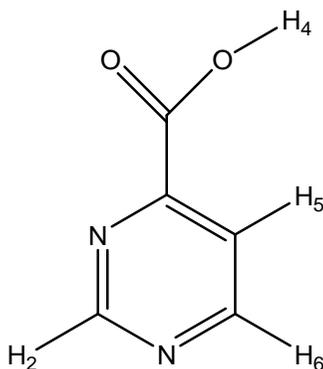
1.2.1 Síntesis del ligando puente 1,3-bis(piridina-2-carboxamida) benceno (H₂mbspb)

Esta síntesis está basada en el procedimiento descrito por Bhattacharya *et al.*⁵ Sobre una disolución de ácido picolínico (3.69 g, 30 mmoles) en piridina (15 ml) se añade una disolución de *m*-fenilendiamina (1.62 g, 15 mmoles) en piridina (10 ml). A continuación se añade trifetilfosfito (9.31 g, 30 mmoles). La mezcla de reacción se deja agitando durante 4 horas a 95 °C. Transcurrido dicho tiempo se deja enfriar a temperatura ambiente y se lleva a sequedad hasta que queda un aceite. El ligando se extrae en cloroformo lavándose tres veces con agua, cuatro veces con una disolución saturada de bicarbonato sódico y otras tres veces con agua. La fase orgánica resultante se seca con sulfato de magnesio anhidro, se filtra y se lleva a sequedad en rotavapor. El aceite resultante se vuelve a disolver en una pequeña cantidad de cloroformo y se añade gota a gota a un vaso que contiene éter dietílico con agitación vigorosa sobre un baño de hielo, obteniéndose el ligando H₂mbspb como un sólido de color blanco. El precipitado se separa por filtración a vacío y se lava con metanol y éter. Rendimiento: 60%. Análisis calculado para C₁₈H₁₄N₄O₂: C, 67.91; H, 4.43; N, 17.6. Encontrado: C, 67.59; H, 4.62; N, 17.51. IR (KBr, cm⁻¹): 3323, ν(NH); 3100, ν(CH); 1678, ν(C=O); 1603 ν(C=C); 1530, ν(CN). ¹H RMN (DMSO, ppm): 10.62 (s, H₆ y H₇), 8.76 (d, H₅ y H₁₈), 8.54 (s, H₁₂), 8.20 (d, H₂ y H₁₅), 8.09 (dt, H₃ y H₁₆), 7.68 (dt, H₄ y H₁₇), 7.63 (dd, H₈ y H₁₀), 7.37 (t, H₉).



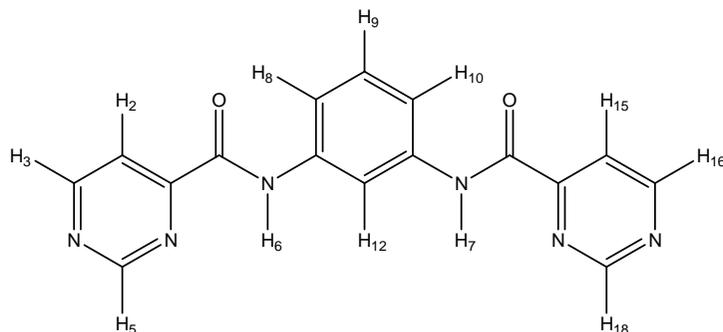
1.2.2 Síntesis del ácido 4-pirimidincarboxílico

Este precursor ha sido preparado de acuerdo a un procedimiento descrito previamente en bibliografía.⁶ A una disolución de 4-metilpiridina (2.92 g, 31.15 mmoles) en piridina (35 ml) se le añade SeO_2 (5.22 g, 46.725 mmoles). La solución se agita durante 2 horas a 55 °C y posteriormente durante 3:30 horas 85 °C. Transcurrido dicho tiempo se filtra y la disolución resultante se deja en reposo durante 12 horas a temperatura ambiente. Posteriormente la disolución se vuelve a filtrar sobre celite. La disolución resultante se lleva a sequedad obteniéndose el producto deseado en forma de polvo cristalino de color marrón oscuro. Rendimiento: 84%. Análisis calculado para $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$: C, 48.39; H, 3.25; N, 22.57. Encontrado: C, 48.49; H, 3.27; N, 22.60. IR (KBr, cm^{-1}): 3441, $\nu(\text{NH})$; 3091, $\nu(\text{CH})$; 1707, $\nu(\text{C}=\text{O})$; 1593 $\nu(\text{C}=\text{C})$; 1555, $\nu(\text{CN})$. ^1H RMN (DMSO, ppm): 13.6 (s, H_4), 9.34 (s, H_2), 9.05 (d, H_6), 7.99 (d, H_5).



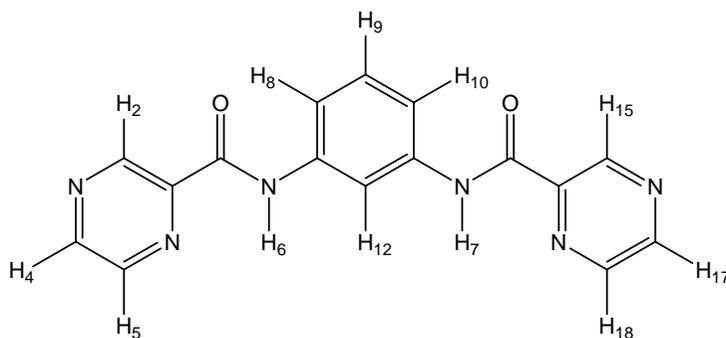
1.2.3 Síntesis del ligando puente 1,3-bis(pirimidina-2-carboxamida) benceno (H₂bpcb)

La síntesis del ligando está basada en el procedimiento descrito por Mukherjee *et al.*⁷ Sobre una disolución de ácido 4-pirimidincarboxílico (3.25 g, 26 mmoles) en piridina (12 ml) se añade una disolución de *m*-fenilendiamina (1.41 g, 13 mmoles) en piridina (10 ml). A continuación se añade trifetilfosfito (8.12 g, 26 mmoles) y la mezcla de reacción se agita durante 4 horas a 95 °C. Transcurrido dicho tiempo, el sólido resultante se filtra, se lava con piridina y éter y se deja secar. Rendimiento: 40%. Análisis calculado para C₁₆H₁₂N₆O₂: C, 60.00; H, 3.78; N, 26.24. Encontrado: C, 60.25; H, 3.58; N, 26.38. IR (KBr, cm⁻¹): 3339, ν(NH); 3091, ν(CH); 1699, ν(C=O); 1605 ν(C=C); 1530, ν(CN). ¹H RMN (DMSO, ppm): 10.82 (s, H₆ y H₇), 9.42 (s, H₅ y H₁₈), 9.13 (d, H₃ y H₁₆), 8.56 (s, H₁₂), 8.13 (d, H₂ y H₁₅), 7.63 (d, H₈ y H₁₀), 7.37 (t, H₉).



1.2.4 Síntesis del ligando puente 1,3-bis(pirazina-2-carboxamida) benceno (H_2bpzcb)

Este ligando se ha sintetizado siguiendo el procedimiento llevado a cabo por Mukherjee *et al.*⁷ Sobre una disolución de ácido 2-pirazinacarboxílico (3.7 g, 30 mmoles) en piridina (12 ml) se añade una disolución de *m*-fenilendiamina (1.6 g, 15 mmoles) en piridina (10 ml). A continuación se añade trifenilfosfito (9.3 g, 30 mmoles) y la mezcla de reacción se mantiene a 95 °C durante 4 horas. Transcurrido dicho tiempo, se enfría a temperatura ambiente y el sólido resultante se filtra, se lava con piridina y etanol y se deja secar. Rendimiento: 65%. Análisis calculado para $C_{16}H_{12}N_6O_2$: C, 60.00; H, 3.78; N, 26.24. Encontrado: C, 60.14; H, 3.43; N, 25.90. IR (KBr, cm^{-1}): 3295, $\nu(NH)$; 3060, $\nu(CH)$; 1682, $\nu(C=O)$; 1608 $\nu(C=C)$; 1544, $\nu(CN)$. 1H RMN (DMSO, ppm): 10.72 (s, H_6 y H_7), 9.28 (s, H_2 y H_{15}), 8.92 (d, H_4 y H_{17}), 8.80 (d, H_5 y H_{18}), 8.55 (s, H_{12}), 7.59 (d, H_8 y H_{10}), 7.34 (t, H_9).



1.3 SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS

1.3.1 Síntesis del complejo [Cu₂(mbpb)₂]-2H₂O (1)

El ligando H₂mbpb (0.159 g, 0.5 mmoles) se disuelve en la mínima cantidad de metanol a 80 °C. A continuación, se añade Cu(AcO)₂·(H₂O) (0.100 g, 0.5 mmoles) y la mezcla de reacción se mantiene a reflujo durante 2 horas. La disolución resultante de color verde oscuro se deja enfriar a temperatura ambiente, obteniéndose un sólido negro, que se filtra, se lava con metanol y se deja secar al aire.

Dicho sólido se recristaliza en una mezcla de metanol/agua (1:1) y por evaporación lenta de la disolución se obtienen unos cristales de color verde oscuro aptos para la difracción de rayos X. Rendimiento: 60%. Análisis calculado para C₃₆H₂₈N₈O₆Cu₂: C, 54.34; H, 3.55; N, 14.08. Encontrado: C, 54.45; H, 3.68; N, 13.90. IR (KBr, cm⁻¹): 3423, ν(OH); 1620, ν(C=O); 1591, ν(C=C); 1564, ν(CN).

1.3.2 Síntesis del complejo [Mn(hfac)₂(H₂O)₂][Cu₂(mbpb)₂(CH₃CN)₂] (2)

A una suspensión de **1** (0.05 g, 0.063 mmoles) en cloroformo (10 ml) se le añade gota a gota una disolución de [Mn(hfac)₂(H₂O)₂] (0.192 g, 0.41 mmoles) en cloroformo (10 ml), manteniéndose la mezcla en agitación durante 30 minutos. La disolución verde obtenida se evapora, produciendo un sólido de color verde. Dicho sólido se recristaliza en acetonitrilo, obteniéndose cristales verdes oscuros aptos para difracción de rayos X. Rendimiento: 30%. Análisis calculado para C₅₀H₃₆N₁₀O₁₀F₁₂Cu₂Mn: C, 44.59; H, 2.69; N, 10.40. Encontrado: C, 44.32; H, 2.38; N, 10.60. IR (KBr, cm⁻¹): 3414, ν(OH); 1620, ν(C=O); 1592, ν(C=C); 1569, ν(CN); 1257, 1203, 1143, ν(C-F).

1.3.3 Síntesis del complejo [Co₂(mbpb)₃]-19H₂O (3)

El ligando H₂mbpb (0.159 g, 0.5 mmoles) se disuelve en metanol (20 ml). Es necesario calentar a 85 °C para la completa disolución del mismo. A continuación se añaden dos equivalentes de hidróxido de sodio (0.040 g, 1 mmol). Por último se añade una disolución de Co(NO₃)₂·6H₂O (0.097 g, 0.333 mmoles) en metanol (5 ml). La mezcla resultante se mantiene a reflujo durante 2 horas.

Transcurrido este tiempo se enfría a temperatura ambiente y la disolución se deja cristalizar obteniéndose unos cristales rojos aptos para la difracción de rayos X. Rendimiento: 15%. Análisis calculado para $C_{54}H_{74}N_{12}O_{25}Co_2$: C, 46.03; H, 5.29; N, 11.93. Encontrado: C, 46.38; H, 4.95; N, 11.72. IR (KBr, cm^{-1}): 3787, $\nu(OH)$; 1625, $\nu(C=O)$; 1595, $\nu(C=C)$; 1568, $\nu(CN)$.

1.3.4. Síntesis del complejo $[Zn_2(Hmbpb)_3]NO_3 \cdot 17H_2O$ (4)

La preparación de este compuesto se llevó a cabo de igual forma que para el compuesto **3**, pero utilizando $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (0.098 g, 0.333 mmoles) en lugar de $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. En este caso, se obtienen cristales incoloros aptos para la difracción de rayos X. Rendimiento: 20%. Análisis calculado para $C_{54}H_{73}N_{13}O_{26}Zn_2$: C, 44.7; H, 5.07; N, 12.55. Encontrado: C, 44.90; H, 4.67; N, 12.37. IR (KBr, cm^{-1}): 3405, $\nu(OH)$; 1608, $\nu(C=O)$; 1580, $\nu(C=C)$; 1560, $\nu(CN)$, 1384, $\nu(NO_3)$.

1.3.5 Síntesis del complejo $[Ni_2(Hmbpb)_3]ClO_4 \cdot 15H_2O$ (5)

La preparación de este compuesto se llevó a cabo de igual forma que para el compuesto **3**, pero utilizando $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0.123 g, 0.333 mmoles) en lugar de $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. De la disolución se obtienen unos cristales de color ámbar oscuros aptos para la difracción de rayos X. Rendimiento: 30%. Análisis calculado para $C_{54}H_{69}N_{12}O_{25}Ni_2Cl$: C, 45.07; H, 4.83; N, 11.68. Encontrado: C, 44.75; H, 4.48; N, 11.81. IR (KBr, cm^{-1}): 3420, $\nu(OH)$; 1608, $\nu(C=O)$; 1580, $\nu(C=C)$; 1560, $\nu(CN)$, 1094, $\nu(ClO_4)$.

1.3.6 Síntesis del complejo $[Ni_2(Hmbpb)_3]PF_6 \cdot 21H_2O$ (6)

Sobre una disolución del ligando H_2mbpb (0.159 g, 0.5 mmoles) en metanol caliente (20 ml) se añaden dos equivalentes de hidróxido sódico (0.040 g, 1 mmol). A continuación se añade una disolución de $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (0.079 g, 0.333 mmoles) en metanol (5 ml). Posteriormente, se le añade $[(C_4H_9)_4N]PF_6$ (0.135 g, 0.333 mmoles) y se agita para obtener el compuesto con el contraión PF_6^- . La disolución resultante se deja evaporar lentamente lo que permite obtener el producto en forma de monocristales de color verde claro aptos para difracción de rayos X. Rendimiento: 30%.

Análisis calculado para C₅₄H₈₁N₁₂O₂₇Ni₂PF₆: C, 40.72; H, 5.13; N, 10.55. Encontrado: C, 40.66; H, 5.98; N, 10.63. IR (KBr, cm⁻¹): 3423, ν(OH); 1609, ν(C=O); 1579, ν(C=C); 1560, ν(CN); 840, ν(PF).

1.3.7 Síntesis del complejo [Co(H₂O)₆][Ni₂(mbpb)₃]THF·10H₂O (7)

Sobre una suspensión del ligando H₂mbpb (0.795 g, 2.5 mmoles) en agua (25 ml) se añaden dos equivalentes de NaOH (0.2 g, 5 mmoles) disueltos en agua (5 ml). A continuación se añade una disolución de Ni(NO₃)₂·6H₂O (0.485 g, 1.667 mmoles) en 10 ml de agua y la reacción se pone a reflujo durante dos horas. Después de ese tiempo se enfría a temperatura ambiente y se filtra en el caso de que aparezca algún sólido (SOLUCIÓN A). Por difusión lenta en un tubo de ensayo de 3 ml de la disolución A (0.083 mmoles) y de una disolución de Co(ClO₄)₂·6H₂O (0.109 g, 0.3 mmoles) en 3 ml de agua a través de una capa intermedia de 3 ml de THF se obtienen unos cristales de color marrón oscuro aptos para difracción de rayos X. Rendimiento: 32%. Análisis calculado para C₅₈H₇₆N₁₂O₂₃Ni₂Co: C, 47.02; H, 4.90; N, 11.34. Encontrado: C, 46.59; H, 4.82; N, 11.52. IR (KBr, cm⁻¹): 3399, ν(OH); 1609, ν(C=O); 1581, ν(C=C); 1559, ν(CN).

1.3.8 Síntesis de la cadena [{Ag₂(H₂O)[Ni₂(mbpb)₃]}·11H₂O]_n (8)

Sobre una suspensión del ligando H₂mbpb (0.795 g, 2.5 mmoles) en agua (25 ml) se añaden dos equivalentes de NaOH (0.2 g, 5 mmoles) disueltos en agua (5 ml). A continuación se añade una disolución de Ni(NO₃)₂·6H₂O (0.485 g, 1.667 mmoles) en 10 ml de agua y la reacción se pone a reflujo durante dos horas. Después de ese tiempo se enfría a temperatura ambiente y se filtra en el caso de que aparezca algún sólido. Sobre esta disolución se añade otra de AgNO₃ (0.297 g, 1.75 mmoles) en 10 ml de agua. Inmediatamente aparece un precipitado verde. La mezcla se agita a 60 °C durante una hora hasta que el precipitado se redisuelve prácticamente. La disolución resultante se filtra y se deja cristalizar, obteniéndose unos cristales verdes aptos para difracción de rayos X. Rendimiento 36%. Análisis calculado para C₅₄H₆₀N₁₂O₁₈Ni₂Ag₂: C, 43.29; H, 4.04; N, 11.22. Encontrado: C, 42.92; H, 4.33; N, 11.22. IR (KBr, cm⁻¹): 3399, ν(OH); 1609, ν(C=O); 1581, ν(C=C); 1559, ν(CN).

1.3.9 Síntesis de la cadena $[[\text{Ni}_2(\text{mbpb})_3]\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_5](\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{THF} \cdot 7\text{H}_2\text{O}]_n$ (9)

Sobre una suspensión del ligando H_2mbpb (0.795 g, 2.5 mmoles) en agua (25 ml) se añaden dos equivalentes de NaOH (0.2 g, 5 mmoles) disueltos en agua (5 ml). A continuación se añade una disolución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.485 g, 1.667 mmoles) en 10 ml de agua y la reacción se pone a reflujo durante dos horas. Después de ese tiempo se enfría a temperatura ambiente y se filtra en el caso de que aparezca algún sólido (SOLUCIÓN A). Por difusión lenta en un tubo de ensayo de 3 ml de disolución A (0.083 mmoles) y 3 ml de una disolución de $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en agua (0.170 g, 0.375 mmoles) a través de una capa intermedia de 3 ml de THF se obtienen, al cabo de tres semanas, unos cristales verdes aptos para rayos X. Rendimiento 32%. Análisis calculado para $\text{C}_{66}\text{H}_{84}\text{N}_{13}\text{O}_{24}\text{Ni}_2\text{Tb}$: C, 46.42; H, 4.25; N, 10.66. Encontrado: C, 46.01; H, 4.60; N, 10.54. IR (KBr, cm^{-1}): 3393, $\nu(\text{OH})$; 1610, $\nu(\text{C}=\text{O})$; 1581, $\nu(\text{C}=\text{C})$; 1561, $\nu(\text{CN})$; 1384, $\nu(\text{NO}_3)$.

1.3.10 Síntesis de la cadena $[[\text{Ni}_2(\text{mbpb})_3]\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]_n$ (10)

Sobre una suspensión del ligando H_2mbpb (0.795 g, 2.5 mmoles) en agua (25 ml) se añaden dos equivalentes de NaOH (0.2 g, 5 mmoles) disueltos en agua (5 ml). A continuación se añade una disolución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.485 g, 1.667 mmoles) en 10 ml de agua y la reacción se pone a reflujo durante dos horas. Después de ese tiempo se enfría la disolución hasta temperatura ambiente y se filtra en el caso de que aparezca algún sólido (SOLUCIÓN A). Posteriormente se añade una disolución de $\text{Gd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ (0.076 g, 0.125 mmoles) en 5 ml de agua a 6 ml de SOLUCIÓN A (0.125 mmoles) formándose inmediatamente un sólido de color verde. La mezcla se mantiene en agitación durante 30 minutos. Se filtra el sólido y la disolución resultante se deja evaporar lentamente. En este caso, por evaporación lenta de la disolución se obtiene un polvo microcristalino de color verde. Rendimiento: 69%. Análisis calculado para $\text{C}_{55}\text{H}_{62}\text{N}_{12}\text{O}_{22}\text{Ni}_2\text{GdSF}_3$: C, 41.11; H, 3.89; N, 10.46. Encontrado: C, 40.77; H, 4.21; N, 10.33. IR (KBr, cm^{-1}): 3392, $\nu(\text{OH})$; 1611, $\nu(\text{C}=\text{O})$; 1581, $\nu(\text{C}=\text{C})$; 1559, $\nu(\text{CN})$; 1277, 1259, $\nu(\text{CF}_3\text{SO}_3)$.

1.3.11 Síntesis de la cadena $[\{[\text{Ni}_2(\text{mbpb})_3]\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_6\}(\text{CF}_3\text{SO}_3)\cdot 7\text{H}_2\text{O}]_n$ (11)

La preparación de este compuesto se ha llevado a cabo de la misma forma que el compuesto **10** pero utilizando Tb(CF₃SO₃)₃ (0.076 g, 0.125 mmoles). Después de filtrar el sólido formado, la disolución resultante se deja evaporar lentamente. Al cabo de unos días aparecen unos cristales verdes aptos para difracción de rayos X. Rendimiento: 53%. Análisis calculado para C₅₅H₆₂N₁₂O₂₂Ni₂TbSF₃: C, 41.07; H, 3.89; N, 10.45; Encontrado: C, 41.19; H, 4.22; N, 10.28; IR (KBr, cm⁻¹): 3371, ν(OH); 1610, ν(C=O); 1582, ν(C=C); 1559, ν(CN); 1276, 1261, ν(CF₃SO₃).

1.3.12 Síntesis de la cadena $[\{[\text{Ni}_2(\text{mbpb})_3]\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_6\}(\text{CF}_3\text{SO}_3)\cdot 7\text{H}_2\text{O}]_n$ (12)

La preparación de este compuesto se ha llevado a cabo de la misma forma que el compuesto **10** pero utilizando Dy(CF₃SO₃)₃ (0.076 g, 0.125 mmoles). Después de varios días se obtienen cristales de color verde claro aptos para difracción de rayos X. Rendimiento: 48%. Análisis calculado para C₅₅H₆₂N₁₂O₂₂Ni₂DySF₃: C, 40.98; H, 3.88; N, 10.43. Encontrado: C, 40.52; H, 4.01; N, 10.53. IR (KBr, cm⁻¹): 3370, ν(OH); 1610, ν(C=O); 1581, ν(C=C); 1560, ν(CN); 1273, 1259, ν(CF₃SO₃).

1.3.13 Síntesis del complejo Na₂[Ni₂(bpcb)₃]-10H₂O (13)

Sobre una suspensión del ligando H₂bpcb (0.1 g, 0.31 mmoles) en agua caliente (20 ml) se añaden dos equivalentes de NaOH (0.025 g, 0.62 mmoles) disueltos en agua (5 ml). A continuación se añade una disolución de Ni(NO₃)₂·6H₂O (0.060 g, 0.21 mmoles) en agua (10 ml). La mezcla de reacción se mantiene a reflujo durante 3 horas. Transcurrido ese tiempo, se enfría y se filtra el ligando que no ha reaccionado. La disolución amarilla intensa resultante se concentra a vacío. Se le añade acetona y precipita un sólido de color canela. La recristalización de dicho sólido en una mezcla agua/acetonitrilo (2:1) da lugar a la obtención de cristales aptos para difracción de rayos X. Rendimiento: 51%. Análisis calculado para C₄₈H₅₀N₁₈O₁₆Ni₂Na₂: C, 44.44; H, 3.89; N, 19.44. Encontrado: C, 44.32; H, 4.24; N, 20.02. IR (KBr, cm⁻¹): 3422, ν(OH); 1607, ν(C=O); 1580, ν(C=C); 1544, ν(CN).

1.3.14 Síntesis del complejo $(PPh_4)_2[Ni_2(bpcb)_3]$

Sobre una disolución de $Na_2[Ni_2(bpcb)_3] \cdot 10H_2O$ (0.1 g, 0.081 mmoles) en agua (15 ml) se añaden dos equivalente de $AgNO_3$ en agua (10 ml) y la mezcla de reacción se deja bajo agitación durante 1 hora a 60 °C. El sólido formado $Ag_2[Ni_2(bpcb)_3]$ se filtra, se lava con agua y se deja secar. Dicho sólido se suspende en diclorometano (40 ml) y se le añaden dos equivalentes de PPh_4Cl en diclorometano (10 ml). La mezcla se deja agitando durante 2 horas. Transcurrido ese tiempo se filtra el $AgCl$ formado. A la disolución se le añade éter y precipita el compuesto deseado $(PPh_4)_2[Ni_2(bpcb)_3]$ que se filtra, se lava con éter y se deja secar. Rendimiento: 35%. IR (KBr, cm^{-1}): 3408, $\nu(OH)$; 3058, $\nu(CH)$; 1605, $\nu(C=O)$; 1579, $\nu(C=C)$; 1543, $\nu(CN)$.

1.3.15 Síntesis del complejo $[Cu_2(bpcb)_2(H_2O)_2] \cdot 3H_2O$ (14)

Sobre una suspensión del ligando H_2bpcb (0.1 g, 0.31 mmoles) en agua caliente (20 ml) se añaden dos equivalentes de $NaOH$ (0.025 g, 0.62 mmoles) en agua (5 ml). A continuación se añade una disolución de $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (0.075 g, 0.31 mmoles) en agua (10 ml). La mezcla de reacción se mantiene a reflujo durante 3 horas. El precipitado microcristalino verde oscuro que se obtiene se filtra, se lava con agua y se seca con acetona. Rendimiento: 36% Análisis calculado para $C_{32}H_{28}N_{12}O_8Cu_2$: C, 46.04; H, 3.36; N, 20.14. Encontrado: C, 46.38; H, 3.56; N, 20.58. IR (KBr, cm^{-1}): 3423, $\nu(OH)$; 1618, $\nu(C=O)$; 1584, $\nu(C=C)$; 1548, $\nu(CN)$.

Todos los intentos de recristalización de dicho sólido para obtener cristales no han dado fruto debido a la insolubilidad del mismo en todos los disolventes utilizados. La obtención de los cristales ha sido posible a partir de la reacción del compuesto **13** con $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, siguiendo el procedimiento que se describe a continuación: En un tubo en H se ponen dos disoluciones. En un lado una disolución del complejo $Na_2[Ni_2(bpcb)_3] \cdot 10H_2O$ (0.1 g, 0.081 mmoles) en una mezcla acetonitrilo/agua (1:1) y en el otro lado una disolución de $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0.090 g, 0.24 mmoles) en la misma mezcla de disolventes. Por difusión lenta de ambas disoluciones se obtienen cristales del compuesto **14**. Rendimiento: 30% Análisis calculado para $C_{32}H_{30}N_{12}O_9Cu_2$: C, 45.02; H, 3.54; N, 19.69. Encontrado: C, 45.32; H, 3.20; N, 20.15. IR (KBr, cm^{-1}): 3414, $\nu(OH)$; 1604, $\nu(C=O)$; 1581, $\nu(C=C)$; 1544, $\nu(CN)$.

1.3.16 Síntesis del complejo [Ni(H₂O)₅Ni₂(bpcb)₃]₂·17H₂O (15)

Sobre una solución del complejo Na₂[Ni₂(bpcb)₃]₂·10H₂O (0.1 g, 0.081 mmoles) en una mezcla acetonitrilo/agua (1:1) se añade gota a gota una disolución de Ni(ClO₄)₂·6H₂O (0.089 g, 0.24 mmoles) en la misma mezcla de disolventes. La disolución se deja en reposo a temperatura ambiente y se obtienen cristales de color amarillo intenso aptos para difracción de rayos X. Rendimiento: 40%. Análisis calculado para C₄₈H₇₄N₁₈O₂₈Ni₃: C, 37.79; H, 4.89; N, 16.54. Encontrado: C, 38.00; H, 4.36; N, 16.12. IR (KBr, cm⁻¹): 3388, ν(OH); 1604, ν(C=O); 1573, ν(C=C); 1544, ν(CN).

1.3.17 Síntesis del complejo [Co(H₂O)₅Ni₂(bpcb)₃]₂·15H₂O (16)

La preparación de este compuesto se ha llevado a cabo de la misma forma que el compuesto **15** pero utilizando Co(ClO₄)₂·6H₂O (0.09 g, 0.24 mmoles). Rendimiento: 38%. Análisis calculado para C₄₈H₇₀N₁₈O₂₆Ni₂Co: C, 37.74; H, 4.88; N, 16.51. Encontrado: C, 37.70; H, 4.36; N, 16.71. IR (KBr, cm⁻¹): 3388, ν(OH); 1604, ν(C=O); 1573, ν(C=C); 1544, ν(CN).

1.3.18 Síntesis del complejo [Zn(H₂O)₄Ni₂(bpcb)₃]₂·6H₂O (17)

La preparación de este compuesto se ha llevado a cabo de la misma forma que el compuesto **15**, pero utilizando Zn(ClO₄)₂·6H₂O (0.11 g, 0.24 mmoles). Rendimiento: 39%. Análisis calculado para C₄₈H₅₀N₁₈O₁₆Ni₂Zn: C, 43.75; H, 3.82; N, 19.13. Encontrado: C, 43.19; H, 4.02; N, 19.35. IR (KBr, cm⁻¹): 3388, ν(OH); 1604, ν(C=O); 1573, ν(C=C); 1544, ν(CN).

1.3.19 Síntesis del compuesto (PPh₄)_n{[Ni₂(bpcb)₃]₂[Mn(acen)]₃}_n (18)

Sobre una disolución de (PPh₄)₂[Ni₂(bpcb)₃] (0.05 g, 0.029 mmoles) en acetonitrilo (10 ml) se añade una disolución de Mn(acen)Cl (acen = N, N'-etilenbis(acetilacetona iminato)) (0.036 g, 0.116 mmoles) en acetonitrilo (15 ml).⁸ La mezcla se mantiene en agitación durante 30 minutos. Por difusión lenta de dicha disolución en éter a temperatura ambiente se obtienen unos pocos cristales aptos para difracción de rayos X.

Análisis calculado para $C_{156}H_{134}N_{42}O_{18}Ni_4Mn_3P$: C, 56.51; H, 4.07; N, 17.74. Encontrado: C, 56.12; H, 3.77; N, 17.72. IR (KBr, cm^{-1}): 3399, $\nu(OH)$; 1604, $\nu(C=O)$; 1574, $\nu(C=C)$; 1543, $\nu(CN)$.

1.3.20 Síntesis del complejo $Na_2[Ni_2(bpzcb)_3] \cdot 16H_2O$ (19)

Sobre una suspensión del ligando H_2bpzcb (0.640 g, 2 mmoles) en agua (30 ml) se añaden dos equivalentes de NaOH (0.160 g, 4 mmoles) disueltos en agua (20 ml). A continuación se añade una disolución de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.388 g, 1.333 mmoles) en 10 ml de agua y la reacción se pone a reflujo durante dos horas. Después de ese tiempo se enfría a temperatura ambiente y se filtra en el caso de que aparezca algún sólido para eliminar pequeñas cantidades de reactivo que no hayan reaccionado. La disolución resultante de color ámbar se concentra a vacío. Se le añade acetona y precipita un sólido de color canela. Dicho sólido se filtra, se lava con acetona y se deja secar. Todos los intentos de recristalizarlo en los disolventes habituales fueron infructuosos. Rendimiento: 65%. Análisis calculado para $C_{48}H_{62}N_{18}O_{22}Ni_2Na_2$: C, 40.99; H, 4.44; N, 17.93. Encontrado: C, 40.57; H, 4.03; N, 17.96. IR (KBr, cm^{-1}): 3412, $\nu(OH)$; 1604, $\nu(C=O)$; 1570, $\nu(C=C)$ y $\nu(CN)$.

1.3.21 Síntesis del complejo $[Cu_2(bpzcb)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ (20)

Sobre una suspensión del ligando H_2bpzcb (0.160 g, 0.5 mmoles) en agua (20 ml) se añaden dos equivalentes de NaOH (0.040 g, 1 mmol) en agua (5 ml). A continuación se añade una disolución de $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (0.121 g, 0.5 mmoles) en agua (10 ml). La mezcla de reacción se mantiene a reflujo durante dos horas. El precipitado verde oscuro que se obtiene se filtra, se lava con agua y se seca con acetona. Rendimiento: 25%. IR (KBr, cm^{-1}): 3412, $\nu(OH)$; 3055, $\nu(CH)$; 1605, $\nu(C=O)$; 1577, $\nu(C=C)$ y $\nu(CN)$.

Todos los intentos de recristalización de dicho sólido para obtener cristales no han dado fruto debido a la insolubilidad del mismo en todos los disolventes ensayados. La obtención de los cristales ha sido posible al hacer reaccionar el compuesto **19** con $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, siguiendo el procedimiento que se describe a continuación: En un tubo en H se introducen a cada lado, con pipeta pasteur, una disolución: en un lado, una del complejo $Na_2[Ni_2(bpzcb)_3] \cdot 16H_2O$ (0.025 g, 0.018 mmoles) en agua y, en el otro, una de

Cu(ClO₄)₂·6H₂O (0.020 g, 0.054 mmoles) en el mismo disolvente. El tubo en H se termina de llenar con agua y se tapa. Por difusión lenta de ambas disoluciones se obtienen cristales de color verde intenso del compuesto deseado aptos para difracción de rayos X. Rendimiento: 70%. Análisis calculado para C₃₂H₂₈N₁₂O₈Cu₂: C, 45.99; H, 3.38; N, 20.11. Encontrado: C, 45.76; H, 3.19; N, 19.96. IR (KBr, cm⁻¹): 3387, ν(OH); 1604, ν(C=O); 1572, ν(C=C) y ν(CN).

1.3.22 Síntesis de la cadena $[[\text{Ni}_2(\text{bpzcb})_3]\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_5](\text{CF}_3\text{SO}_3)\cdot\text{THF}\cdot 5(\text{H}_2\text{O})]_n$ (21)

En un tubo de ensayo se deposita, primero una disolución de Na₂[Ni₂(bpzcb)₃·16H₂O (0.025g, 0.018 mmoles) en agua (3 ml). A continuación se añade una capa intermedia de THF (3 ml) y finalmente, se añade una disolución acuosa (3 ml) de Tb(CF₃SO₃)₃ (0.065 g, 0.108 mmoles). El tubo de ensayo se tapa y, por difusión lenta de las dos disoluciones a través de la capa intermedia de THF, se obtienen cristales ámbar aptos para difracción de rayos X. Rendimiento: 19%. Análisis calculado para C₅₃H₅₄N₁₈O₂₀Ni₂TbSF₃: C, 39.09; H, 3.34; N, 15.48; S, 1.97. Encontrado: C, 38.55; H, 3.06; N, 15.55; S, 2.23. IR (KBr, cm⁻¹): 3224, ν(OH); 1601, ν(C=O); 1566, ν(C=C) y ν(C-N); 1289, 1222 ν(CF₃SO₃).

1.3.23 Síntesis de la cadena $[[\text{Ni}_2(\text{bpzcb})_3]\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)]\cdot 2\text{THF}\cdot 3\text{H}_2\text{O}]_n$ (22)

Este compuesto se ha obtenido siguiendo el mismo procedimiento que para el compuesto **21** pero utilizando Gd(NO₃)₃·5H₂O (0.047 g, 0.108 mmoles). Al cabo de dos días se obtienen cristales ámbar aptos para difracción de rayos X. Rendimiento: 12%.

Análisis calculado para C₅₆H₅₂N₁₉O₁₈Ni₂Gd: C, 43.29; H, 3.37; N, 17.13. Encontrado: C, 42.96; H, 4.03; N, 16.74. IR (KBr, cm⁻¹): 3424, ν(OH); 2983, ν(CH); 1600, ν(C=O); 1562, ν(C=C) y ν(CN); 1382, ν(NO₃).

1.3.24 Síntesis de la cadena $\{[\text{Ni}_2(\text{bpzcb})_3]\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)\} \cdot 2\text{THF} \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ (23)

Este compuesto se ha obtenido siguiendo el mismo procedimiento que para el compuesto **21** pero utilizando $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.037 g, 0.108 mmoles). Al cabo de dos días se obtienen cristales ámbar aptos para difracción de rayos X. Rendimiento: 20%. Análisis calculado para $\text{C}_{56}\text{H}_{58}\text{N}_{19}\text{O}_{21}\text{Ni}_2\text{Tb}$: C, 41.79; H, 3.63; N, 16.54. Encontrado: C, 42.32; H, 3.42; N, 16.64. IR (KBr, cm^{-1}): 3423, $\nu(\text{OH})$; 1600, $\nu(\text{C}=\text{O})$; 1563, $\nu(\text{C}=\text{C})$ y $\nu(\text{CN})$; 1379, $\nu(\text{NO}_3)$.

1.4 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS CON EL LIGANDO H_2mbpb

1.4.1 Ligando H_2mbpb

El ligando ha sido específicamente diseñado para la obtención de complejos metálicos dinucleares de tipo metalocriptando en los que existe un acoplamiento ferromagnético entre los centros metálicos a través del mecanismo de polarización de espín. Los centros metálicos se unirían por los átomos de nitrógeno del grupo amida, una vez desprotonado, y los átomos de nitrógeno del anillo de piridina, quedando libres los átomos de oxígeno del grupo amida para interaccionar con otros iones metálicos y así poder obtener estructuras homo y heterometálicas más extendidas.

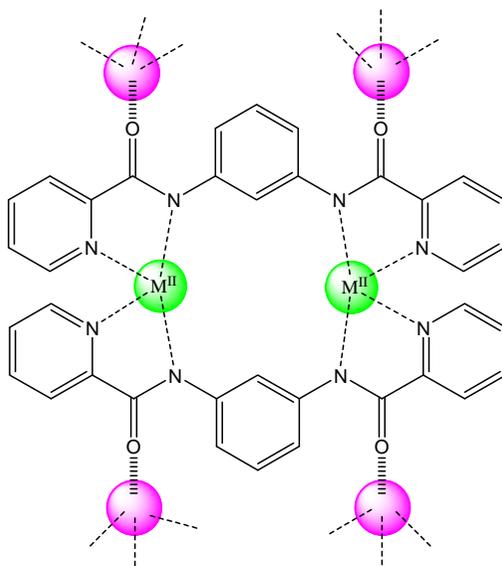


Figura 1.1: Esquema de la coordinación de los iones metálicos al ligando *mbpb* y la posible coordinación de otros centros metálicos a través de los átomos de oxígeno para formar estructuras más extendidas

1.4.1.1 Estructura cristalina del ligando H_2mbpb

La estructura cristalina del ligando, resuelta por difracción de rayos X en monocristal, se muestra en la figura 1.2. Sus parámetros cristalinos y las distancias y ángulos de enlace más significativos se encuentran recogidos en la tabla 1.1.

H ₂ mbpb		Distancias de enlace más significativas (Å)	
Formula	C ₁₈ N ₄ O ₂ H ₁₄	C6-O1	1.223
M _r (g/mol ⁻¹)	318	N2-C6	1.347
Sistema cristalino	monoclínico	C13-O2	1.209
Grupo espacial	P2(1)/n	N1-C13	1.344
a [Å]	5.620	Ángulos de enlace más significativos (°)	
b [Å]	12.340	C6-N2-C7	128.11
c [Å]	21.958	O1-C6-N2	124.95
β [°]	92.230	C1-C6-N2	114.07
V [Å ³]	1519	O1-C6-C1	120.97
Z	4	C11-N1-C13	129.24
ρ _{calcd} [g/cm ³]	1.392	O2-C13-N1	125
μ (mm ⁻¹)	0.095	C14-C13-N1	113.51
R1a [I>2σ (I)]	0.0689	O2-C13-C14	121.47
wR2b [I>2σ (I)]	0.1392		

a)

b)

Tabla 1.1: a) Tabla con los principales datos cristalinos del ligando **H₂mbpb**; b) Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace más significativos del ligando **H₂mbpb**

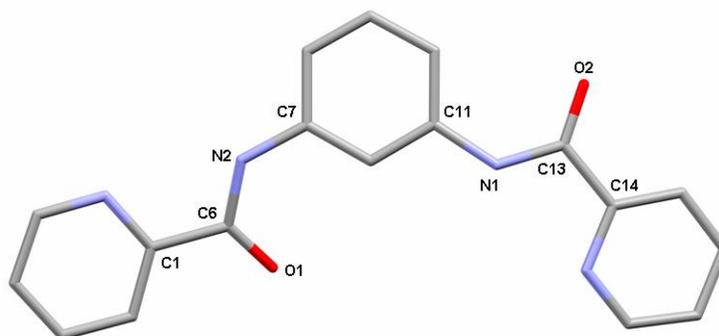


Figura 1.2: Estructura cristalina del ligando **H₂mbpb**

El ligando, como se puede observar, adopta, en estado sólido, una conformación *trans* con los átomos de oxígeno del grupo amida orientados en direcciones opuestas. Esto, probablemente, se debe a las interacciones entre los átomos de oxígeno del grupo amida y a los átomos de hidrógeno de los anillos de piridina de diferentes ligandos, con distancias dador-aceptor de 2.624 Å, tal como aparece reflejado en la figura 1.3.

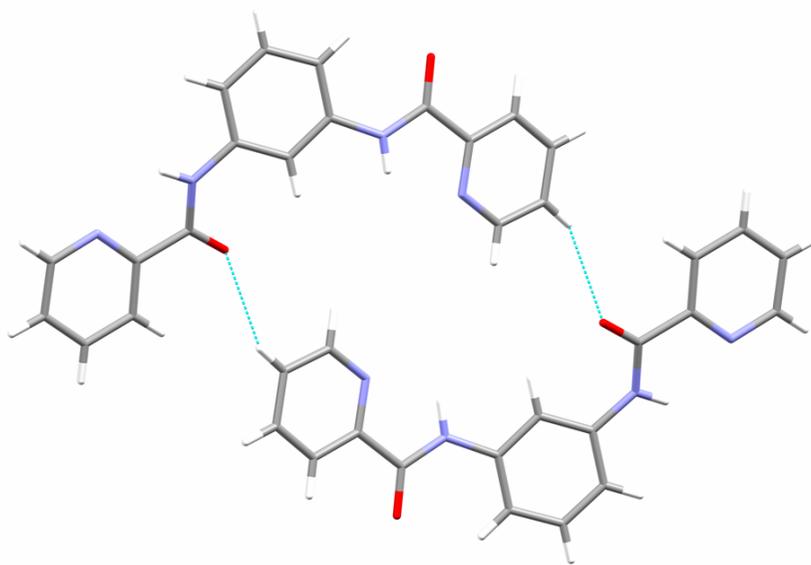


Figura 1.3: Interacciones intermoleculares en el ligando **H₂mbpb**

Las distancias de enlace correspondientes a los grupos amida indican una gran deslocalización en esta parte de la molécula. Todas estas distancias son similares a las observadas para el ligando 1,2-bis(piridina-2-carboxamida) benceno.⁹ Por último, decir que, además, las moléculas se ven envueltas en enlaces de hidrogeno débiles C-H...N e interacciones de π - π stacking.

1.4.2 Complejo [Cu₂(mbpb)₂] \cdot 2H₂O (1)

Como ya se ha mencionado, el ligando H₂mbpb, se ha diseñado con el fin de obtener complejos dinucleares de tipo helicato con iones paramagnéticos, que presenten una interacción de canje ferromagnética. Así, la reacción del ligando con Cu(AcO)₂ \cdot H₂O, en estequiometría 1:1, da lugar a la formación de un complejo dinuclear de cobre(II) con dos ligandos *mbpb* puente, (1).

1.4.2.1 Estructura cristalina del compuesto 1

La estructura cristalina del complejo [Cu₂(mbpb)₂](H₂O)₂ se muestra en la figura 1.4. Sus parámetros cristalinos, distancias y ángulos de enlace más importantes se presentan en la tabla 1.2.

[Cu₂(mbpb)₂·2H₂O	
Formula	C ₃₆ H ₂₈ Cu ₂ N ₈ O ₆
M _r (g/mol ⁻¹)	796
Sistema cristalino	triclínico
Grupo espacial	P-1
a [Å]	8.656
b [Å]	10.239
c [Å]	11.330
α [°]	88.28
β [°]	70.29
γ [°]	71.76
V [Å ³]	895
Z	1
ρ _{calcd} [g/cm ³]	1.477
μ (mm ⁻¹)	1.246
R1a [>2σ (I)]	0.076
wR2b [>2σ (I)]	0.211

Distancias de enlace más significativas (Å)	
Cu-N1	2.052
Cu-N24	2.063
Cu-N16	1.984
Cu-N9	2.008
Cu-Cu intra	7.559
Cu-Cu inter	5.861
Ángulos de enlace mas significativos (°)	
N1-Cu-N9	83.21
N16-Cu-N24	83.06

a)

b)

Tabla1.2: a) Tabla con los datos cristalinos de **1**; b) Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace más significativos de **1**

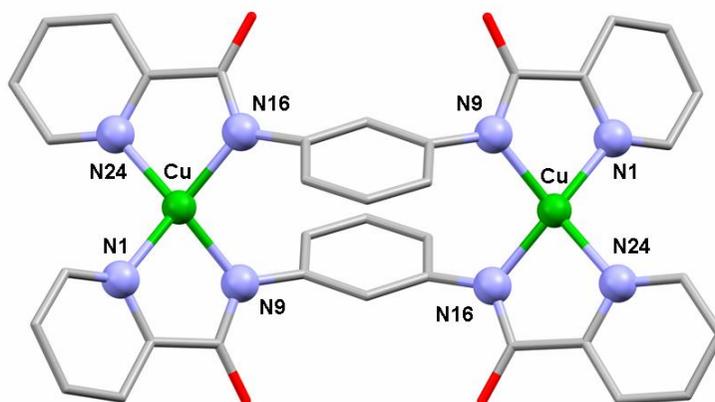


Figura 1.4: Estructura cristalina del compuesto **1** (C en gris, N en azul, O en rojo, Cu en verde)

Como se puede observar en la figura 1.4, la estructura de [Cu₂(mbpb)₂·2H₂O] consiste en moléculas dinucleares centrosimétricas neutras de tipo metalocriptando y dos moléculas de agua de cristalización (que no se han incluido en la figura). En la molécula dinuclear, los dos átomos de Cu^{II} están unidos por dos ligandos puente *mbpb* bis-bidentados (doblemente desprotonados), a través de dos átomos de nitrógeno del grupo amida y dos átomos de nitrógeno del anillo de piridina. Esto da lugar a un anillo metalamacrocíclico de doce miembros con una cavidad interna de aproximadamente 3.34 x 7.56 Å² (tomada como un rectángulo de base la de la distancia entre los átomos de cobre y de altura la distancia entre los anillos de fenilo).

Las distancias promedio Cu-N se encuentran entre 1.984 y 2.063 Å, mientras que los ángulos de mordedura del ligando *mbpb* con los átomos metálicos se encuentran entre 83.06 y 83.21°. Por otro lado, la distancia intranuclear Cu-Cu es 7.559 Å, mientras que la intermolecular más corta es 5.861 Å.

La geometría del entorno de coordinación de los iones cobre (CuN₄) se puede evaluar a través del programa SHAPE,¹⁰ que está basado en el método de medidas continuas de forma (CShM).¹¹ En este método, se comparan las medidas obtenidas respecto a diferentes poliedros ideales, a partir de un número de coordinación dado y se elige la que tiene *el menor valor* de CShM. Cuanto más bajo es el valor de CShM más se acerca la geometría a una ideal dada. Para el compuesto **1**, el número de coordinación de cada núcleo metálico es cuatro, número para el que las geometrías posibles (figura 1.5) son la octaédrica *cis*-divacante (o silla de montar, con simetría C_{2v}), tetraédrica (grupo T_d) y plano cuadrada (grupo D_{4h}), excepción hecha de los poliedros de Johnson. Para dichas geometrías se han obtenido los siguientes valores de ajuste: 7.44, 12.72 y 7.74, respectivamente. Por tanto, los átomos de cobre en el compuesto **1** presenta una geometría intermedia entre octaédrica *cis*-divacante y plano cuadrada, aunque bastante distorsionada con relación a ambas estructuras ideales.

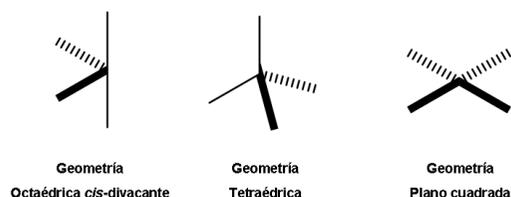


Figura 1.5: Geometrías ideales para un número de coordinación 4

El ligando presenta una conformación no plana, en la que los anillos de piridina y benceno se encuentran girados alrededor del enlace C-N con ángulos diedros de 45.39° y 50.65°. Esta desviación de la planaridad de los ligandos es posible gracias al giro alrededor de los enlaces C-N que se establece entre los átomos de carbono de los anillos de benceno y los átomos de nitrógeno de los grupos amida.

Los anillos de benceno son paralelos con una distancia interplanar de 3.314 Å y se encuentran desplazados entre sí, adoptando una conformación *anti* que impide las interacciones π - π entre dichos anillos.

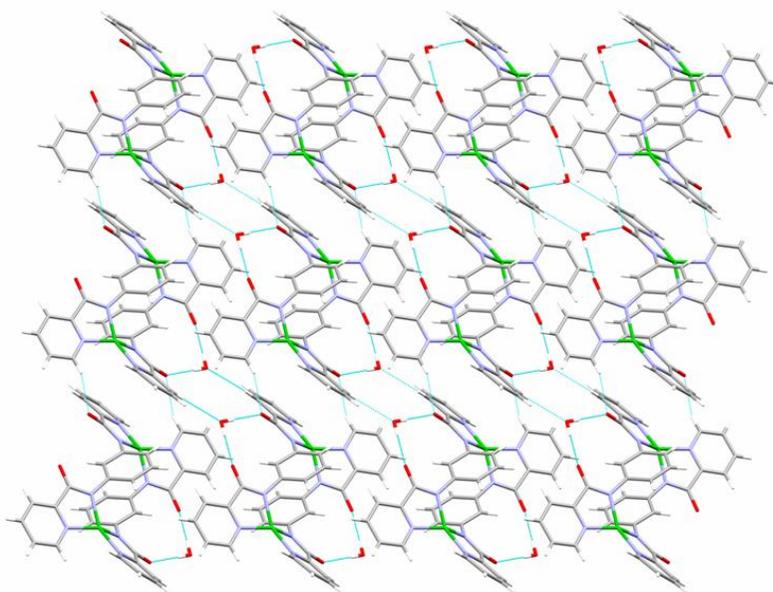


Figura 1.6: Vista del empaquetamiento a lo largo del eje *a*, junto con los enlaces de hidrógeno entre los carbonilos y las moléculas de agua de cristalización, para el compuesto **1**

Por último cabe señalar que existen enlaces de hidrógeno entre los átomos de oxígeno pertenecientes al ligando *mbpb* y las moléculas de agua de cristalización, y entre las moléculas de agua y los anillos de piridina, dando lugar a un sistema 2D (figura 1.6).

1.4.2.2 Propiedades magnéticas del compuesto **1**

La figura 1.7a muestra la representación gráfica de $\chi_M T$ frente a *T* del complejo dinuclear de cobre(II) (siendo χ_M la susceptibilidad magnética molar por unidad dinuclear

de Cu₂ y T la temperatura) y la figura 1.7b muestra la representación gráfica de M frente a H (siendo M la magnetización molar por átomo de Cu y H el campo magnético aplicado).

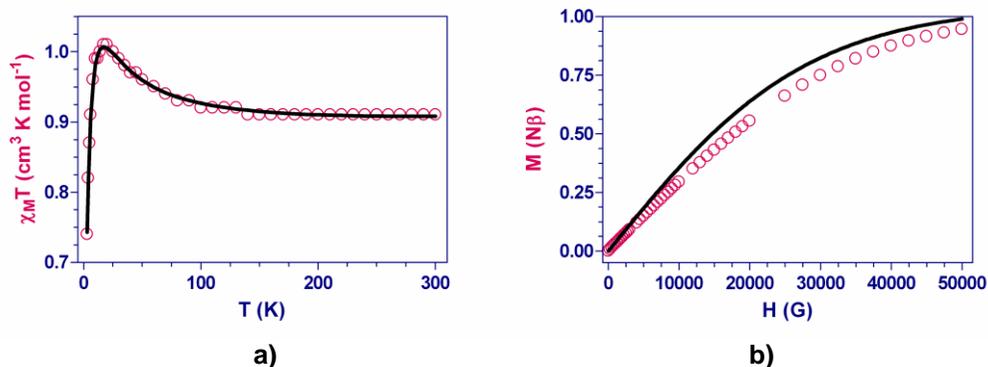


Figura 1.7: a) Dependencia de $\chi_M T$ vs T. La línea sólida corresponde al mejor ajuste; b) Dependencia de M vs H a 2K de 1

Como se observa en la figura 1.7a, a temperatura ambiente, $\chi_M T = 0.91 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, que es un valor cercano al esperado para dos iones Cu^{II} aislados magnéticamente con $g = 2.16$ ($\chi_M T = 0.87 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$). Al disminuir la temperatura, $\chi_M T$ aumenta de forma continua hasta alcanzar un valor máximo de $1.01 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ alrededor de 18 K, lo que indica la existencia de una interacción ferromagnética entre los iones Cu^{II} a través del ligando puente *mbspb*. Por debajo de 18 K, $\chi_M T$ disminuye hasta un valor de $0.63 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ a 2 K debido, probablemente a la existencia de interacciones antiferromagnéticas intermoleculares a través de los enlaces de hidrógeno y/o al desdoblamiento de campo cero (ZFS) del estado fundamental $S = 1$.

Los datos de susceptibilidad de **1** se analizarán utilizando el siguiente Hamiltoniano:

$$H = -JS_1S_2 + D(S_z^2 - 1/3S^2) + g\beta(S_1 + S_2)H$$

que tiene en cuenta el desdoblamiento a campo cero axial (ZFS) del estado fundamental triplete ($S = 1$). Del mejor ajuste de los datos de susceptibilidad a la siguiente ecuación teórica derivada del Hamiltoniano anterior

$$\chi = \frac{2N\beta^2 g^2}{3KT} \frac{e^{-D/3KT}}{e^{2D/3KT} + 2e^{-D/3KT} + e^{-J/KT}} + \frac{2N\beta^2 g^2}{3D} \frac{e^{2D/3KT} - e^{-D/3KT}}{e^{2D/3KT} + 2e^{-D/3KT} + e^{-J/KT}}$$

a la que se le añade un término que tiene en cuenta las interacciones intermoleculares (zJ'), se obtienen los siguientes parámetros, fijando el TIP = $62 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$:

	$J \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	g	$ D \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	zJ'
(1)	+20.4	2.16	1.81	-1.68

Tabla 1.3: Datos magnéticos obtenidos para el compuesto 1

Este acoplamiento ferromagnético moderadamente fuerte entre los dos iones Cu^{II} , a pesar de que la distancia Cu-Cu es muy larga (7.559 Å), indica que el mecanismo de polarización de espín es realmente efectivo para la propagación de la interacción de canje a través del doble puente *m*-fenilendiamida.

A pesar de que la interacción entre los iones Cu^{II} es de tipo ferromagnético, los datos experimentales de magnetización por átomo de Cu^{II} a 2 K (figura 1.7b) caen por debajo de la curva correspondiente a la función de Brillouin para $S = 1/2$. Esto puede ser debido a que a la temperatura de 2 K predomina el desdoblamiento a campo cero y las interacciones antiferromagnéticas intermoleculares, tal como ya se ha comentado.

En la tabla 1.4, se recogen los distintos compuestos dinucleares de cobre(II) ya aparecidos en bibliografía, en los que las propiedades magnéticas también son consecuencia del mecanismo de polarización de espín.^{12,4a}

Formula molecular	$J \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Referencia
$[\text{Cu}_2(\text{L1})_2]\text{Na}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}$	+16.8	<i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> 2001 , 3039
$[\text{Cu}_2(\text{L2})_2]$	+14.5	<i>Chem. Commun.</i> , 2005 , 5172
$[\text{Cu}_2(\text{mbpb})_2](\text{H}_2\text{O})_2$ (1)	+21.1	<i>Dalton. Trans.</i> , 2009 , 8538

Tabla 1.4: Datos magnéticos para compuestos similares, todos ellos ferromagnéticos por el mecanismo de polarización de espín. L1= N,N' -1,3-fenilenbis(oxamato) L2= bis(acetilacetona)-*m*-fenilendiimina

Hay que señalar que estos resultados experimentales, así como diversos cálculos teóricos realizados sobre este tipo de compuestos,^{4a} muestran que las propiedades

electrónicas del ligando tienen una gran influencia en la magnitud del acoplamiento magnético. Así, cuando los ligandos no tienen formas resonantes que permitan la deslocalización de la carga negativa hacia las partes extremas del mismo, aumenta la densidad de espín de los átomos del anillo *m*-fenileno, y, como consecuencia de ello, la interacción magnética.

De ahí, que la elección de los ligandos terminales sea importante para que la deslocalización de la carga se mantenga en el anillo de benceno y no en los ligandos terminales. En nuestro caso, el anillo de piridina no permite que se generen dichas formas resonantes, por lo que la magnitud del acoplamiento ferromagnético es algo mayor que en el resto de los compuestos dinucleares similares.

1.4.2.3 Cálculos computacionales para el compuesto 1

Para entender y validar los resultados experimentales, se han llevado a cabo cálculos computacionales utilizando la teoría del funcional de la densidad (DFT, ver anexo I). La geometría molecular no ha sido optimizada, sino que se ha tomado como estructura de partida la propia estructura cristalina, guardando así una gran fidelidad con el compuesto original (se han eliminado las moléculas de disolvente).

El valor calculado de la constante de acoplamiento magnético (J) es de +42.2 cm⁻¹, característica de un acoplamiento ferromagnético entre los centros metálicos, y que puede deducirse a partir de la diferencia de energía existente entre los estados triplete y singlete BS (BS = Broken Symmetry) (Figura 1.8).

La diferencia observada con respecto al valor experimental (+21.1 cm⁻¹) puede ser debida a la gran flexibilidad del entorno de coordinación del metal, ya que al disminuir la temperatura puede variar la estructura y, por tanto, el valor de dicha constante. Esta flexibilidad está favorecida por la presencia de solamente dos ligandos puente y por la plasticidad de la esfera de coordinación del ión Cu^{II}.

Adicionalmente, el movimiento de los átomos en el cristal lleva a una geometría promedio que no tiene por qué coincidir con la óptima del estado triplete ni del singlete BS,

lo que hace que los cálculos realizados con una única geometría lleven también a pequeñas variaciones en los valores calculados de J .

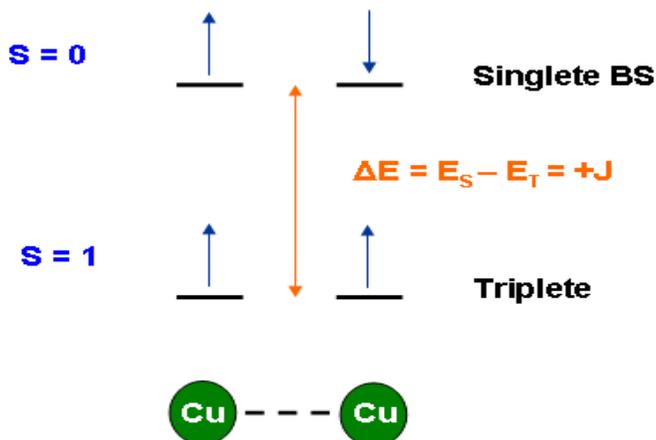


Figura 1.8: Esquema de la diferencia de energía entre los estados singlete y triplete

Por último, dicha diferencia puede verse afectada por el valor del conjunto de base adoptado en la descripción orbital (TZV en este caso), así como por el funcional elegido (B3LYP en este caso), ya que las energías de intercambio y de correlación cambian significativamente entre los diferentes funcionales.¹³ En la tabla 1.5 puede verse la variación de J en función del conjunto de base considerado para el funcional B3LYP. En este caso, no se observan variaciones muy importantes, excepción hecha de la base DGDZVP2.

Bases ^a	TZV	DGDZVP2	TZVP	6-311+G(d)
$J(\text{cm}^{-1})$	+42.2	+76.7	+52.3	+52.1

Tabla 1.5: Valores de J para las diferentes bases usadas (^aOrdenadas de menor a mayor número de funciones de base).

La densidad de espín calculada sobre el estado fundamental (triplete) refleja el predominio de los efectos de la polarización de espín a través del sistema π sobre los efectos de deslocalización a través del sistema σ del ligando puente (Figura 1.9). Nótese que este mecanismo de polarización puede operar a través de los dos caminos posibles

del grupo fenileno, al existir en ambos casos un número impar de átomos entre los centros metálicos que, de acuerdo con el mecanismo de McConnell,¹⁴ da lugar a un acoplamiento ferromagnético. En este sentido, como se esperaba para un mecanismo de polarización de espín, se encuentran densidades de espín atómicas alternadas. Se observa que los iones metálicos transmiten parte de su densidad de espín directamente hacia los átomos de nitrógeno vecinos del grupo amida y éstos, a su vez, vía π a través del ligando puente.

Por tanto, estos átomos de nitrógeno se comportan como un pequeño radical en un sistema orgánico π deslocalizado. Esta deslocalización de la densidad del metal hacia los átomos del nitrógeno del grupo amida es muy significativa, debido al carácter covalente del enlace M-N resultante de la fuerte basicidad del grupo dador amida.

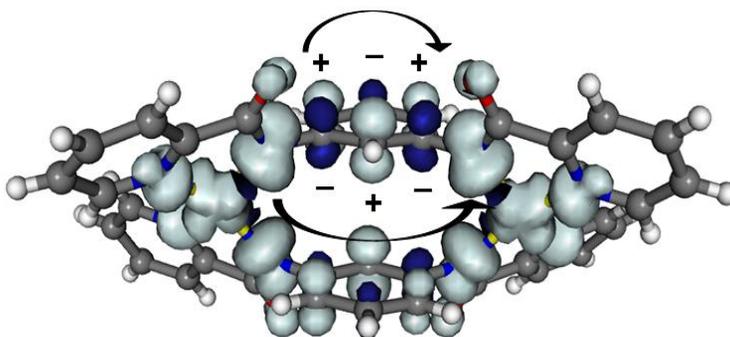


Figura 1.9: Vista en perspectiva de la distribución de la densidad de espín calculada para el estado fundamental triplete

Este resultado puede ser entendido si tenemos en cuenta que una posible hibridación del orbital magnético del metal permite una mejor deslocalización de la densidad de espín hacia los átomos de nitrógeno del grupo amida (Figura 1.10).

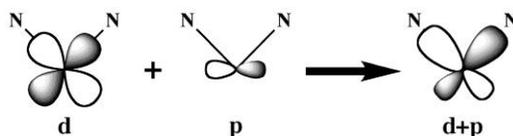


Figura 1.10: Esquema de la orientación del orbital magnético

Si la flexibilidad del ligando tuviese un importante efecto sobre la magnitud del acoplamiento magnético entre los centros metálicos, al modificarse la geometría de la esfera de coordinación en torno a ellos, se podrían esperar valores de J muy diferentes en función de dicha geometría. Con objeto de evaluar esa influencia, se han utilizado diferentes modelos que tienen un solo ligando puente, conservando ambos iones metálicos en sus posiciones originales. El otro ligando ha sido reemplazado por moléculas de amoníaco para saturar, en relación a la estructura experimental, la coordinación de los iones Cu^{II} y para permitirnos modificar fácilmente la geometría de dicha coordinación. Este estudio tiene, adicionalmente, un carácter predictivo, ya que nos permitiría la síntesis de nuevos complejos con propiedades magnéticas predecibles.

El primero de estos modelos (modelo A, ver figura 1.11) conserva la geometría original, manteniendo así constantes los parámetros estructurales del complejo. Los ángulos diedros entre los planos CuN_2 (amoníaco) son $\alpha = 30.4^\circ$ y $\alpha' = 24.4^\circ$, mientras los ángulos diedros entre los planos de los grupos amidato y el plano del anillo de m -fenileno son $\theta = 54.2^\circ$ y $\theta' = 60.9^\circ$. Se observa un acoplamiento ferromagnético moderado con una constante de acoplamiento de $+34.5 \text{ cm}^{-1}$ (tabla 1.6). La diferencia con el valor calculado para el complejo **1** ($+42.2 \text{ cm}^{-1}$) se debe a la sustitución de uno de los ligandos por moléculas de amoníaco, pasando este nuevo valor a ser nuestra referencia para el conjunto de modelos.

El siguiente modelo (modelo B, ver figura 1.11) se ha construido a partir del modelo A, realizando una rotación del plano de los amoníacos hasta obtener una geometría de coordinación plano cuadrada para los iones Cu^{II} . Se observa en este caso una disminución drástica del ferromagnetismo ($J = +3.4 \text{ cm}^{-1}$, tabla 1.6), por lo que la distorsión tetraédrica favorece un mayor acoplamiento ferromagnético. En los modelos A y B el plano del camino de interacción aromático (plano del m -fenileno) no es estrictamente perpendicular al plano del grupo amidato y, en consecuencia, una parte de la densidad de espín deslocalizada desde el átomo de cobre al átomo de nitrógeno se coloca en el camino σ y su contribución al camino π prácticamente se pierde.

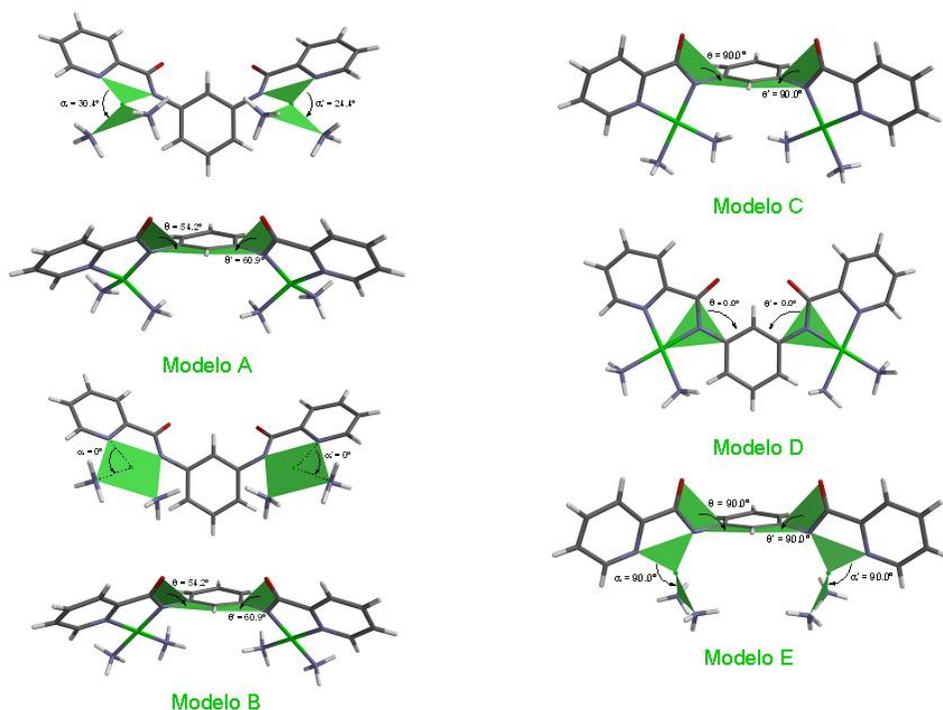


Figura 1.11: Representación de los modelos para el compuesto 1

El modelo C (figura 1.11) es un caso ideal del modelo B, en el que los planos de los grupos amidato y del *m*-fenileno son perpendiculares ($\theta = \theta' = 90^\circ$). Al eliminarse el camino σ , la constante calculada aumenta hasta $J = +4.1 \text{ cm}^{-1}$ (tabla 1.6). En el modelo D (figura 1.11), los planos CuN₄ (conteniendo al grupo amidato) son coplanares con el anillo aromático. En este caso, solo el camino σ es operativo. Se observa una interacción antiferromagnética débil ($J = -6.0 \text{ cm}^{-1}$, tabla 1.6), lo que está de acuerdo con los valores encontrados para complejos de cobre(II) con grupos pirazina puente.¹⁵ Finalmente, el modelo E (figura 1.11) se obtiene a partir del C (en el que está más favorecido el camino π), pero girando 90° el plano CuN₂ (amoniaco), dando lugar a una esfera de coordinación tetraédrica. De acuerdo con los observado para los modelos A y B, la distorsión intensifica la interacción magnética a lo largo del camino π , generando una interacción ferromagnética fuerte ($J = +114.8 \text{ cm}^{-1}$, tabla 1.6).

Modelo	$J (\text{cm}^{-1})$
A	+34.5
B	+3.4
C	+4.1
D	-6.0
E	114.8

Tabla 1.6: Valores de J obtenidos para los diferentes modelos propuestos

Sería muy interesante disponer de ejemplos de compuestos de una sola hebra para comprobar experimentalmente los resultados de los cálculos teóricos. Sin embargo, desafortunadamente, todos los intentos encaminados a obtener este tipo de compuestos, mediante el bloqueo de dos posiciones del ión Cu^{II} con ligandos quelato, resultaron infructuosos.

1.4.3 Complejo $[\text{Mn}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}_2(\text{mbpb})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (2)

El siguiente objetivo fue intentar obtener estructuras de mayor nuclearidad y con nuevas propiedades magnéticas, mediante la unión de iones metálicos a los grupos carbonilo libres del compuesto **1**. Para este fin, en primer lugar, se ha utilizado el complejo $[\text{M}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, en el que los ligandos hexafluoroacetilacetato, que retiran densidad de carga del ión Mn^{II} , exaltan su electrofilia, haciendo de él un buen centro de ataque para los átomos de oxígeno de los grupos amidato del ligando.

Al hacer reaccionar el complejo dinuclear $[\text{Cu}_2(\text{mbpb})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ con $[\text{Mn}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ en diclorometano se obtiene un precipitado verde, cuya posterior recristalización en acetonitrilo da lugar al complejo $[\text{Mn}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}_2(\text{mbpb})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$.

1.4.3.1 Estructura cristalina del compuesto **2**

La estructura resuelta por difracción de rayos X se muestra en la figura 1.12, mientras que en la tabla 1.7 se recogen los parámetros cristalinos, así como las distancias y ángulos de enlace más significativos.

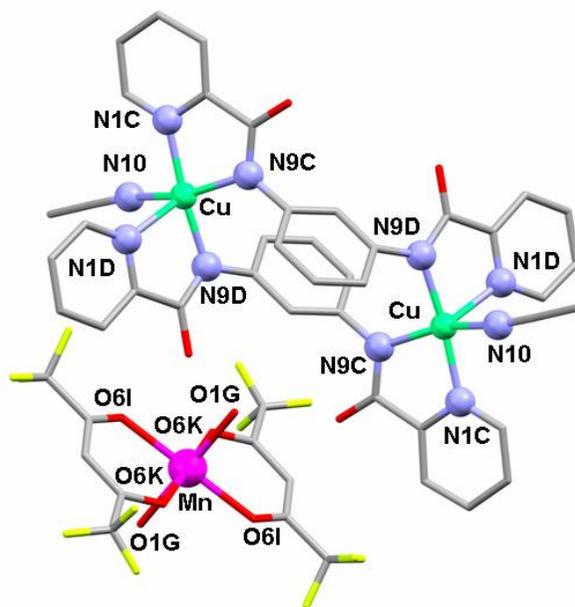


Figura 1.12: Perspectiva de la estructura del compuesto **2** (C en gris, N en azul, O en rojo, Cu en verde, Mn en morado, F en amarillo)

[Mn(hfac)₂(H₂O)₂] [Cu₂(mbpb)₂(CH₃CN)₂]	
Formula	C ₅₀ H ₃₆ N ₁₀ O ₁₀ F ₁₂ Cu ₂ Mn
M _r (g/mol ⁻¹)	1347
Sistema cristalino	triclínico
Grupo espacial	P-1
a [Å]	11.248
b [Å]	12.108
c [Å]	12.458
α [°]	72.468
β [°]	71.400
γ [°]	63.689
V [Å ³]	1416
Z	1
ρ _{calcd} [g/cm ³]	1.580
μ (mm ⁻¹)	1.068
R1a [I>2σ (I)]	0.061
wR2b [I>2σ (I)]	0.174

a)

Distancias de enlace más significativas (Å)	
Cu-N1D	2.132
Cu-N1C	2.003
Cu-N9C	1.986
Cu-N9D	1.959
Cu-N10	2.213
Cu-Cu intra	7.424
Mn-O1G	2.119
Mn-O6I	2.155
Mn-O6K	1.192
Ángulos de enlace mas significativos (°)	
N1C-Cu-N9C	81.47
N1D-Cu-N9D	80.26

b)

Tabla 1.7: **a)** Datos cristalinos de **2**; **b)** Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace más significativos de **2**

La estructura consiste en moléculas dinucleares centrosimétricas neutras de tipo metalocriptando $[\text{Cu}_2(\text{mbpb})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ y moléculas centrosimétricas neutras de $[\text{Mn}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, que se conectan a través de enlaces de hidrógeno para dar lugar a un sistema unidimensional.

La unidad dinuclear es de tipo mesocato, muy similar a la del compuesto **1**, donde los dos iones Cu^{II} están unidos por dos ligandos puentes *mbpb* totalmente desprotonados, a través de los átomos de nitrógeno del grupo amida y los átomos de nitrógenos de los anillos de piridina. Esta disposición da lugar a un anillo metalomacrocíclico de doce miembros con una cavidad interna de $7.42 \times 3.19 \text{ \AA}$. La distancia Cu-Cu intranuclear es de 7.424 \AA , mientras que la distancia internuclear más corta es de 7.426 \AA . Estas distancias Cu-Cu son diferentes a las del compuesto **1** así como las distancias Cu-N debido, probablemente, a que los átomos de Cu^{II} presentan un entorno de coordinación distinto.

Los átomos de Cu^{II} están coordinados a dos átomos de nitrógeno de los anillos de piridina, dos átomos de nitrógeno del grupo amida y al átomo de nitrógeno de la molécula de acetonitrilo. Así, el número de coordinación que presentan los iones Cu^{II} es cinco, a diferencia de **1** donde el número de coordinación es cuatro. En este caso se han considerado las siguientes geometrías ideales (figura 1.13): pirámide esférica de base cuadrada (C_{4v}), bipirámide trigonal (D_{3h}) y octaedro vacante (C_{4v}). El uso del programa SHAPE¹⁰ conduce a los siguientes valores: 2.28, 5.07 y 2.64, respectivamente, por lo que el entorno de coordinación en **2** es intermedio entre una geometría de pirámide cuadrada esférica y un octaedro vacante.

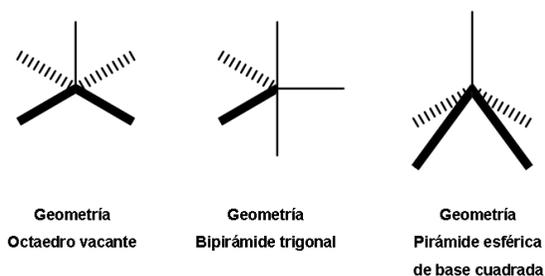


Figura 1.13: Geometrías ideales para un número de coordinación 5

El ligando presenta una conformación no plana en la que los anillos de piridina y benceno se encuentran girados alrededor del enlace C-N del grupo amida con ángulos diedros de 40.27° y 70.68°.

Los anillos de benceno son paralelos con una distancia interplanar de 3.314 Å y se encuentran desplazados entre sí, adoptando una conformación *anti* que impide las interacciones π - π entre anillos.

Los átomos de Mn^{II} presentan una geometría de coordinación octaédrica distorsionada por achatamiento en donde las moléculas de agua se colocan en posición *trans* a distancias más cortas.

Los enlaces de hidrógeno entre los átomos de oxígeno de las moléculas de agua coordinadas al átomo de Mn^{II} y los átomos de oxígeno del grupo amida de los ligandos *mbpb*, con unas distancias dador-aceptor de 2.685 Å y 2.765 Å, hacen que se forme una cadena a lo largo de la dirección [1 0 1] (figura 1.14).

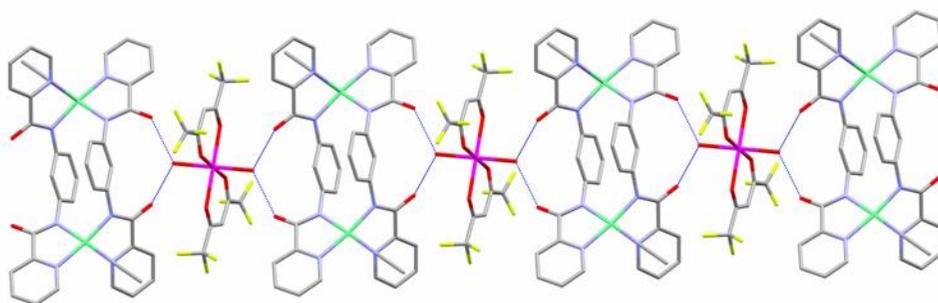


Figura 1.14: Representación del sistema 1D

1.4.3.2 Propiedades magnéticas para el compuesto 2

En la figura 1.15 se muestra la representación gráfica de $\chi_M T$ vs T para el compuesto [Mn(hfac)₂(H₂O)₂][Cu₂(mbpb)₂(CH₃CN)₂].

A temperatura ambiente $\chi_M T$ tiene un valor de 5.21 cm³ mol⁻¹ K, valor que concuerda con el esperado para dos iones Cu^{II} y un ión Mn^{II} (5.25 cm³ mol⁻¹ K, $g = 2$ $S_{Cu} = 1/2$, $S_{Mn} = 5/2$) aislados desde un punto de vista magnético. A medida que disminuye la temperatura, $\chi_M T$ aumenta ligeramente como es de esperar para un acoplamiento

ferromagnético entre los iones Cu^{II} , y a partir de 30 K disminuye hasta alcanzar un mínimo de $3.79 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ a 2 K, debido a las interacciones intermoleculares a través de los enlaces de hidrógeno.

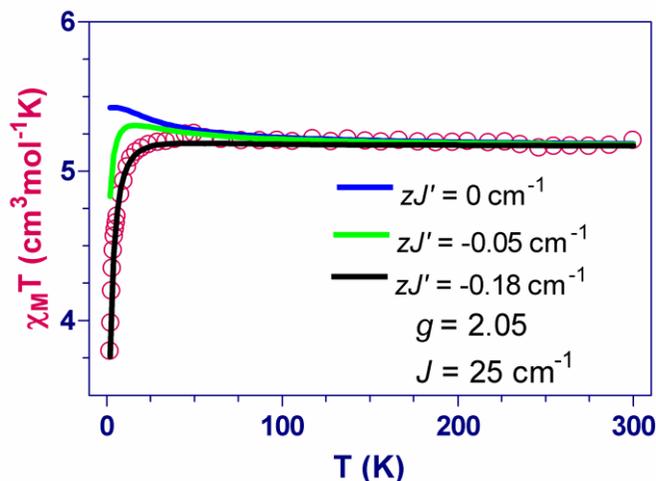


Figura 1.15: Propiedades magnéticas del compuesto 2

Hay que señalar que el ajuste de los datos experimentales a la ecuación de un compuesto dinuclear de cobre(II) más un complejo mononuclear de manganeso(II), considerando una interacción intermolecular zJ' entre ellos, lleva a múltiples soluciones, con similares parámetros de bondad del ajuste.

1.4.3.3 Cálculos computacionales del compuesto 2

Sin embargo, se ha podido tener una estimación de la constante de acoplamiento magnético, mediante los correspondientes cálculos DFT llevados a cabo sobre el complejo dinuclear aislado (figura 1.12), sin tener en cuenta la presencia del complejo de manganeso(II). Se ha obtenido un valor de $J = +25.3 \text{ cm}^{-1}$ lo que indica la existencia de un acoplamiento ferromagnético entre los centros metálicos.

De la densidad de espín (figura 1.16) se deduce que dicho acoplamiento se establece mediante un mecanismo de polarización de espín a través de la vía π (el anillo de benceno presenta alternancia en el signo de dicha densidad).

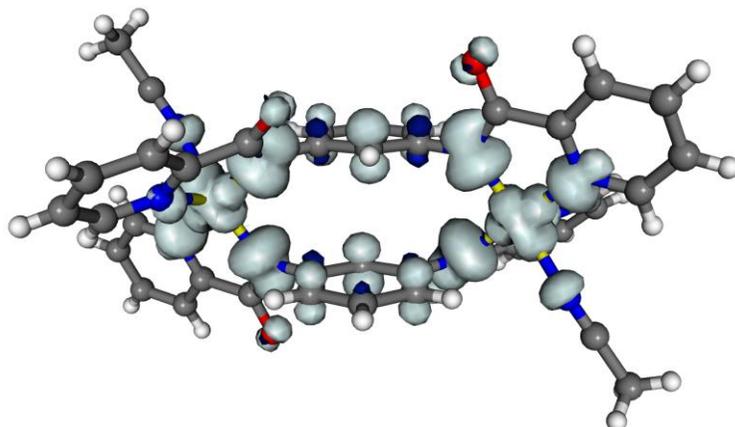


Figura 1.16: Densidad de espín para el compuesto **2**

Si consideramos la estructura completa de **2**, es decir, teniendo en cuenta el complejo de manganeso(II) y su interacción por enlaces de hidrógeno con el complejo dinuclear de cobre(II), el valor de la constante de acoplamiento entre los átomos de Cu^{II} resulta ser +21.7 cm⁻¹, algo más baja que en el caso anterior, lo cual es debido al cambio de ambiente electrónico por la presencia del complejo de manganeso(II), que afecta a la energía de los estados singlete BS y triplete y, por tanto, al valor de J (tabla 1.8). En este caso, el cálculo revela, efectivamente, interacciones antiferromagnéticas entre el átomo de Mn^{II} y los átomos de Cu^{II}, que se disponen espacialmente formando un triángulo casi equilátero (figura 1.17). Así pues, para el acoplamiento Cu-Mn, se obtienen dos valores algo diferentes (debido a la ligera asimetría de la distribución espacial de los átomos metálicos) para las correspondientes constantes de acoplamiento magnético: $J = -0.27$ cm⁻¹ y $J' = -0.15$ cm⁻¹.

Modelo	J (cm ⁻¹)	J' (cm ⁻¹)	J'' (cm ⁻¹)
Complejo dinuclear	+25.3		
(2)	+21.7	-0.27	-0.15

Tabla 1.8: Valores de J para el compuesto **2**

Hay que señalar que para valores de J' y J'' menores de -0.15 cm⁻¹, las interacciones intermoleculares antiferromagnéticas predominan sobre la ferromagnética ($J = +25$ cm⁻¹) entre los iones Cu^{II}, en la forma de la curva, tal y como se observa experimentalmente (ver figura 1.15).

Para $J = +25 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.05$ y $zJ' = -0.18 \text{ cm}^{-1}$ se simulan muy bien los datos experimentales.

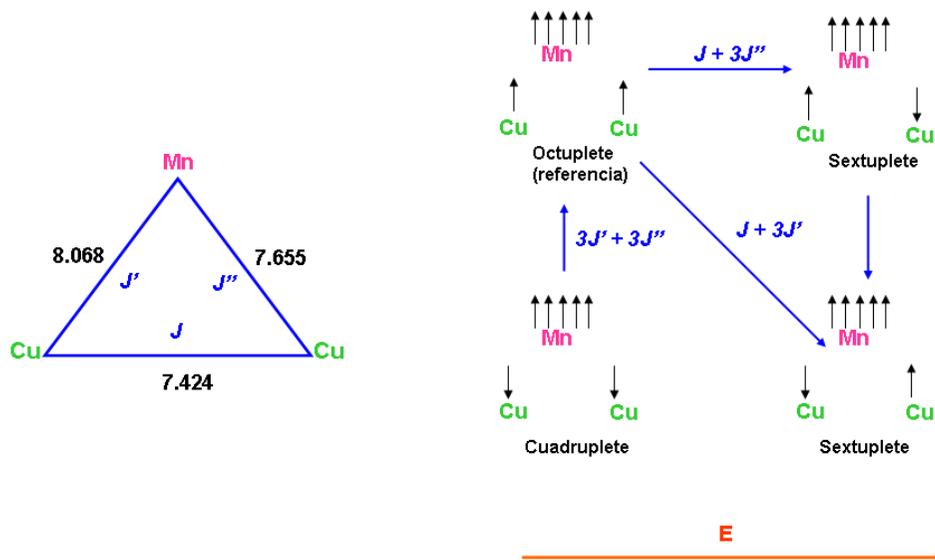


Figura 1.17: Niveles de energía obtenidos para el compuesto 2

Como se ha mencionado anteriormente, la presencia de una molécula de acetonitrilo coordinada a los átomos de Cu^{II} modifica sensiblemente el poliedro de coordinación alrededor del metal, generando una geometría intermedia entre una pirámide de base cuadrada esférica (caso donde el átomo metálico se aproxima al baricentro de la pirámide), un octaedro vacante y una bipirámide trigonal.

Para ver el efecto que estas geometrías pudieran tener sobre el valor de la constante de acoplamiento magnético, se han propuesto modelos *ad hoc*. El primero de ellos, modelo A (figura 1.18), se obtiene al sustituir uno de los dos ligandos por moléculas de amoníaco en las posiciones de los nitrógenos, manteniendo las distancias y los ángulos del complejo originales. En este caso, la geometría está más cerca de una pirámide cuadrada esférica, con el metal ocupando el baricentro, no pudiendo obtener una geometría ideal para esta topología debido a restricciones geométricas del propio modelo. El segundo, modelo B (figura 1.18), se obtiene a partir del modelo A ajustando la geometría, sobre cada metal, a un octaedro vacante mediante el cambio de los ángulos

implicados. Y el tercero, modelo C (figura 1.18), se genera a partir del modelo B cambiando el valor de los ángulos de tal forma que se obtiene una geometría de bipirámide trigonal.

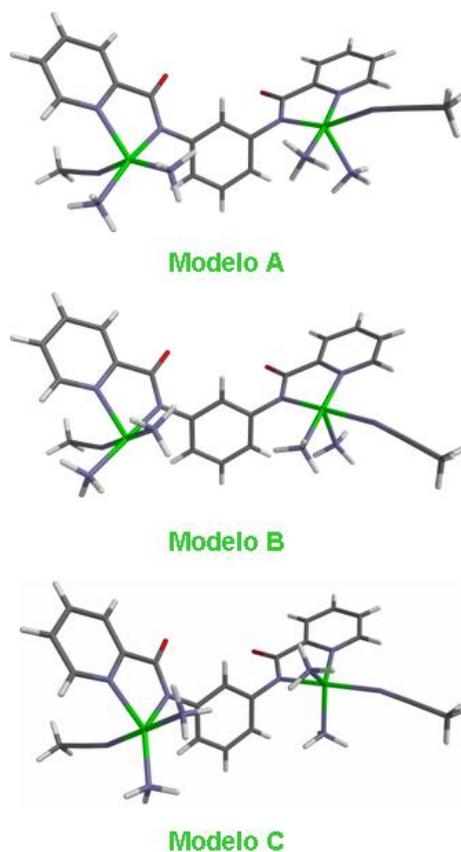


Figura 1.18: modelos para el compuesto **2**

Los valores obtenidos en todos los casos (ver tabla 1.9) suponen una reducción importante del ferromagnetismo exhibido por el complejo dinuclear [Cu₂(mbpb)₂(CH₃CN)], lo cual es claramente debido a la sustitución de uno de los ligandos por moléculas de amoníaco. Entre los modelos propiamente dichos, se observan diferencias en el valor del acoplamiento magnético inducidas por el cambio en la geometría, donde el ferromagnetismo se vería ligeramente favorecido en el caso de adoptar una geometría de bipirámide trigonal. Esto parece ser una consecuencia de una más eficiente deslocalización de la densidad de espín hacia los grupos amidato, tal como se muestra en la tabla 1.10.

Modelo	J (cm ⁻¹)
A (pirámide cuadrada)	+9.8
B (octaedro vacante)	+11.5
C (bipirámide trigonal)	+17.6

Tabla 1.9: Valores de J obtenidos para los modelos del compuesto 2

	Densidad de Espín	
	Modelo A	Modelo C
Cu	0.5958	0.6123
N_{NH3}	0.0756	0.1168
N_{NH3}	0.0735	0.0491
N_{py}	0.0233	0.0025
N_{amida}	0.1858	0.1553
N_{CH3CN}	0.0235	0.0415
Cu	0.5773	0.5728
N_{NH3}	0.0115	0.0247
N_{NH3}	0.0854	0.0438
N_{py}	0.1047	0.0440
N_{amida}	0.1596	0.2278
N_{CH3CN}	0.224	0.0358

Tabla 1.10: Densidades de espín (en e⁻) para los modelos A y C propuestos para el compuesto 2

1.4.4 Complejos [Co₂(mbpb)₃]-19H₂O (3), [Zn₂(Hmbpb)₃]-NO₃-17H₂O (4), [Ni₂(Hmbpb)₃]-ClO₄-15H₂O (5), [Ni₂(Hmbpb)₃]-PF₆-21H₂O (6)

Se ha llevado a cabo la síntesis de otros complejos dinucleares de tipo helicato con otros iones de la primera serie de transición tales como Co^{II}, Zn^{II} y Ni^{II}. En todos los casos, y debido a que estos iones tienden a adoptar una coordinación octaédrica, son tres los ligandos *mbpb* que se unen a los centros metálicos, para generar el helicato.

El método de obtención que se sigue para la síntesis de los complejos es el mismo en los tres casos y consiste en hacer reaccionar el ligando en medio básico, para desprotonar los átomos de nitrógeno del grupo amida, y añadir la sal del correspondiente ión metálico en la proporción adecuada para que el complejo final tenga una estequiometría 3:2. Hay que señalar que el Co^{II} se oxida a Co^{III} en el transcurso de la reacción; proceso que se encuentra favorecido porque el campo creado por los ligandos completamente desprotonados es muy fuerte, hecho que, por otra parte es bien conocido.

1.4.4.1 Estructura cristalina de los compuestos 3, 4, 5 y 6

En la figura 1.19 se representa la estructura de los complejos sin los contraiones y sin las moléculas de agua de cristalización. En la tabla 1.11 se muestran los parámetros cristalográficos de los complejos.

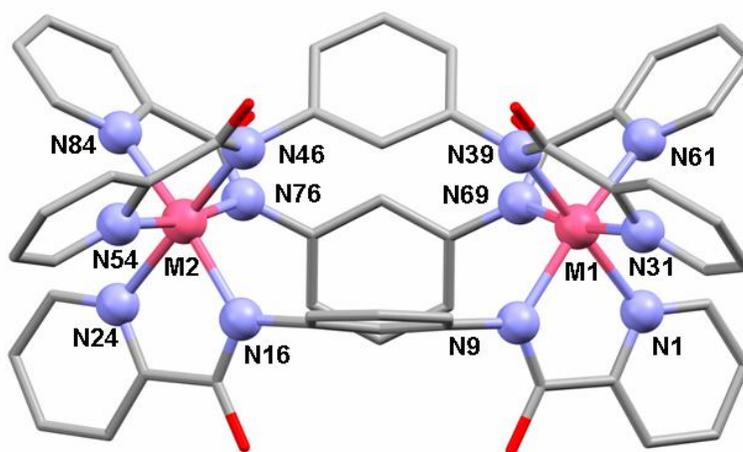


Figura 1.19: Estructura de los compuestos 3, 4, 5 y 6 (C en gris, N en azul, O en rojo, M en rosa)

La estructura de $[Co_2(mbpb)_3] \cdot 19H_2O$ (3) consiste en moléculas dinucleares neutras de tipo metalocriptando, en las que los dos átomos de Co^{III} están unidos por tres ligandos puente *mbpb* bis-bidentado (totalmente desprotonados), y 19 moléculas de agua de cristalización. Las distancias y ángulos de enlace más significativos se recogen en la tabla 1.12.

	(3)	(4)	(5)	(6)
Formula	C ₅₄ H ₃₆ N ₁₂ O ₂₅ Co ₂	C ₅₄ H ₃₆ N ₁₂ O ₆ Zn ₂	C ₅₄ H ₃₆ N ₁₂ O ₆ Ni ₂	C ₅₄ H ₃₆ N ₁₂ O ₆ Ni ₂ PF ₆
M _r (g/mol ⁻¹)	1371	1080	1066	1211
Sistema cristalino	Monoclínico	Hexagonal	Hexagonal	Hexagonal
Grupo espacial	P21/n	P63/m	P63/m	P63/m
a [Å]	15.347	13.645	13.691	13.790
b [Å]	22.288	13.645	13.691	13.790
c [Å]	18.484	22.394	22.130	21.995
α[°]	90	90	90	90
β[°]	90.15	90	90	90
γ[°]	90	120	120	120
V [Å ³]	6322	3611	3593	3622
Z	4	2	2	2
ρ _{calcd} [g/cm ³]	1.440	0.993	0.986	1.111
μ (mm ⁻¹)	0.614	0.709	0.569	0.604
R1a [$I > 2\sigma$ (I)]	0.070	0.078 ^a	0.045 ^a	0.049 ^a
wR2b [$I > 2\sigma$ (I)]	0.165	0.264	0.158	0.136

^a R obtenido después de la aplicación del programa SQUEEZE

Tabla 1.11: Parámetros cristalinos de los compuestos 3, 4, 5 y 6.

Distancias de enlace más significativas (Å)			
Co1-N1	1.937	Co2-N24	1.942
Co1-N31	1.951	Co2-N54	1.945
Co1-N61	1.949	Co2-N84	1.949
Co1-N9	1.957	Co2-N16	1.961
Co1-N39	1.949	Co2-N46	1.954
Co1-N69	1.949	Co2-N76	1.960
Co1-Co2 intra	6.848	Co-Co inter	8.426
Ángulos de enlace más significativos (°)			
N1-Co1-N9	82.70	N24.Co2-N16	82.50
N31-Co1-N39	82.90	N54-Co2-N46	82.46
N61-Co1-N69	82.69	N84-Co2-N76	82.17

Tabla 1.12: Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace más significativos del compuesto 3

En la molécula dinuclear, los átomos de Co^{III} presentan una geometría de coordinación octaédrica distorsionada trigonalmente formada por tres nitrógenos de los grupos amida desprotonados y tres nitrógenos de los anillos de piridina, los cuales

adoptan conformación *fac* (figura 1.20). Las distancias promedio Co-N oscilan entre 1.937-1.957 Å para el átomo de Co1 y 1.942-1.961 Å para el átomo de Co2, siendo más cortas por lo general las distancias entre el átomo metálico y los nitrógenos de los anillos de piridina. Los ángulos de enlace *cis* y *trans* N-Co-N están comprendidos entre 82.69-96.04° y 175.71-176.59° para el átomo de Co1, y 82.46-96.72° y 175.27-176.01° para el átomo de Co2. Estas distancias del ión Co^{III} con los átomos de nitrógeno del ligando y los ángulos de enlace son similares a las encontradas en el compuesto [Co₂(L)₃] donde L es el ligando N,N'-bis(3,5-di-*tert*-butil-2-hidroxifenil)-1,3-fenilendiamida.¹⁶ La distancia intramolecular Co1-Co2 es 6.848 Å, mientras que la distancia más corta Co...Co intermolecular es de 8.426 Å.

Los iones Co^{III} tienen quiralidades opuestas Δ y Λ y, por tanto, la molécula es de tipo mesohelicato con simetría pseudo-C_{3h} (el pseudo eje C₃ pasaría por la línea que conecta los iones Co^{III} y el plano de simetría pasaría a través de la mitad de los anillos de benceno).

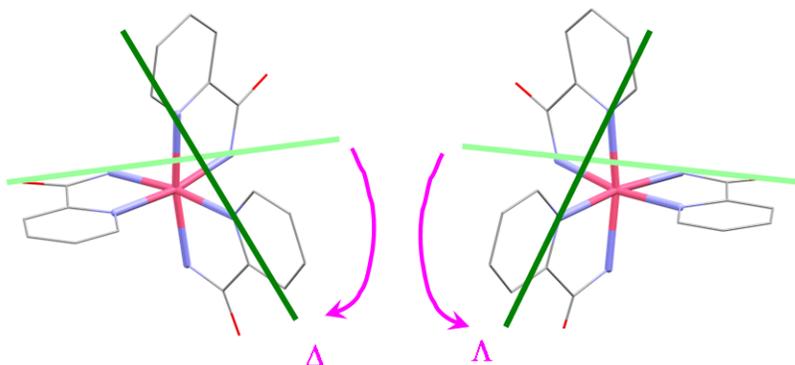


Figura 1.20: Representación de la quiralidad en los iones metálicos según la convección “skew-line”

El ligando adopta una conformación no plana con un ángulo diedro entre los anillos de piridina y benceno de 80.53°. Los ligandos *mbpb* poseen una orientación casi perpendicular entre el anillo de benceno y los anillos de piridina, que es la única compatible con el entorno de coordinación octaédrico de los iones. Existen interacciones débiles lado-cara de tipo C-H... π entre los anillos aromáticos centrales de ligandos vecinos, que son los responsables del desplazamiento en el espectro de ¹H-RMN a campo alto de la señal de H₁₂, δ = 3.43 ppm, con respecto a su posición en el ligando libre (δ =

8.54 ppm, ver figura 1.21). Este desplazamiento es característico de protones que sufren apantallamiento debido a interacciones entre anillos de benceno lado-cara.¹⁷

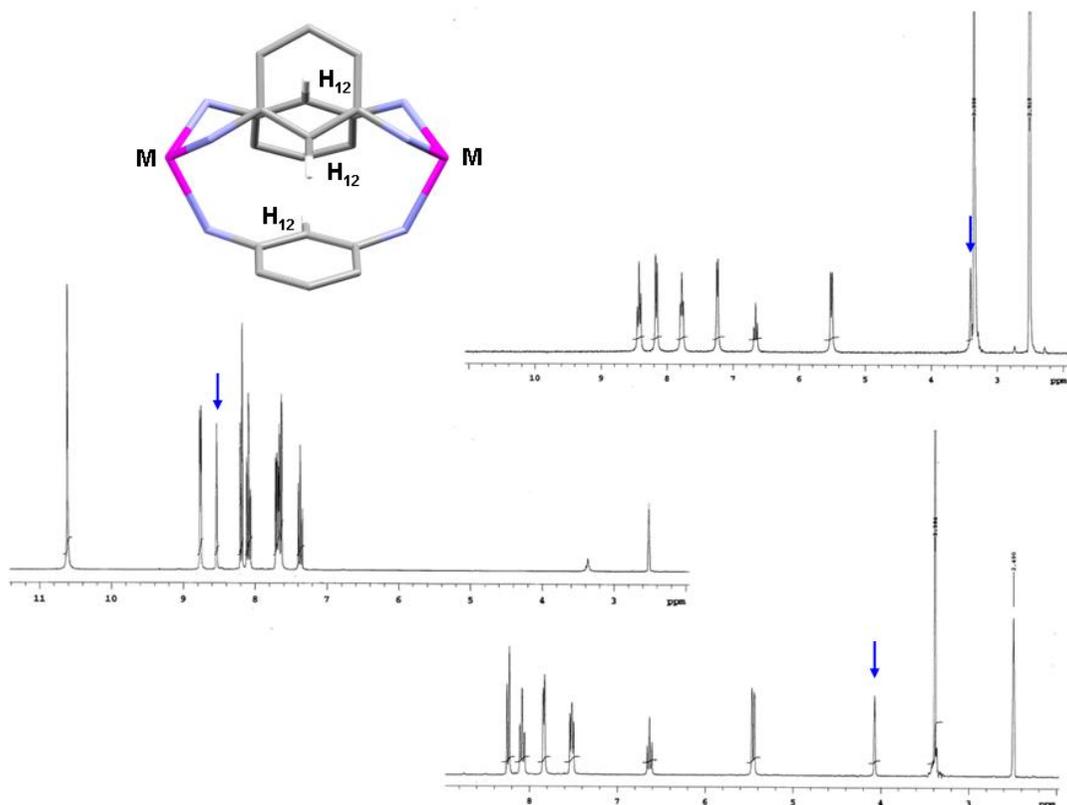


Figura 1.21: a) Esquema de las interacciones lado-cara; b) ¹H-RMN del ligando (izq), del complejo **3** (dcha arriba) y del complejo **4** (dcha abajo)

Por último decir, que existen interacciones por enlaces de hidrógeno entre los átomos de oxígeno pertenecientes al ligando *mbpb* y moléculas de agua de cristalización (distancias de enlace en el intervalo de 2.704-2.904 Å), así como entre las distintas moléculas de agua, formando una red tridimensional muy compleja debido al elevado número de moléculas de agua de cristalización (figura 1.22).

La estructura de **[Zn₂(Hmbpb)₃]NO₃·17H₂O (4)** es similar a la anterior y consiste en moléculas dinucleares catiónicas de tipo metalocriptando, en las que los dos átomos de Zn^{II} están unidos por tres ligandos puente *mbpb* bis-bidentado (monodesprotonados), 17

moléculas de agua de cristalización y un ión nitrato. No sabemos, por el momento, la razón por la cual los ligandos no se desprotonan completamente en estos compuestos. Probablemente, sea debido a que el metanol no es lo suficientemente polar para ello.

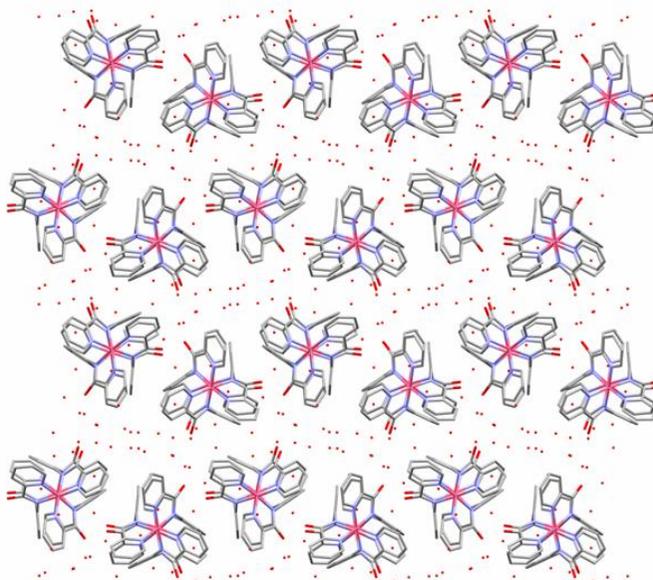


Figura 1.22: Interacciones de hidrógeno para el compuesto **3** (Los enlaces se han omitido por claridad)

A diferencia del compuesto de Co^{III}, esta molécula presenta un plano de simetría que contiene al ión nitrato y que pasa por la mitad de los anillos de benceno y es perpendicular al eje C₃ que une a los iones Zn^{II}. Por tanto, la molécula es un mesohelicato que tiene simetría C_{3h} y en la que, los iones Zn^{II} tienen quiralidades opuestas Δ y Λ.

En este caso el espectro de ¹H-RMN (figura 1.21) muestra que la señal del protón H₁₂, se encuentra también desplazada a campo alto (δ = 4.15 ppm) como consecuencia de las interacciones lado-cara entre los anillos de benceno de ligandos vecinos d tipo C-H...π.

A continuación se muestra la tabla 1.13 con las distancias y ángulos de enlace más significativos:

Distancias de enlace más significativas (Å)			
Zn-N9	2.118	Zn-N1	2.220
	2.117		2.221
Zn-Zn intra	6.799	Zn-Zn inter	9.022
Ángulos de enlace más significativos (°)			
N1-Zn-N9	76.12	N1-Zn-N9	76.16

Tabla 1.13: Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace más significativos para el compuesto **4**

El compuesto **[Ni₂(Hmbpb)₃]ClO₄·15H₂O (5)** es isoestructural al anterior y consiste en moléculas dinucleares catiónicas de tipo metalocriptando, en las que los dos átomos de Ni^{II} están unidos por tres ligandos puente *m**b**p**b* bis-bidentado (monodesprotonados), 15 moléculas de agua de cristalización y un ión perclorato. El mismo tipo estructural se ha obtenido también utilizando PF₆⁻ como contraión, siendo la fórmula del compuesto **[Ni₂(Hmbpb)₃]PF₆·21H₂O (6)**.

En la tabla 1.14 se recogen las distancias y ángulos de enlace más significativos de ambos compuestos.

Distancias de enlace más significativas (Å)				Distancias de enlace más significativas (Å)			
Ni-N9	2.086	Ni-N1	2.212	Ni-N9	2.080	Ni-N1	2.212
	2.087		2.213		2.079		2.213
Ni-Ni intra	6.934	Ni-Ni inter	8.919	Ni-Ni intra	6.932		8.939
Ángulos de enlace más significativos (°)				Ángulos de enlace más significativos (°)			
N1-Ni-N9	77.90	N1-Ni-N9	77.94	N1-Ni-N9	78.06	N1-Ni-N9	78.10

a)

b)

Tabla 1.14: a) Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace del compuesto **5**. b) Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace del compuesto **6**

1.4.4.2 Propiedades magnéticas y estudios teóricos de los complejos **5** y **6**

La discusión de las propiedades magnéticas de los compuestos **5** y **6** se ha llevado a cabo de forma conjunta, pues son isoestructurales y poseen propiedades magnéticas prácticamente idénticas, ya que realmente se trata del mismo compuesto con diferente contraión. En estos compuestos, la dependencia con la temperatura de χ_{MT}

(donde χ_M es la susceptibilidad por unidad Ni₂) en el intervalo de temperatura 2-300 K se recoge en la figura 1.23.

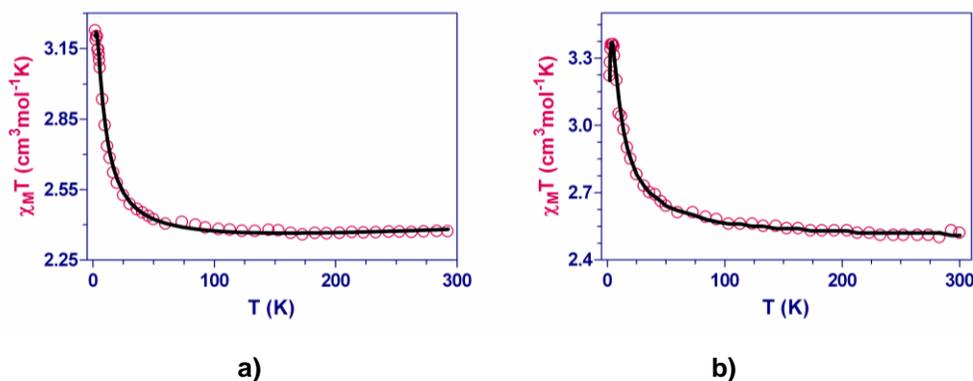


Figura 1.23: Variación de $\chi_M T$ vs T para **5** (1.23a) y **6** (1.23b)

El valor de $\chi_M T$ a temperatura ambiente, $2.30 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ para el compuesto **5** y $2.51 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ para el compuesto **6**, son muy similares a los esperados para dos iones Ni^{II} de alto espín ($S = 1$) aislados magnéticamente con $g = 2.15$ ($2.31 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$). $\chi_M T$ aumenta de forma continua al disminuir la temperatura hasta alcanzar un valor máximo de $3.20 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ (**5**) y $3.37 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ (**6**) a 4 K, valores ligeramente inferiores al valor esperado para dos iones Ni^{II} acoplados ferromagnéticamente con un estado fundamental $S = 2$ y $g = 2.15$ ($3.63 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$). En el caso del compuesto **6**, por debajo de 4 K $\chi_M T$ disminuye hasta un valor de $3.20 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Esta disminución, que no se observa en **5**, es debida al desdoblamiento a campo cero (ZFS) del estado fundamental $S = 2$ y/o a las interacciones intermoleculares a través de enlaces de hidrógeno.

El desdoblamiento a campo cero de los compuestos **5** y **6** debería ser similar ya que la coordinación alrededor de los iones Ni^{II} es la misma, por lo que la diferencia a bajas temperaturas debería deberse a las interacciones intermoleculares.

Como se puede ver en la figura 1.24, en donde se representa la magnetización vs campo aplicado, el valor de la magnetización al mayor campo aplicado (50000 G) está de acuerdo con el valor de magnetización de saturación ($M_s = 4 N\beta$) esperado para dos iones Ni^{II} cuyos espines están acoplados ferromagnéticamente con un estado fundamental quintuplete ($S = 2$). Como era de esperar, los datos se ajustan perfectamente a la ecuación de Brillouin para un estado fundamental quintuplete con $g = 2.15$.

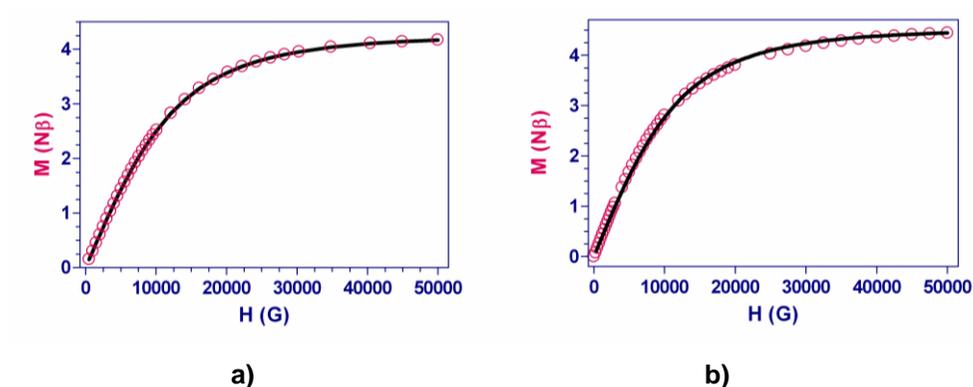


Figura 1.24: Curva de magnetización para los compuestos **5** (1.21a) y **6** (1.21b)

Los datos de susceptibilidad, de acuerdo con la estructura, se analizaron mediante el siguiente Hamiltoniano:

$$H = -JS_{Ni1}S_{Ni2} + D_{Ni}(S_{Ni1z}^2 + S_{Ni2z}^2) + g\beta H(S_{Ni1} + S_{Ni2})$$

donde D_{Ni} es la anisotropía local de los iones Ni^{II} . Además, se añadió un parámetro zJ' para tener en cuenta las interacciones intermoleculares mediante la aproximación del campo molecular.

En la tabla 1.15 se recogen los valores de los parámetros magnéticos obtenidos para ambos compuestos al ajustar los datos de susceptibilidad magnética mediante el programa MAGPACK:¹⁸

	(5)	(6)
J (cm^{-1})	+3.1	+3.6
g	2.12	2.23
$ D_{Ni} $	0.4	0.5
zJ' (cm^{-1})	-0.077	-0.032

Tabla 1.15: Valores obtenidos en el ajuste de los datos magnéticos para **5** y **6**

El valor de la constante de acoplamiento magnética obtenido se encuentra dentro del rango de valores encontrados para complejos dinucleares de níquel(II) que tienen ligandos con puentes *m*-fenileno.¹⁹ Hay que señalar que se obtienen los mismos ajustes

utilizando valores positivos y negativos de D y, en consecuencia, el signo de D no se puede determinar a partir de medidas de susceptibilidad de muestras policristalinas.

Al igual que para el compuesto **1**, se han llevado a cabo cálculos de tipo DFT para obtener el valor de la constante de acoplamiento y apoyar los datos experimentales. En estos compuestos, los ligandos puentes *mbpb* no se encuentran totalmente desprotonados, y por difracción de rayos X no es posible saber exactamente donde se encuentran esos protones remanentes. Para realizar los cálculos, se ha añadido un hidrógeno extra a cada átomo de nitrógeno perteneciente al grupo amida coordinado al mismo ión Ni^{II} , manteniéndose constantes el resto de los parámetros estructurales originales. Téngase en cuenta que en ningún caso se han incluido los posibles contraiones en los cálculos, dado que su influencia es mínima en los valores calculados para las constantes de acoplamiento al nivel de precisión de la propia DFT.²⁰ En este caso, el acoplamiento ferromagnético es debido al mecanismo de polarización de espín tal y como muestran los cálculos DFT en donde los carbonos aromáticos presentan alternancia en el signo de la densidad de espín (figura 1.25). El valor calculado para la constante de acoplamiento en **6** ($J = +3.7 \text{ cm}^{-1}$) es prácticamente el mismo que el valor experimental para este tipo de compuestos ($J = +3.1 \text{ cm}^{-1}$ (**5**) y $J = +3.6 \text{ cm}^{-1}$ (**6**)). En este caso, los valores experimentales y teóricos se encuentran más cercanos debido a que la presencia de tres ligandos puente provoca mayor rigidez en la esfera de coordinación de los iones metálicos, haciendo que la estructura se modifique poco al disminuir la temperatura.

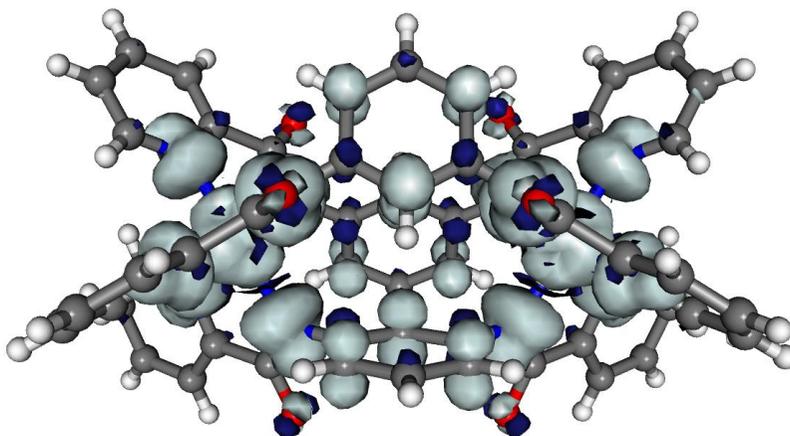


Figura 1.25: Deslocalización de la densidad de espín para los compuestos **5** y **6**.

1.4.4.3 Propiedades luminiscentes del compuesto 4

El espectro de emisión del ligando H_2mbpb y del compuesto **4** en estado sólido se representa en la figura 1.26. En el caso del ligando, cuando se excita a 300 nm, presenta una banda de emisión a 450 nm. La posición de esta banda de emisión concuerda con otras encontradas previamente en compuestos que contienen grupos pirimidilcarboxamida.²¹ El compuesto **4**, a una longitud de onda muy similar, presenta una banda de emisión perteneciente a la propia fluorescencia del ligando, cuya intensidad se ve disminuida en un 80% con respecto a la del ligando libre. En contra de lo que se observa, se debería esperar un incremento en la intensidad de emisión debido a la rigidez que adquieren los ligandos después de coordinarse al ión metálico. Hasta este momento, no hemos encontrado explicación razonable alguna para este hecho experimental.

En general, la longitud de onda de la banda de emisión viene determinada por la diferencia de energía que existe entre los orbitales moleculares π y π^* del ligando libre y ésta, a su vez, depende directamente de la coordinación del metal. En el compuesto **4**, debido a que los anillos de piridina y benceno son casi perpendiculares (menor conjugación), la banda de emisión debería salir a una menor longitud de onda, ya que se produce un aumento en la diferencia de energía entre los orbitales. Sin embargo, este efecto puede verse contrarrestado por la desprotonación del ligando, al producir una banda de emisión con una longitud de onda mayor, provocando, finalmente, que la banda de emisión salga prácticamente a la misma longitud de onda que en el ligando libre.

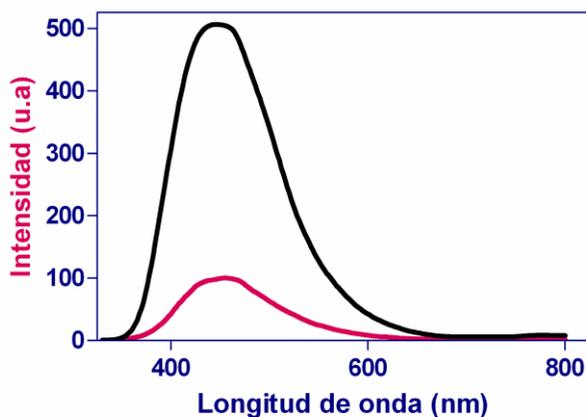


Figura 1.26: Espectro de luminiscencia en estado sólido del ligando H_2mbpb (negro) y del compuesto **4** (rojo)

1.4.4.4 Interacción con el ADN de los compuestos **4** y **5**

Recientemente, se ha demostrado que ciertos heliátos dinucleares catiónicos, relativamente simples, se unen fuertemente al ADN produciendo efectos sobre el mismo.² En vista de ello, hemos estudiado la interacción de los compuestos catiónicos **4** y **5** con el ADN mediante microscopía de fuerza atómica (AFM). Los experimentos se han repetido utilizando diferentes muestras donde se ha mantenido constante la temperatura y la estequiometría de la pareja complejo-ADN, obteniéndose siempre los mismos resultados (figura 1.27). En todos los casos, los compuestos **4** y **5** modifican la morfología del ADN pBR322, produciendo estructuras superenrolladas y pliegues (*Kinks*) como consecuencia de los enlaces de hidrógeno que se forman entre los átomos de oxígeno de los ligandos pertenecientes al complejo y los átomos de hidrógeno del ADN.²²

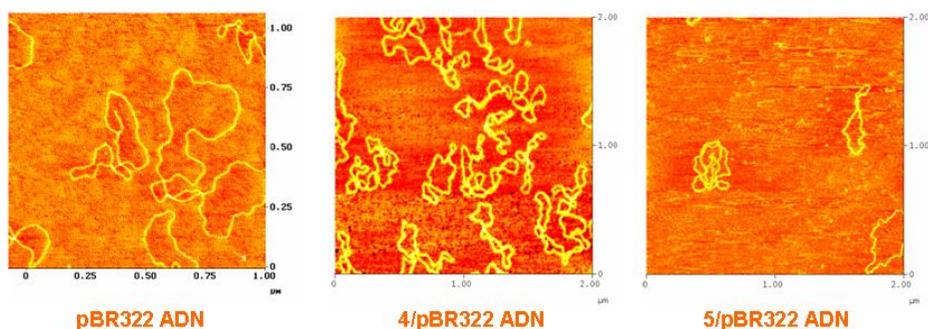


Figura 1.28: Imágenes de AFM. a) ADN libre, b) DNA incubado con el compuesto **4** y c) ADN incubado con el compuesto **5**

Como se puede observar, hay una clara diferencia en la interacción de ambos compuestos con el ADN, ya que como muestra la imagen de AFM de **4**, este compuesto permite la unión de un mayor número de formas sobre la superficie de la mica que el compuesto **5**. Como ambos compuestos son isoestructurales, a primera vista, este diferente comportamiento podría ser debido a la diferente naturaleza de los iones metálicos. Así, mientras **5** es una molécula paramagnética con una débil interacción ferromagnética entre los iones Ni^{II}, el compuesto **4** es diamagnético.

No obstante, no se puede descartar que otros factores tales como la diferente fuerza del enlace metal-ligando, la estabilidad termodinámica relativa de los complejos o

su diferente reactividad, puedan afectar a su interacción con el ADN. Por ello, son necesarios más estudios sobre otros complejos de tipo mesohelicatos para aclarar el origen de tales diferencias.

1.4.5 Complejo $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}_2(\text{mbpb})_3]\text{THF}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (7)

Al igual que en el caso de **1**, se pensó en hacer reaccionar los complejos dinucleares de níquel, que presentaban acoplamiento ferromagnético, con otros iones metálicos o complejos para obtener estructuras más complejas. El primer problema que se presentó es que dichos complejos eran catiónicos (debido a que los ligandos están monodesprotonados) y no era factible hacerlos reaccionar con iones metálicos también catiónicos. Por ello, se tenía que buscar la forma de que los ligandos se desprotonaran completamente. Finalmente, y tras muchos intentos, el uso de agua como disolvente, permitió la obtención *“in situ”* de una disolución del complejo dinuclear de níquel(II) con los ligandos totalmente desprotonados, $[\text{Ni}_2(\text{mbpb})_3]^{2-}$.

Este complejo aniónico se ha utilizado como “ligando” frente a sales metálicas y complejos. Así, la reacción de $[\text{Ni}_2(\text{mbpb})_3]^{2-}$ con $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dio lugar al complejo **7**.

1.4.5.1 Estructura cristalina del compuesto **7**

La estructura del compuesto **7**, consiste en aniones de tipo metalocriptando $[\text{Ni}_2(\text{mbpb})_3]^{2-}$ con pseudosimetría C_{3h} , cationes octaédricos distorsionados centrosimétricos $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (figura 1.28) y moléculas de THF y de agua de cristalización, que no se han incluido en la figura. En la tabla 1.16 se muestran los parámetros cristalinos, así como las distancias y ángulos más relevantes del complejo.

La unidad dimérica es similar a la de los compuestos **5** y **6** en donde los átomos de Ni^{II} presentan un entorno octaédrico distorsionado formado por tres átomos de nitrógeno del grupo amida y tres átomos de nitrógeno de los anillos de piridina. Los átomos de Co^{II} presentan también una geometría octaédrica distorsionada. Hay que señalar que no hay diferencias estructurales significativas entre las unidades dinucleares Ni_2 de este compuesto, que contiene ligandos completamente desprotonados, y las de los compuestos **5** y **6**, que contienen ligandos semidesprotonados.

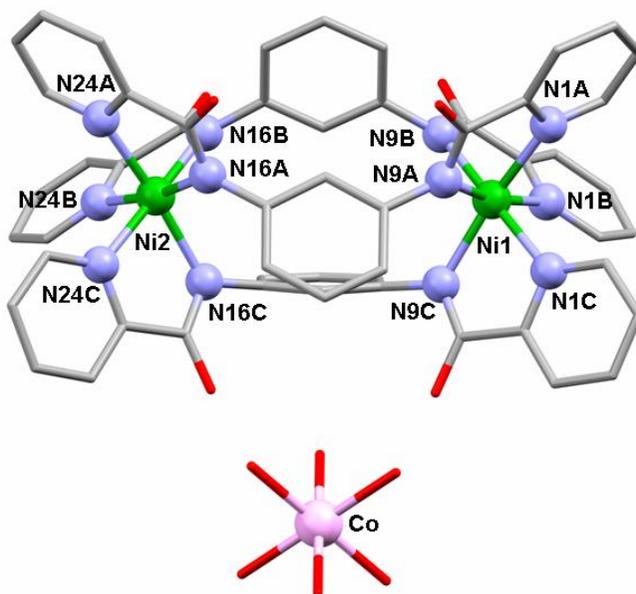


Figura 1.28: Estructura del compuesto 7 (C en gris, N en azul, O en rojo, Ni en verde, Co en morado)

[Co(H₂O)₆][Ni₂(mbpb)₃]THF·10H₂O		Distancias de enlace más significativas (Å)			
Formula	C ₅₄ H ₃₆ N ₁₂ O ₂₅ Ni ₂ Co	Ni1-N1A	2.104	Ni2-N24A	2.097
M _r (g/mol ⁻¹)	1371	Ni1-N1B	2.097	Ni2-N24B	2.111
Sistema cristalino	monoclínico	Ni1-N1C	2.117	Ni2-N24C	2.091
Grupo espacial	P2(1)/n	Ni1-N9A	2.091	Ni2-N16A	2.097
a [Å]	15.347	Ni1-N9B	2.102	Ni2-N16B	2.082
b [Å]	22.288	Ni1-N9C	2.082	Ni2-N16C	2.078
c [Å]	18.484	Ni1-Ni2 intra	6.924	Ni-Ni inter	15.683
β [°]	90.15	Ángulos de enlace más significativos (°)			
V [Å ³]	6322	N1A-Ni1-N9A	78.05		
Z	4	N1B-Ni1-N9B	78.01		
ρ _{calcd} [g/cm ³]	1.440	N1C-Ni1-N9C	78.26		
μ (mm ⁻¹)	0.614	N24A-Ni2-N16A	78.74		
R1a [I>2σ (I)]	0.070	N24B-Ni2-N16B	78.44		
wR2b [I>2σ (I)]	0.165	N-24C-Ni2-N16C	78.61		

a)

b)

Tabla 1.16: a) Parámetros cristalinos para 7; b) Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace más significativos de 7

Los átomos de oxígeno de los ligandos pertenecientes a la unidad dimérica y las moléculas de agua coordinadas al ión Co^{II} y de cristalización se ven envueltos en una importante red de enlaces de hidrógeno (figura 1.29).

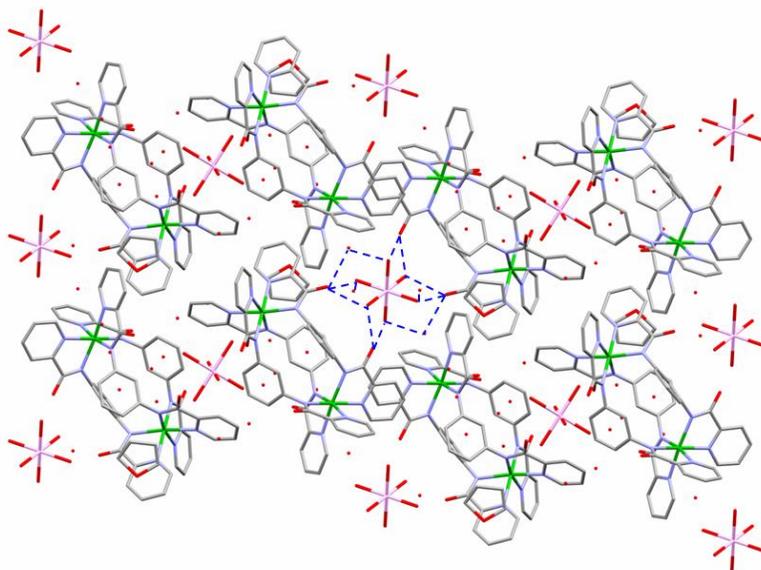


Figura 1.29: Enlaces de hidrógeno en el compuesto **7**

Probablemente, la existencia de estos enlaces de hidrógeno entre las moléculas de agua y los átomos de oxígeno del grupo amidato, con distancias dador-aceptor en el intervalo 2.669-2.744 Å, favorecen la formación de la sal bimetalica en vez del complejo donde el átomo de oxígeno del grupo amida haga de puente.

1.4.5.2 Propiedades magnéticas del compuesto **7**

Las propiedades magnéticas de este compuesto en la forma $\chi_{\text{M}}T$ en función de la temperatura (χ_{M} es la susceptibilidad magnética por unidad Ni_2Co) se muestran en la figura 1.30.

El valor de $\chi_{\text{M}}T$ a temperatura ambiente, $5.57 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, es mayor que el esperado para dos iones Ni^{II} aislados con $S = 1$ y un ión cobalto con $S = 3/2$ ($3.875 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$), poniendo de manifiesto el efecto del acoplamiento espín-órbita típico de iones Co^{II} octaédricos con un término fundamental $^4\text{T}_{1\text{g}}$. Sin embargo, el valor de $\chi_{\text{M}}T$ es similar

a la suma de valores experimentales para complejos dinucleares de níquel(II) y complejos mononucleares de cobalto(II).

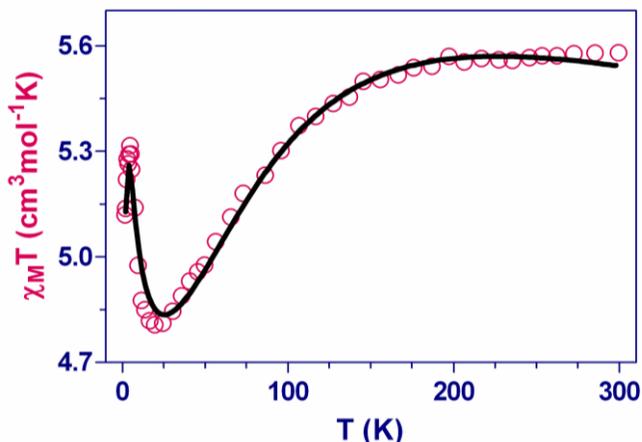


Figura 1.30: Dependencia del valor $\chi_M T$ vs T para el compuesto 7

Como se puede observar en la figura 1.30, a medida que disminuye la temperatura, $\chi_M T$ disminuye continuamente hasta alcanzar un mínimo de $4.80 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ a 20 K, comportamiento que se atribuye a las despoblación de los subniveles excitados producidos por el acoplamiento espín-órbita de los iones Co^{II} . Por debajo de 20 K, $\chi_M T$ aumenta hasta alcanzar un máximo de $5.31 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$. Esto pone de manifiesto la existencia de un acoplamiento ferromagnético entre los iones Ni^{II} , que tiene lugar a través del mecanismo de polarización de espín. La disminución rápida de $\chi_M T$ por debajo de 4 K puede ser debido al desdoblamiento a campo cero del estado fundamental $S = 2$ de la unidad dimérica Ni_2 y/o a las interacciones intermoleculares.

Teniendo en cuenta lo anterior, los datos magnéticos han sido ajustados a una expresión analítica que consiste en la suma de la ecuación para un complejo mononuclear octaédrico de cobalto(II)²³ más la ecuación de un complejo dinuclear de níquel(II). Para el complejo dinuclear de níquel(II) se ha usado la siguiente Hamiltoniano:

$$H = -JS_{\text{Ni1}}S_{\text{Ni2}} + g\beta H(S_{\text{Ni1}} + S_{\text{Ni2}})$$

En general, para un ión Co^{II} en una simetría octaédrica ideal, el término fundamental ${}^4\text{F}$ rompe su degeneración dando lugar a tres niveles de energía ${}^4\text{T}_{1g}$, ${}^4\text{T}_{2g}$ y ${}^4\text{A}_{2g}$, siendo ${}^4\text{T}_{1g}$ el término fundamental. A su vez, el acoplamiento espín-órbita de primer orden rompe la degeneración del término ${}^4\text{T}_{1g}$ en un sextuplete, un cuadruplete y un doblete de Kramers (figura 1.31). Además, puede ocurrir que los niveles ${}^4\text{T}_1$ de los términos ${}^4\text{F}$ y ${}^4\text{P}$ interaccionen entre ellos por tener la misma simetría. Esta interacción produce una pequeña mezcla entre ellos dando lugar a una reducción orbital del triplete fundamental. Teniendo en cuenta todos estos factores el Hamiltoniano que se ha utilizado es el siguiente:

$$\hat{H}_{SO} = -A\lambda\hat{L}\hat{S}$$

donde A es un parámetro que nos mide la fuerza del campo de los ligandos y por tanto la mezcla de tripletes con la consiguiente reducción orbital y λ es el parámetro de acoplamiento espín-órbita.

La ecuación resultante es la que se muestra a continuación:

$$\chi = \frac{N\beta^2 g^2}{K(T-\theta)} \frac{2e^{J/KT} + 10e^{3J/KT}}{1 + 3e^{J/KT} + 5e^{3J/KT}} + \frac{\frac{7\lambda}{5KT}(3-A)^2 + \frac{12}{25A}(2+A)^2 + \left[\frac{-2\lambda}{45KT}(11-2A)^2 + \frac{176}{675A}(2+A)^2 \right] e^{-5A\lambda/2KT}}{\frac{8\lambda}{3KT}(3 + 2e^{-5A\lambda/2KT}) + e^{-4A\lambda/KT}} + \left[\frac{\lambda}{9KT}(5+A)^2 - \frac{20}{27A}(2+A)^2 \right] e^{-4A\lambda/KT}$$

Se ha incluido un parámetro θ , que es un parámetro que tiene en cuenta de forma fenomenológica el desdoblamiento a campo cero (ZFS) y las interacciones intermoleculares.

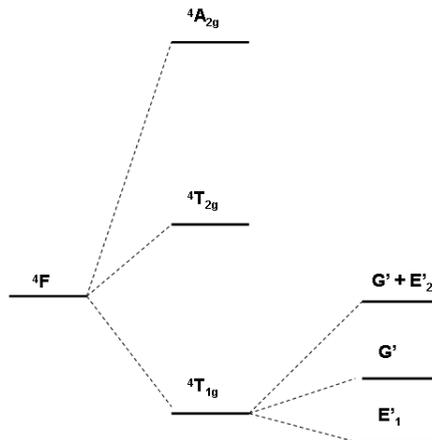


Figura 1.31: Desdoblamiento del término ${}^4\text{T}_{1g}$ debido al acoplamiento espín-órbita

Del mejor ajuste de los datos experimentales a la ecuación anterior se han obtenido los siguientes parámetros:

	J_{NiNi} (cm ⁻¹)	g_{Ni}	θ (K)	λ	A
(7)	+3.6	2.33	-0.26	-156	1.02

Tabla 1.17: Datos magnéticos para el compuesto 7

El valor de la constante de acoplamiento para 7 es similar al obtenido en 5 y 6, mientras que los valores de A y λ son cercanos a los obtenidos para otros complejos octaédricos distorsionados de cobalto(II). En vista del valor de J para 7, parece que la existencia de ligandos desprotonados o semidesprotonados en los complejos dinucleares de níquel(II) no tiene una influencia significativa sobre las propiedades magnéticas.

1.4.6 Complejo $[\{Ag_2(H_2O)[Ni_2(mbpb)_3]\} \cdot 11H_2O]_n$ (8)

La reacción de una disolución del complejo $[Ni_2(mbpb)_3]^{2-}$ (generada *in situ* a partir de H_2mbpb y $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) con $AgNO_3$ da lugar a un compuesto unidimensional $\{Ag_2(H_2O)[Ni_2(mbpb)_3]\} \cdot 11H_2O$ con puentes O-amidato entre los dímeros de níquel(II) y los iones Ag^I .

1.4.6.1 Estructura cristalina del compuesto 8

La estructura de este compuesto consiste en cadenas unidimensionales $\{Ag_2(H_2O)[Ni_2(mbpb)_3]\}$ (figura 1.32) extendidas a lo largo del eje a y once moléculas de agua de cristalización, las cuales forman en una extensa red de enlaces de hidrógeno. En la tabla 1.18 se muestran los parámetros cristalográficos y las distancias de enlace más importantes.

Las cadenas están formadas por unidades dinucleares distorsionadas aniónicas $[Ni_2(mbpb)_3]^{2-}$ y cationes Ag^I unidos a través de los átomos de oxígeno de los grupos amidato del ligando puente e interacciones $Ag-\pi_{\text{benzeno}}$ (figura 1.33). Los dos átomos de oxígeno de uno de los ligandos de la unidad dimérica de níquel(II) están coordinados al átomo $Ag1$, mientras que el átomo de oxígeno similar perteneciente al segundo ligando

esta coordinado al átomo Ag2. Los dos átomos de oxígeno del tercer ligando no están coordinados, pero se ven envueltos en enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua de cristalización.

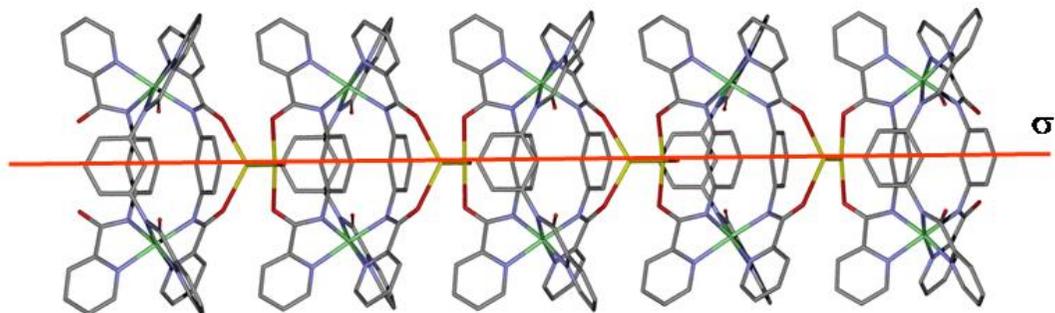


Figura 1.32: Estructura del compuesto **8** vista a lo largo del *c* (C en gris, N en azul, O en rojo, Ni en verde, Ag en amarillo)

{Ag₂(H₂O)[Ni₂(mbpb)₃]-11H₂O	
Formula	C ₅₄ H ₃₆ N ₁₂ O ₁₈ Ni ₂ Ag ₂
M _r (g/mol ⁻¹)	1474
Sistema cristalino	ortorrómbico
Grupo espacial	Pnma
a [Å]	18.279
b [Å]	20.892
c [Å]	14.844
α, β, γ [°]	90
V [Å ³]	5669
Z	4
ρ _{calcd} [g/cm ³]	1.727
μ (mm ⁻¹)	1.420
R1a [I>2σ (I)]	0.036
wR2b [I>2σ (I)]	0.076

a)

Distancias de enlace más significativas (Å)	
Ni-N9A	2.074
Ni-N9B	2.104
Ni-9C	2.125
Ni-N1A	2.127
Ni-N1B	2.086
Ni-N1C	2.097
Ag1-O8C	2.547
Ag2-O8A	2.377
Ag2-O1W	2.399
Ni-Ag1	5.704-5.954
Ni-Ag2	5.637-6.739
Ni-Ni intra	6.957
Ag1-Ag2 intra	3.046

b)

Tabla 1.18: **a)** Parámetros cristalinos de **8**; **b)** Distancias de enlace (Å) más relevantes de **8**

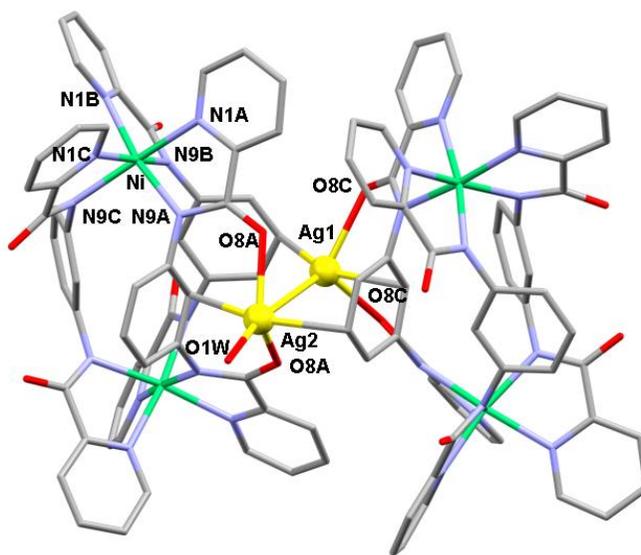


Figura 1.33: Perspectiva de la coordinación de los iones Ag^I

El átomo Ag_1 presenta un entorno de coordinación 4 + 1. Dos de estos enlaces están formados por dos átomos de oxígeno del grupo amida de un mismo ligando con una distancia de enlace de 2.547 Å, otros dos están formados por dos átomos de carbono de los anillos de benceno, uno perteneciente al mismo ligando que los átomos de oxígeno unidos al Ag_1 y otro perteneciente a una unidad dimérica vecina con unas distancias de enlace de 2.532 y 2.593 Å. El quinto enlace lo forma con el ión Ag_2 con una distancia de 3.046 Å, lo que indica la existencia de una interacción argentofílica entre ambos iones Ag^I .²⁴ El átomo Ag_2 presenta una coordinación seis que está formada por dos átomos de oxígeno de un mismo ligando con una distancia de enlace de 2.377 Å, dos átomos de carbono de los anillos de benceno de unidades diméricas vecinas con distancias de enlace de 2.602 y 2.640 Å, al átomo Ag_1 y una molécula de agua en posición *trans* respecto a uno de los átomos de oxígeno de los grupos amidato con una distancia de enlace de 2.398 Å. Estas distancias $Ag-O$ son similares a otras encontradas en complejos que contienen este tipo de enlace.²⁵ Las interacciones $Ag-\pi_{\text{benceno}}$, son casi perpendiculares al plano del benceno y se encuentran en el extremo más bajo de las interacciones $Ag-\pi_{\text{benceno}}$ observadas experimentalmente (2.4-2.9 Å). La coordinación a los átomos de oxígeno del grupo amida y las interacciones $Ag-\pi_{\text{benceno}}$ dan lugar a la

distorsión de las unidades diméricas disminuyendo su simetría a C_s (el plano de simetría pasa por la mitad de los anillos de benceno y contiene a los iones Ag^I , ver figura 1.32).

Las cadenas se empaquetan dando lugar una estructura tridimensional con túneles centrosimétricos a lo largo del eje a , localizándose las moléculas de agua dentro de dichos túneles (figura 1.34). En dos de las cuatro cadenas que forman cada túnel, los átomos de oxígeno del grupo amida que no están coordinados y la molécula de agua coordinada al átomo de Ag_2 se ven envueltos en enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua de cristalización del interior del túnel (distancias de enlace dador-aceptor en el rango de 2.763-2.876 Å). A su vez, las moléculas de agua de cristalización forman enlaces de hidrógeno entre ellas con distancias de enlace dador-aceptor en el intervalo 2.765-2.844 Å. Como era de esperar, la estructura colapsa después de la eliminación de las moléculas de agua de cristalización en el rango de temperatura de 70-130 °C.

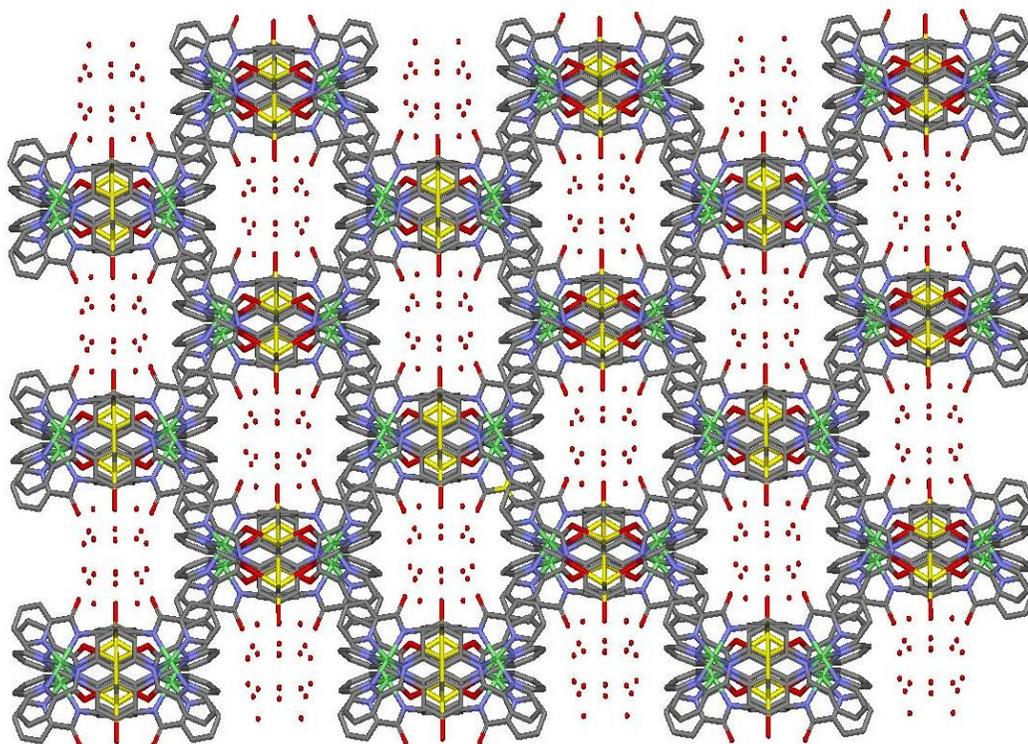


Figura 1.34: Estructura 3D del compuesto 8

1.4.6.2 Propiedades magnéticas del compuesto **8**

Las propiedades magnéticas del compuesto **8** en la forma $\chi_M T$ frente a T (χ_M es la susceptibilidad magnética por unidad dinuclear) se da en la figura 1.35a y la figura 1.35b muestra la representación gráfica de M frente a H (siendo M la magnetización molar por unidad Ni₂ y H el campo magnético aplicado).

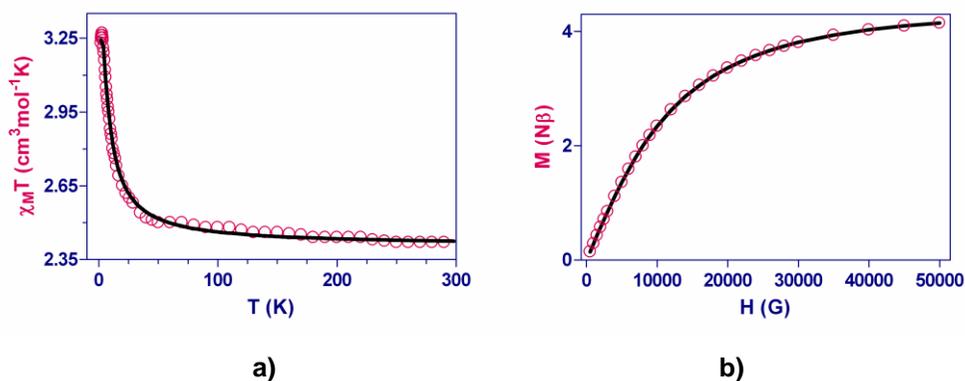


Figura 1.35: a) Dependencia de $\chi_M T$ vs T para **8**; b) Dependencia de M vs H para **8**

Como era de esperar, el comportamiento magnético de este compuesto es muy similar al de los compuestos **5** y **6**. En este caso, a temperatura ambiente, el valor de $\chi_M T$ es $2.42 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, valor que concuerda con el esperado para dos iones Ni^{II} aislados con $g = 2.17$ ($2.35 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$). Conforme disminuye la temperatura, $\chi_M T$ aumenta de forma continua hasta 35 K y bruscamente por debajo de esta temperatura hasta alcanzar un máximo de $3.27 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ a 3 K. Este comportamiento indica la existencia de una interacción ferromagnética entre los dos iones Ni^{II}. La pequeña disminución por debajo de esta temperatura indica leves interacciones intermoleculares y/o desdoblamiento a campo cero.

Los datos se han ajustado de acuerdo a la ecuación para un compuesto dinuclear de níquel(II) donde se tiene en cuenta tanto el desdoblamiento a campo cero como las interacciones intermoleculares. En la tabla 1.19 se muestran los valores obtenidos del mejor ajuste, los cuales son cercanos a los obtenidos para **5** y **6**.

	$J(\text{cm}^{-1})$	g	$ D_{Ni} $	zJ'
(8)	+2.9	2.17	0.42	-0.09

Tabla 1.19: Datos magnéticos del compuesto 8

La curva de la magnetización a 2 K (figura 1.35b) confirma el acoplamiento ferromagnético entre los iones Ni^{II} , ya que la función experimental se ajusta perfectamente a la función de Brillouin para un estado quintuplete con $g = 2.1$.

1.4.7 SISTEMAS UNIDIMENSIONALES Ni-Ni-Ln

Si se utiliza el complejo $[\text{Ni}_2(\text{mbpb})_3]^{2-}$ como “ligando” frente a iones Ln^{III} , que son muy oxofílicos, en principio, se podría producir la coordinación de los átomos de oxígeno de los grupos amidato a los iones Ln^{III} , generando, presumiblemente cadenas, en donde se deben alternar las unidades Ni_2 y los iones Ln^{III} . Dependiendo de si la interacción es ferro- o antiferromagnética, se obtendrán cadenas ferro- o ferrimagnéticas.

Estos compuestos podrían presentar comportamiento de cadena imán (SCM),²⁶ ya que, en principio, cumplirían los requisitos para que se observe este tipo de comportamiento; (i) alta anisotropía de tipo Ising de los centros magnéticos o unidades que forman las cadenas y (ii) interacciones intracadena significativas. Estos sistemas (SCM) son capaces de presentar relajación lenta de la magnetización y en consecuencia histéresis magnética y, por tanto, son materiales muy prometedores para la incorporación en equipos de almacenamiento de información y de procesamiento de datos. Hay que señalar que se han conseguido preparar algunos sistemas unidimensionales con parejas de iones 3d-4f y distintos ligandos puente que podrían comportarse como SCM,²⁷ pero son necesarios más ejemplos de este tipo de sistemas 3d-4f, para saber cuáles son los factores que gobiernan el comportamiento SCM y poder dirigir la síntesis hacia materiales con relajación lenta de la magnetización a temperaturas cada vez más altas. Los cationes Ln^{III} que se van a utilizar, Tb^{III} y Dy^{III} , presentan una gran anisotropía y, por tanto, cumplirían el primer requisito. El comportamiento SCM se vería favorecido por la anisotropía axial de los iones Ni^{II} , la cual es debida al desdoblamiento a campo cero. Finalmente, es de esperar que las interacciones intracadena sean lo suficientemente fuertes como para presentar comportamiento SCM. Además de los iones Tb^{III} y Dy^{III} se ha utilizado también Gd^{III} , pues aunque es de naturaleza isotrópica, y, precisamente por ello,

nos puede servir para conocer de forma inequívoca si la interacción Ni^{II}-Gd^{III} es antiferro- o ferromagnética, y, por extensión, la de las parejas Ni^{II}-Tb^{III} y Ni^{II}-Dy^{III}.

1.4.7.1 Complejo $\{[\text{Ni}_2(\text{mbpb})_3]\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_5\}(\text{NO}_3)\cdot 3\text{THF}\cdot 7\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**9**)

Al hacer reaccionar el compuesto dinuclear aniónico $[\text{Ni}_2(\text{mbpb})_3]^{2-}$ con nitratos de los iones lantánidos Tb^{III}, Dy^{III} y Gd^{III}, por difusión lenta a través de una capa de THF, se obtienen cadenas de tipo 3d-3d-4f donde los átomos de oxígeno de los grupos amidato de los ligandos hacen de puente entre los iones Ni^{II} y Ln^{III}.

1.4.7.1.1 Estructura cristalina del compuesto **9**

La estructura del compuesto **9** consiste en cadenas catiónicas unidimensionales $\{[\text{Ni}_2(\text{mbpb})_3]\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_5\}^+$ (figura 1.36) que se extienden a lo largo de la dirección [1 0 1], un anión nitrato y moléculas de THF y de agua de cristalización, que se han omitido por claridad, y que están involucradas en la formación de una extensa red de enlaces de hidrógeno. Sus parámetros cristalográficos, así como las distancias y ángulos de enlace más relevantes, se dan en la tabla 1.20.

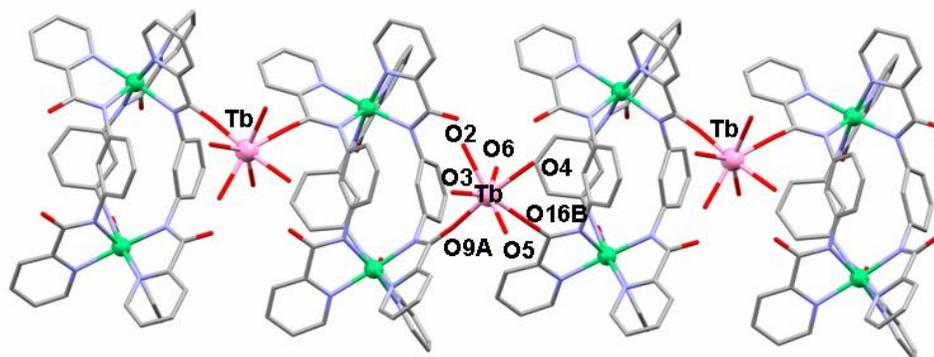


Figura 1.36: Vista de la estructura del compuesto **9** (C en gris, N en azul, O en rojo, Ni en verde, Tb en rosa)

En las cadenas, los iones Tb^{III} están conectados a través del complejo de níquel(II) que actúa como ligando puente bidentado. En este modo de coordinación, cada unidad dimérica está conectada a dos iones Tb^{III} a través de dos átomos de oxígeno de dos diferentes ligandos con distancias de 2.259 y 2.196 Å. Uno de estos átomos de oxígeno está localizado en la parte superior de la unidad dimérica y otro en la parte

inferior. Esto hace que los iones Tb^{III} adopten una disposición en zig-zag a lo largo de las cadenas con un ángulo Tb-Tb-Tb de 120° . La esfera de coordinación de los iones Tb^{III} se completa con cinco moléculas de agua generando un poliedro de coordinación TbO_7 con distancias Tb-O_{agua} que oscilan en el intervalo comprendido entre 2.337 y 2.389 Å. El grado de distorsión del poliedro de coordinación TbO_7 con respecto a poliedros ideales de siete vértices, se cuantificó mediante el programa SHAPE,^{10,11} como se ha indicado anteriormente.

{[Ni₂(mbpb)₃Tb(H₂O)₅](NO₃)₃·3THF·7H₂O}		Distancias de enlace más significativas (Å)	
Formula	C ₆₆ H ₃₆ N ₁₃ O ₂₄ Ni ₂ Tb	Tb-O16B	2.196
M _r (g/mol ⁻¹)	1671	Tb-O9A	2.259
Sistema cristalino	monoclínico	Tb-O2	2.389
Grupo espacial	P2(1)/n	TbO3	2.388
a [Å]	10.744	Tb-O4	2.382
b [Å]	35.592	Tb-O5	2.364
c [Å]	19.347	Tb-O6	2.337
β [°]	101.159	Ni-Ni intra	6.970
V [Å ³]	7258	Tb-Tb	10.257
Z	4	Ni-Tb	6.322
ρ _{calcd} [g/cm ³]	1.530		6.401
μ (mm ⁻¹)	1.563	Ángulos de enlace más significativos (°)	
R1a [$ I > 2\sigma(I) $]	0.080	Tb-Tb-Tb	120
wR2b [$ I > 2\sigma(I) $]	0.177		

a)

b)

Tabla 1.20: a) Parámetros cristalinos de **9**; b): Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace más significativos para **9**

Se han calculado las medidas de formas relativas a geometrías de bipirámide pentagonal (D_{5h}), prisma trigonal apuntado (C_{2v}) y octaedro apuntado (C_{3v}) obteniéndose los valores de 1.16, 2.78 y 4.23, respectivamente. Por tanto, el ión Tb^{III} presenta una esfera de coordinación próxima a la de una bipirámide pentagonal. En dicho entorno, los átomos de oxígeno del grupo amida ocupan una posición axial y una posición ecuatorial adoptando una disposición *cis*. Los ángulos O-Tb-O en el plano ecuatorial están comprendidos entre 69.89 y 76.75° , mientras que el ángulo axial O-Tb-O es de 173.08° . Finalmente, hay que señalar que los parámetros estructurales de las unidades distorsionadas Ni_2 no muestran diferencias significativas con las del compuesto **8**.

A nivel supramolecular, se forma un sistema 2D mediante enlaces de hidrógeno (figura 1.37) que involucran a las moléculas de agua coordinadas a los átomos de Tb^{III} de una cadena y los átomos de oxígeno de grupos amida no coordinados de cadenas vecinas (distancias dador-aceptor en el rango de 2.599-2.824 Å).

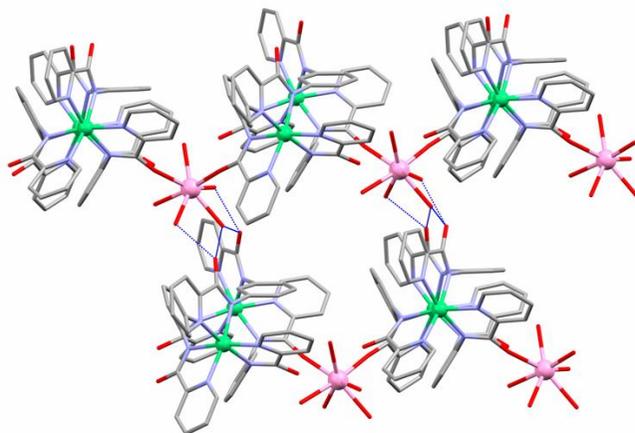


Figura 1.37: Enlaces de hidrógeno entre las cadenas

Además, las moléculas de agua de cristalización, las moléculas de THF y los iones nitrato, se ven envueltos en interacciones por enlaces de hidrógeno dando lugar a la formación de canales entre las cuales se colocan dichas moléculas (figura 1.38).

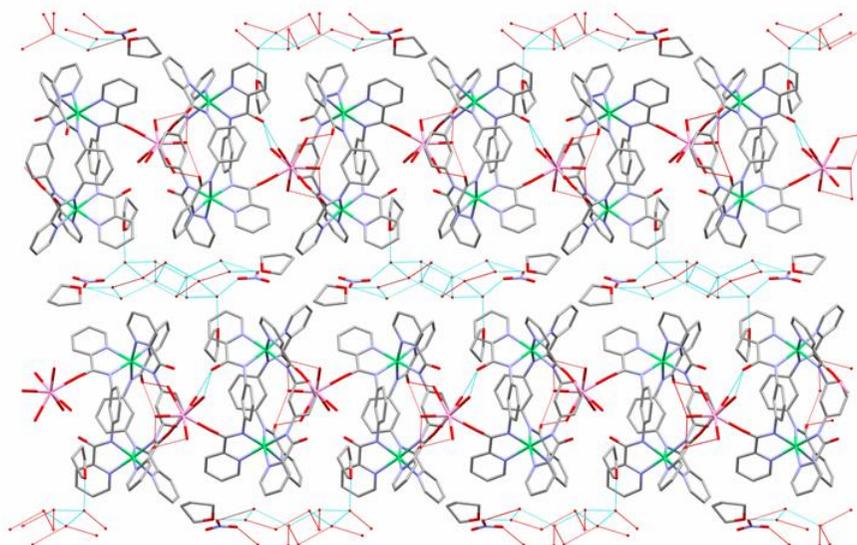


Figura 1.38: Vista del sistema 3D del compuesto 9

1.4.7.1.2 Propiedades magnéticas del compuesto 9

Las propiedades magnéticas de este compuesto en la forma $\chi_M T$ vs T (χ_M es la susceptibilidad magnética por unidad Ni_2Tb) se muestran en la figura 1.39.

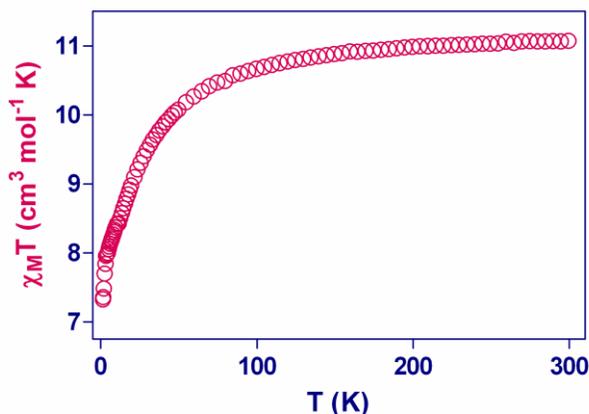


Figura 1.39: Dependencia de $\chi_M T$ con la temperatura para el compuesto 9

A temperatura ambiente, el valor de $\chi_M T$ ($11.1 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) es ligeramente inferior al esperado para dos iones Ni^{II} ($S=1$, $C=1 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) y un ión Tb^{III} en la aproximación del ión libre ($S=3$, $L=3$, 7F_6 $g=3/2$; $C=11.815 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) que es de $13.8 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$.²⁸ $\chi_M T$ disminuye continuamente al disminuir la temperatura, poco a poco hasta 50 K y después bruscamente hasta alcanzar el valor de $7.3 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ a 1.83 K.

El alejamiento de la ley de Curie y, por tanto, el comportamiento anisotrópico, probablemente es debido a la despoblación térmica de los subniveles Stark en el ión Tb^{III} .²⁹ Estos subniveles Stark se forman por el desdoblamiento del estado fundamental debido a las repulsiones interelectrónicas ($1/r_{ij}$), al acoplamiento espín-órbita (LS) y al campo de los ligandos (V_L), y se encuentran separados por una diferencia de energía de alrededor de 100 cm^{-1} (figura 1.40). El número y la diferencia de energía entre los subniveles Stark en los que se desdobra el nivel fundamental depende de la simetría del campo cristalino.²⁸ A temperatura ambiente todos los subniveles Stark del nivel fundamental se encuentran poblados estadísticamente y la aproximación del ión libre se cumple. Sin embargo, cuando disminuye la temperatura, la despoblación de los subniveles Stark da lugar a un comportamiento no Curie y a anisotropía. Debido a que las constantes de acoplamiento magnético en sistemas 3d-4f son pequeñas, es de esperar que la

disminución de $\chi_M T$ a baja temperatura en el compuesto **9** se deba a la despoblación de los niveles Stark y no a la interacción magnética Ni^{II}-Tb^{III}.

Este comportamiento oculta no sólo la interacción ferromagnética Ni-Ni dentro de la unidad dinuclear Ni₂, sino también la naturaleza de la interacción magnética entre Ni^{II} y Tb^{III} a través del grupo amidato puente. Los efectos locales del catión Tb^{III} debido a la despoblación de los subniveles Stark podría ser evaluado por comparación de las propiedades magnéticas de **9** con las del compuesto isoestructural Zn₂Tb. Sin embargo, todos los intentos de obtener este compuesto isoestructural resultaron infructuosos.

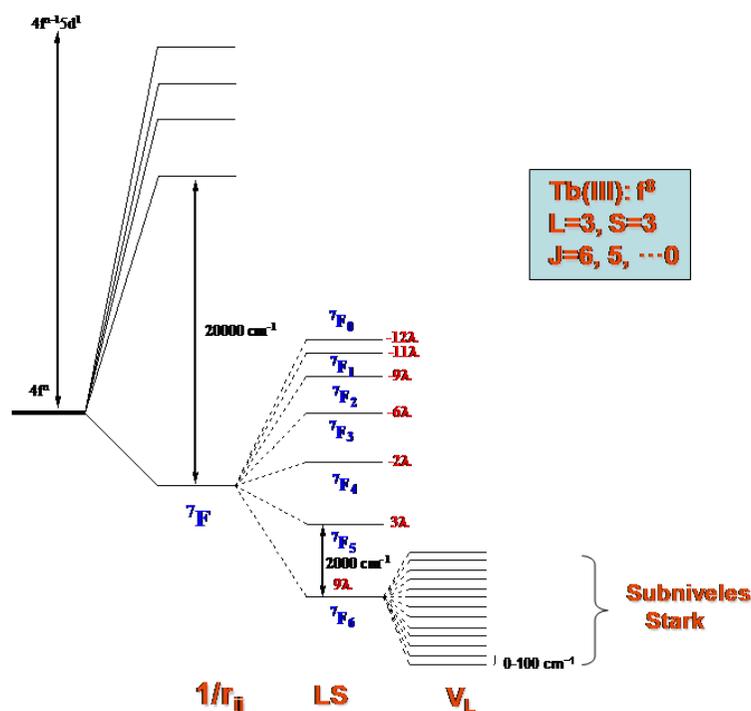


Figura 1.40: Formación de los subniveles Stark para el ión Tb^{III}

La dependencia de la magnetización con el campo por debajo de 8 K (figura 1.41a) muestra un incremento lento de la magnetización a campos bajos y luego un incremento lineal sin llegar a una saturación clara a 7 T. La magnetización a 1.8 K y 7 T es $7.32 N\beta$. La lenta saturación de la magnetización a campos altos sugiere la presencia de

una anisotropía magnética significativa y también, probablemente, de estados excitados de baja energía que están parcialmente poblados.

La presencia de estos estados excitados de baja energía parcialmente poblados está de acuerdo con las débiles interacciones magnéticas a lo largo de la cadena Ni₂Tb. Estos dos rasgos también se ponen de manifiesto en la representación de M vs H/T (Figura 1.41b), ya que las curvas no están superpuestas como debería ocurrir en sistemas isotrópicos. La existencia de una gran anisotropía magnética en **9** es la razón principal por la cual el valor de $\chi_M T$ a temperatura ambiente se aleje del esperado para la aproximación del ión libre.

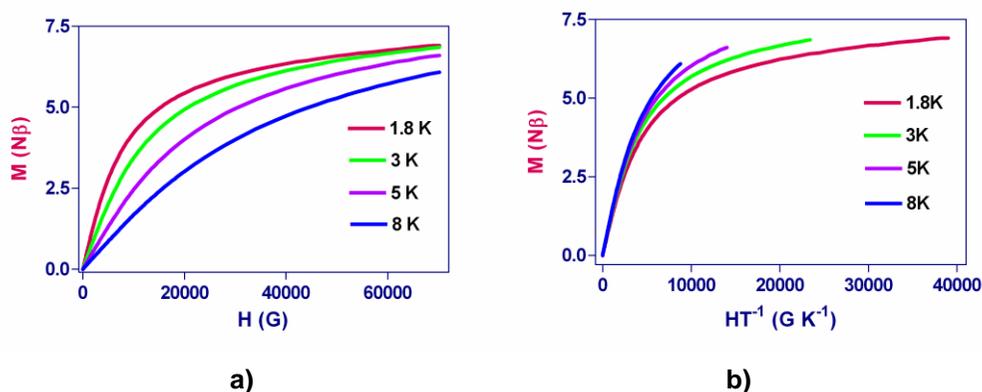


Figura 1.41: a) Dependencia de M vs H para **9**; b) Dependencia de M vs HT^{-1} para **9**

Las medidas de tipo *ac* (campo alterno) fuera de fase sobre **9** revelan que este compuesto no presenta relajación lenta de la magnetización y, por tanto, comportamiento SCM. Esto puede deberse a la existencia de una extensa red de enlaces de hidrógeno que hace que las cadenas no se encuentren bien aisladas, lo que no favorece el comportamiento de SCM, o bien a que la interacción a lo largo de la cadena es muy débil.

1.4.7.2 Complejos $[\{[Ni_2(mbpb)_3]Gd(H_2O)_6\}(CF_3SO_3) \cdot 7H_2O\}_n$ (**10**),

$[\{[Ni_2(mbpb)_3]Tb(H_2O)_6\}(CF_3SO_3) \cdot 7H_2O\}_n$ (**11**),

$[\{[Ni_2(mbpb)_3]Dy(H_2O)_6\}(CF_3SO_3) \cdot 7H_2O\}_n$ (**12**)

Con objeto de disminuir las interacciones intermoleculares, hemos utilizado Ln(CF₃SO₃)₃, ya que al ser el triflato un contraión más grande, en principio cabe esperar que las cadenas se encuentren más separadas entre ellas que en el caso de **9**.

1.4.7.2.1 Estructura cristalina de los compuestos **10**, **11** y **12**

Los complejos **10**, **11** y **12** son isoestructurales y consisten en cadenas catiónicas $\{[Ni_2(mbpb)_3Ln(H_2O)_6]^+\}$, un ión triflato y moléculas de agua de cristalización que no se han incluido en la figura 1.42 por simplicidad.

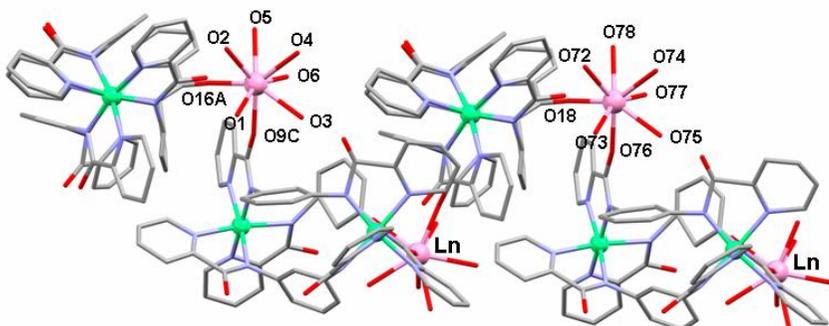


Figura 1.42: Representación de la estructura de los compuestos **11** y **12** (C en gris, N en azul, O en rojo, Ni en verde, Ln en rosa). Para el compuesto **10** solo se dispone del difractograma de rayos X en polvo el cual demuestra que es isoestructural con **11** y **12**

Para el compuesto **10** no se han podido obtener cristales de calidad adecuada para resolver la estructura por difracción de rayos X en monocristal. Sin embargo, medidas de rayos X en polvo muestran claramente que es isoestructural con **11** y **12**. El espectro de rayos X en polvo (figura 1.43) ha sido recogido en un difractómetro Bruker D8 Advance, tomando medidas de 2θ entre 5 y 95° con un tiempo de integración de 5 segundos y un incremento de 2θ de 0.02° .

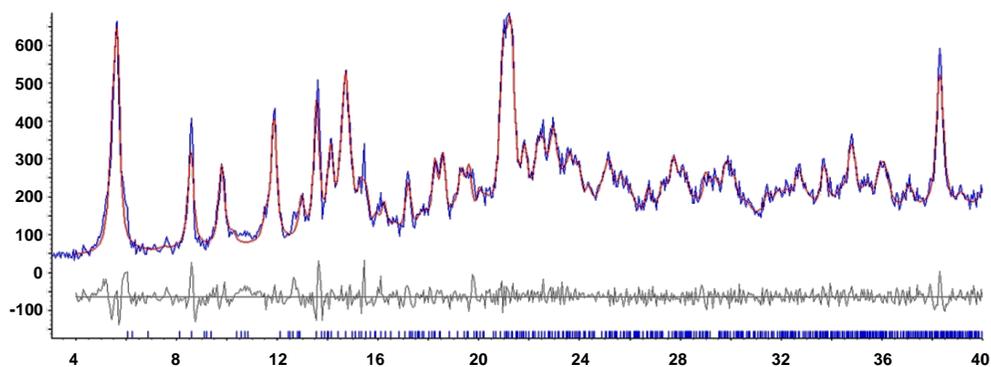


Figura 1.43: Diagrama de difracción de RX en polvo para el compuesto **10**. Difractograma experimental (azul), calculado (rojo) y su diferencia (gris)

Se realizó el indexado de los picos existentes entre 5 y 40° con el programa TREOR,³⁰ dando como resultado una celdilla perteneciente al sistema cristalino monoclinico con unos valores $a = 12.887 \text{ \AA}$, $b = 16.967 \text{ \AA}$, $c = 28.231 \text{ \AA}$, $\beta = 90.80^\circ$. Las ausencias sistemáticas indican como grupo espacial más probable el grupo $P2_1/c$. Posteriormente, y para corroborar los datos experimentales, se llevó a cabo un refinamiento de tipo *LeBail* con el programa TOPAS-R,³¹ observando la buena concordancia del espectro experimental y teórico. La celdilla unidad obtenida, así como la concordancia de los espectros (experimental y calculado) confirma de forma inequívoca que **10** es isoestructural con los compuestos **11** y **12**.

Los parámetros cristalinos de **11** y **12** se dan en la tabla 1.21.

	(11)	(12)
Formula	$C_{55}H_{36}N_{12}O_{21}Ni_2TbF_3S$	$C_{55}H_{36}N_{12}O_{21}Ni_2DyF_3S$
M_r (g/mol ⁻¹)	1566	1570
Sistema cristalino	Monoclinico	Monoclinico
Grupo espacial	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a [Å]	12.894	12.903
b [Å]	16.878	16.934
c [Å]	28.594	28.323
β [°]	90.860	90.288
V [Å ³]	6222	6189
Z	4	4
ρ_{calcd} [g/cm ³]	1.672	1.685
μ (mm ⁻¹)	7.336	8.216
R1a [$I > 2\sigma(I)$]	0.047	0.102
wR2b [$I > 2\sigma(I)$]	0.125	0.223

Tabla 1.21: Parámetros cristalinos para los compuestos **11** y **12**

Estas cadenas, en general, son similares a las del compuesto **9** donde los iones Ln^{III} están conectados a través del complejo de níquel(II), que actúa como ligando puente bidentado. Así, cada unidad dimérica se encuentra unida a dos iones Ln^{III} a través de dos átomos de oxígeno de dos ligandos diferentes, haciendo que los iones Ln^{III} adopten una disposición en zig-zag a lo largo de la cadena con un ángulo Ln-Ln-Ln de 101.6°.

La esfera de coordinación de los iones Ln^{III} se completa con moléculas de agua, dando lugar a una geometría dodecaédrica LnO₈. La medida de forma mediante el programa SHAPE¹⁰ relativa al dodecaedro es la más baja con un valor de 0.79.

Los grupos carbonilo no coordinados a los iones Ln^{III}, las moléculas de agua coordinadas a los iones lantánido, así como las moléculas de agua de cristalización y los aniones triflato, se ven involucrados en enlaces de hidrógeno, dando lugar a una estructura 3D (figura 1.44).

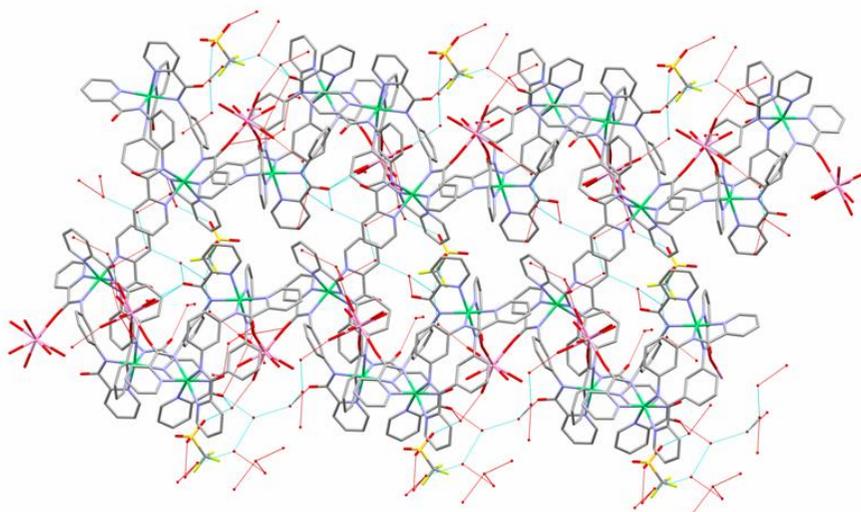


Figura 1.44: Estructura 3D de los compuestos **11** y **12**

A continuación en las tablas 1.22 y 1.23 se muestran las distancias de enlace más importantes para los compuestos **11** y **12** respectivamente.

Distancias de enlace más significativas (Å)			
Tb-O1	2.379	Tb-O16A	2.246
Tb-O4	2.403	Tb-O9C	2.331
Tb-O5	2.419	Ni-Ni intra	6.947
Tb-O2	2.435	Tb-Tb	10.845
Tb-O6	2.439	Ni-Tb	6.377
Tb-O3	2.452		6.499

Tabla 1.22: Distancias (Å) de enlace más significativos del compuesto **11**

Distancias de enlace más significativas (Å)			
Dy-O73	2.422	Dy-O18	2.209
Dy-O72	2.432	Dy-O76	2.301
Dy-O74	2.432	Ni-Ni intra	6.916
Dy-O78	2.442	Dy-Dy	10.888
Dy-O75	2.448	Ni-Dy	6.345
Dy-O77	2.474		6.499

Tabla 1.23: Distancias (Å) de enlace más importantes para el compuesto **12**

Aunque las cadenas son similares a las del compuesto **9**, el cambio de nitrato por triflato da lugar a importantes diferencias estructurales:

- La principal diferencia es la geometría de coordinación de los iones Ln^{III} que en el caso del compuesto **9** es de bipirámide pentagonal y en **11** y **12** es dodecaédrica, lo que provoca que las distancias Ln-O sean mayores al haber una mayor congestión estérica.
- Como consecuencia de que las distancias Ln-O sean mayores para los compuestos **11** y **12**, las distancias Tb-Tb y Tb-Ni también lo son. Solamente, la distancia Ni-Ni es más corta que en el compuesto **9**.
- Las líneas que conectan a los dos iones níquel dentro de las unidades diméricas (figura 1.45) son prácticamente paralelas en el caso del compuesto **9**, mientras que para los compuestos **11** y **12** las líneas están significativamente inclinadas.
- Las cadenas se propagan a lo largo de la dirección *b* con un ángulo Ln-Ln-Ln (101.6°) significativamente más pequeño que el observado para el compuesto **9** (120°).
- En los compuestos **11** y **12**, dos de las moléculas de agua coordinadas a los iones Ln^{III} no se ven envueltas en enlaces de hidrógeno con los átomos de oxígeno de unidades vecinas. En concreto, una interacciona con una molécula de agua de cristalización mientras que la otra interacciona con un átomo de oxígeno de la unidad a la que el ión lantánido está coordinado.

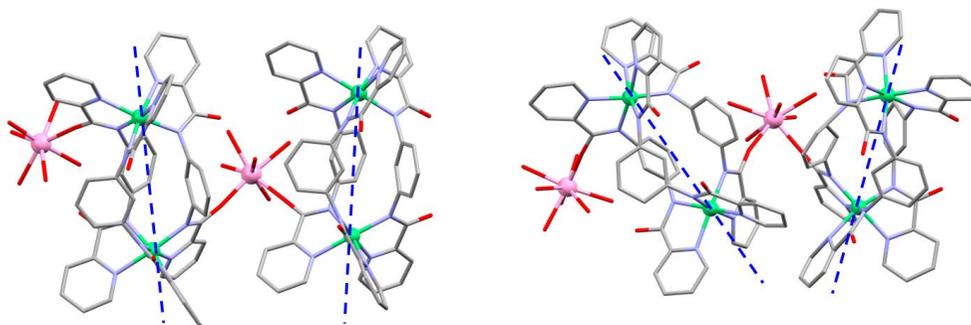


Figura 1.45: Vista de la distinta orientación presentada por los dímeros de níquel en las cadenas correspondientes a los compuestos **9** (izq) y **11-12** (drcha)

1.4.7.2.2 Propiedades magnéticas del compuesto **10**

En la figura 1.46a se muestra la dependencia de $\chi_M T$ vs T a un campo magnético de 1000 Oe. A temperatura ambiente, el valor de $\chi_M T$ de $10.3 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, es cercano al esperado ($9.875 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) para dos iones Ni^{II} y un ión Gd^{III} libres ($S_{\text{Gd}} = 7/2$, $S = 1$, $g_{\text{Gd}} = 2.0$, $g_{\text{Ni}} = 2.0$). Este valor se mantiene prácticamente constante hasta 50 K, temperatura a partir de la cual comienza a crecer hasta alcanzar un máximo de $14.5 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ a 2 K. Este comportamiento se debe a un acoplamiento ferromagnético entre los iones Ni^{II} y Gd^{III}, y viene confirmado por el valor positivo de la constante de Weiss ($\theta = 21.4 \text{ K}$).

En el caso de la magnetización (figura 1.46b), la curva teórica de Brillouin para dos iones Ni^{II} aislados con $g = 2.12$ y un ión Gd^{III} con $g = 2$ está por debajo de la curva experimental, confirmando así el acoplamiento ferromagnético existente entre los iones Ni^{II} y Gd^{III}.

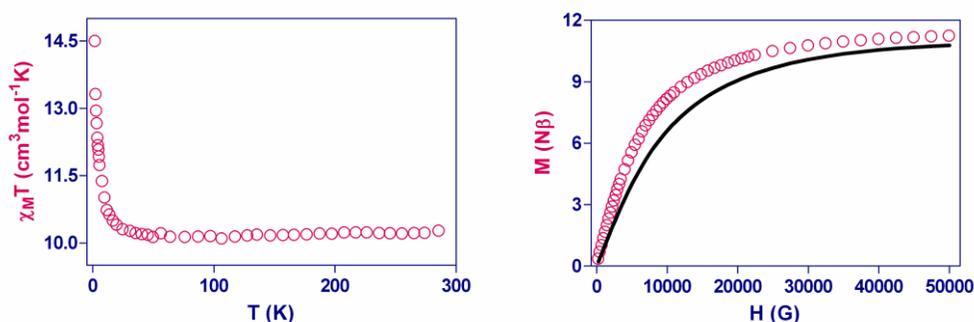


Figura 1.46: a) Dependencia de χ_M vs T de **10**. b) Dependencia de M vs H de **10**

1.4.7.2.3 Propiedades magnéticas del compuesto 11

En la figura 1.47a se muestra la dependencia del producto de $\chi_M T$ vs T para el compuesto **10** en el rango de temperatura 2-300 K.

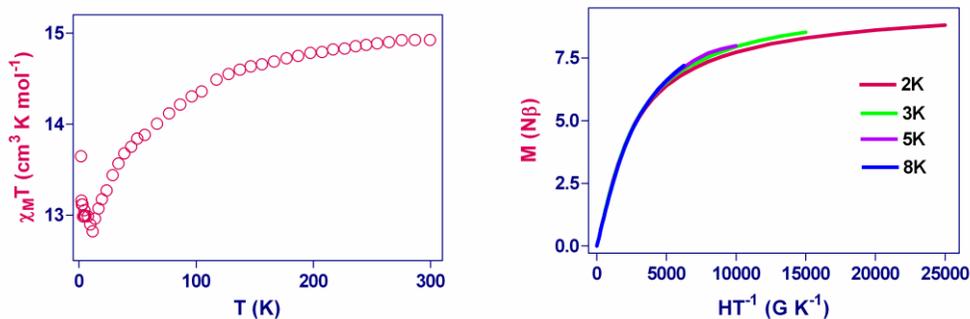


Figura 1.47: a) Dependencia del valor de $\chi_M T$ vs T para **11** a 1000 G. b) Dependencia de M vs H/T

El valor de $\chi_M T$ a 300 K ($14.9 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) está próximo al esperado para dos iones Ni^{II} con $g = 2$ y un ión Tb^{III} libres ($13.8 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$). Al disminuir la temperatura, $\chi_M T$ decrece continuamente hasta alcanzar un mínimo de $12.82 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ a 12 K y después muestra un incremento pequeño hasta alcanzar el valor de $13.64 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. En este caso, la disminución de $\chi_M T$ es menor que en el compuesto **9**, observándose a bajas temperaturas un aumento de $\chi_M T$ y, por tanto, un comportamiento “menos anisotrópico”. Esto puede deberse a los cambios en la esfera de coordinación del ión Tb^{III} .

En **9** es una bipirámide pentagonal con distancias Tb-O comprendidas en el rango 2.196-2.389 Å, y en **11**, donde la geometría es dodecaédrica (D_{2d}), estas distancias se mueven en el rango de 2.246-2.452 Å. Las distancias más largas dan lugar a una reducción de los efectos del campo de los ligandos y por tanto, a una menor diferencia de energía entre los subniveles Stark. Esto se confirma con el estudio de M vs H/T (figura 1.47b) donde las curvas no están superpuestas indicando la presencia de una anisotropía importante, pero menos significativa que en el caso del compuesto **9**, ya que las líneas están menos separadas.

El incremento de $\chi_M T$ a bajas temperaturas puede ser debida a: (i) una interacción ferromagnética entre los iones Ni^{II} de la unidad dinuclear $[\text{Ni}_2(\text{mbpb})_3]^{2-}$ (ii) una interacción antiferromagnética entre los iones Ni^{II} y Tb^{III} dando lugar a una cadena ferrimagnética (iii)

una interacción ferromagnética entre los iones Ni^{II} y Tb^{III}. Por lo tanto, la interacción magnética entre los iones Ni^{II} y Tb^{III} no puede ser deducida solamente por la curva $\chi_M T$ vs T.

Estudios previos muestran que en todos los casos de compuestos isoestructurales Ni-Ln (Ln^{III} = Tb, Dy y Gd), la interacción entre el ión Ni^{II} y los iones Ln^{III} es de la misma naturaleza (generalmente ferromagnética).³² Es más, esta es la misma conclusión a la que llega Mandalan *et al.* para cadenas Ni-Ln con puentes amidato,³³ que son similares a las que presenta **10**. Por lo tanto, podríamos asumir que en esta cadena la interacción que existe entre los iones Ni^{II} y Tb^{III} tiene un débil carácter ferromagnético.

1.4.7.2.4 Propiedades magnéticas del compuesto **12**

Las propiedades magnéticas del compuesto **12** en la forma $\chi_M T$ vs T se recogen en la figura 1.48a.

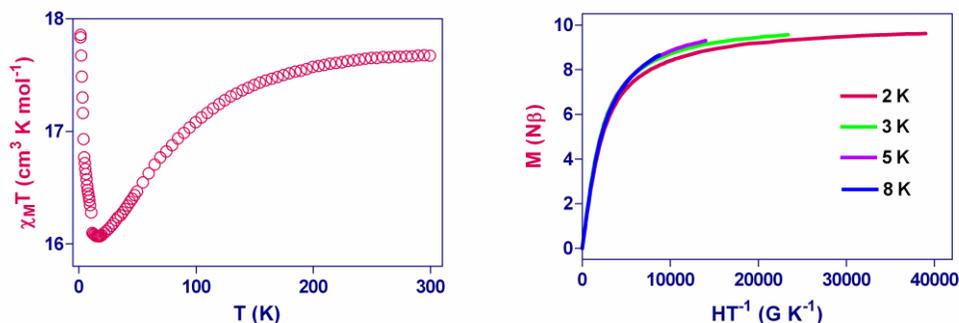


Figura 1.48: a) Dependencia de $\chi_M T$ vs T de **12**. b) Dependencia de M vs H/T para **12**

A temperatura ambiente, el valor de $\chi_M T$ (17.7 cm³ K mol⁻¹) es ligeramente superior al esperado (16.17 cm³ K mol⁻¹) para dos iones Ni^{II} ($S = 1$ $C = 1$ cm³ K mol⁻¹) y un ión Dy^{III} ($S = 5/2$, $L = 5$, ${}^6H_{15/2}$ $g = 4/3$: $C = 14.17$ cm³ K mol⁻¹). A medida que disminuye la temperatura, $\chi_M T$ decrece poco a poco hasta alcanzar un valor de 16 cm³ K mol⁻¹ a 17 K y después aumenta hasta alcanzar el valor de 17.9 cm³ K mol⁻¹ a 1.8 K. Asumiendo un comportamiento análogo al de **11**, la interacción ferromagnética entre los iones Ni^{II} y Dy^{III} debe ser ferromagnética.

La dependencia de M vs H/T (figura 1.48b) muestra la presencia de anisotropía, pero menor que para el compuesto **9**.

Los compuestos unidimensionales **11** y **12**, que presentan una significativa anisotropía, cumplen con los requisitos para presentar relajación lenta de la magnetización y por tanto para comportarse como cadenas imán. Desafortunadamente el estudio en campo alterno no muestra señal fuera de fase a 2 K. Esto puede ser debido a que existe una débil interacción magnética a lo largo de la cadena que no permite el establecimiento de una gran distancia de correlación en la misma por encima de 1.8 K. El hecho de que las cadenas no estén bien aisladas tampoco favorece el comportamiento SCM.

1.5 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS CON EL LIGANDO H_2bpcb

Con este ligando se va a seguir la misma estrategia que para el ligando H_2mbpb . El hecho de que este ligando tenga, además de los grupos carbonilo, los átomos de nitrógeno de los anillos de pirimidina libres para coordinarse a otros iones y/o complejos metálicos puede dar lugar a estructuras de mayor dimensionalidad y nuclearidad que las obtenidas con el ligando H_2mbpb y que presenten interesantes propiedades magnéticas (figura 1.49).

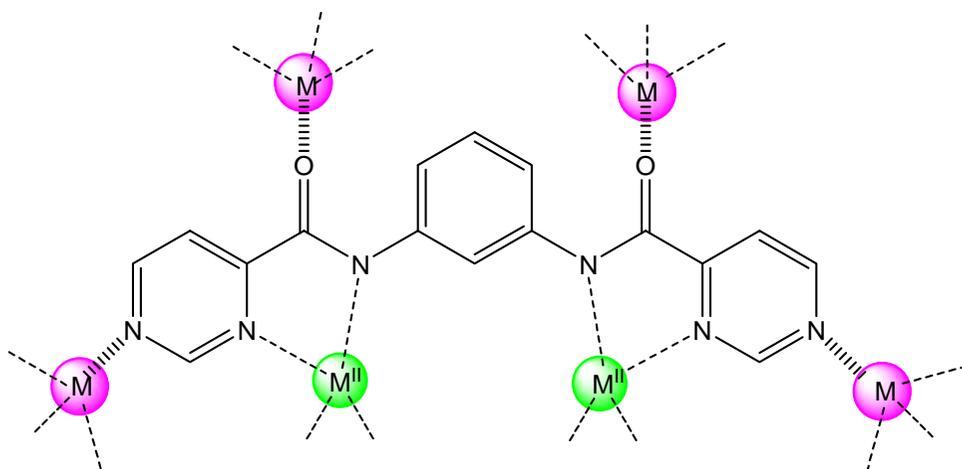


Figura 1.49: Esquema representativo del ligando H_2bpcb así como de las vías de coordinación posibles para formar complejos de coordinación polinucleares

1.5.1 Complejo $Na_2[Ni_2(bpcb)_3] \cdot 10H_2O$ (13)

Se ha llevado a cabo la síntesis de un complejo dinuclear de níquel(II) de tipo helicato, haciendo reaccionar el ligando H_2bpcb en medio básico con $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Este complejo tiene tres ligandos puente $bpcb$ unidos a los centros metálicos que tienden a adoptar una geometría de coordinación octaédrica.

1.5.1.1 Estructura cristalina del compuesto 13

La estructura del compuesto $\text{Na}_2[\text{Ni}_2(\text{bpcb})_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ se muestra en la figura 1.50. Los parámetros cristalinos y las distancias y ángulos de enlace más importantes de la misma se recogen en la tabla 1.24.

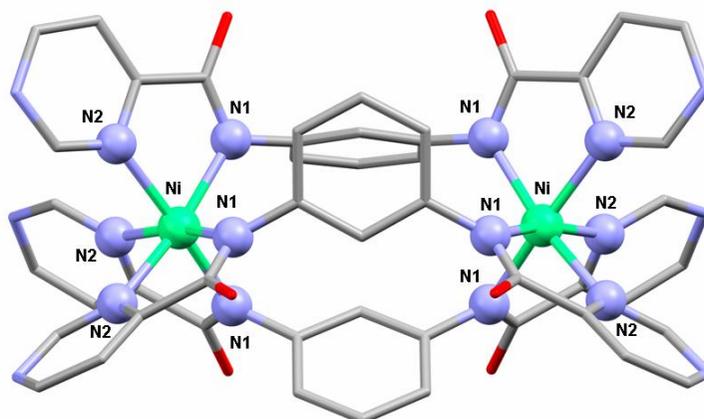


Figura 1.50: Estructura del compuesto 13 (C en gris, N en azul, O en rojo, Ni en verde)

$\text{Na}_2[\text{Ni}_2(\text{bpcb})_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	
Formula	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.67}\text{O}_6$
M_r (g/mol^{-1})	445
Sistema cristalino	Hexagonal
Grupo espacial	$\text{P6}_3/\text{m}$
a [Å]	13.9631
b [Å]	13.9631
c [Å]	21.1354
α [$^\circ$]	90
β [$^\circ$]	90
γ [$^\circ$]	120
V [Å^3]	3569
Z	3
ρ_{calcd} [g/cm^3]	1.670
μ (mm^{-1})	0.888
R1a [$ I > 2\sigma(I) $]	0.0659
wR2b [$ I > 2\sigma(I) $]	0.1844

a)

Distancias de enlace más significativas (Å)	
Ni-N2	2.116
Ni-N1	2.081
Ni-Ni intra	6.859
Ni-Ni inter	8.874
Ángulos de enlace más significativos ($^\circ$)	
N1-Ni-N2 <i>cis</i>	77.86
N1-Ni-N2 <i>trans</i>	168.92

b)

Tabla 1.24: a) Parámetros cristalinos de 13; b) Distancias (Å) y ángulos ($^\circ$) de enlace más importantes de 13

La estructura del compuesto **13** es similar a la de los complejos dinucleares de níquel(II) obtenidos con el ligando H_2mbpb y consiste en moléculas dinucleares aniónicas de tipo metalocriptando $[Ni_2(bpcb)_3]^{2-}$, en las que los átomos de Ni^{II} están unidos por tres ligandos puente $bpcb$ totalmente desprotonados y cationes octaédricos $[Na(H_2O)_6]^+$. En la unidad dinuclear, los átomos de Ni^{II} presentan un entorno de coordinación octaédrico distorsionado, formado por tres átomos de nitrógeno de los anillos de pirimidina con una distancia de enlace Ni-N2 de 2.116 Å y tres átomos de nitrógeno en disposición *fac* de los grupos amida con una distancia Ni-N1 de 2.081 Å. Los ángulos de enlace *cis* N1-Ni-N1, N1-Ni-N2 y N2-Ni-N2 son 98.95°, 77.86° y 91.55° respectivamente, mientras que el ángulo de enlace *trans* N1-Ni-N2 es 168.89°. La distancia Ni-Ni intramolecular es 6.859 Å, mientras que la distancia Ni...Ni intermolecular más corta es de 8.874 Å. Los átomos de Ni^{II} presentan quiralidades opuestas (Λ y Δ de acuerdo con la convención "skew-line", figura 1.51) y, por tanto, la molécula es un mesohelicato con simetría pseudo- C_{3h} (el eje C_3 contiene a los dos átomos de Ni^{II} y el plano de simetría perpendicular pasa a través de la mitad de los anillos *m*-fenileno).

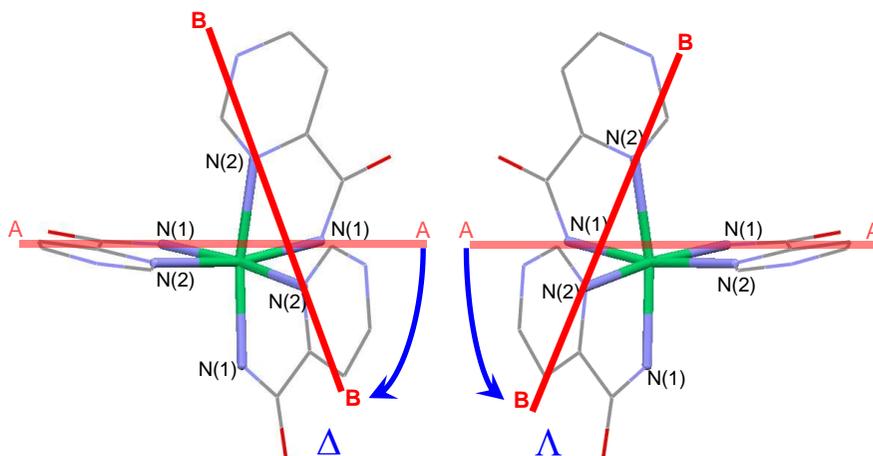


Figura 1.51: Quiralidad de los átomos de níquel en el compuesto **13** de acuerdo con skew-line

El ligando $bpcb$ adopta una conformación no plana, con un ángulo diedro entre los planos de los anillos de benceno y pirimidina de 86.97°. Dentro de la unidad dimérica, existen interacciones débiles lado-cara de tipo C-H... π entre los anillos de benceno de ligandos vecinos, con una distancia C-Centroide de 3.233 Å.

Finalmente, los átomos de oxígeno pertenecientes a los grupos amida de los ligandos *bpcb* se ven envueltos en interacciones por enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua coordinadas a los iones sodio, dando lugar a la red tridimensional que se muestra en la figura 1.52.

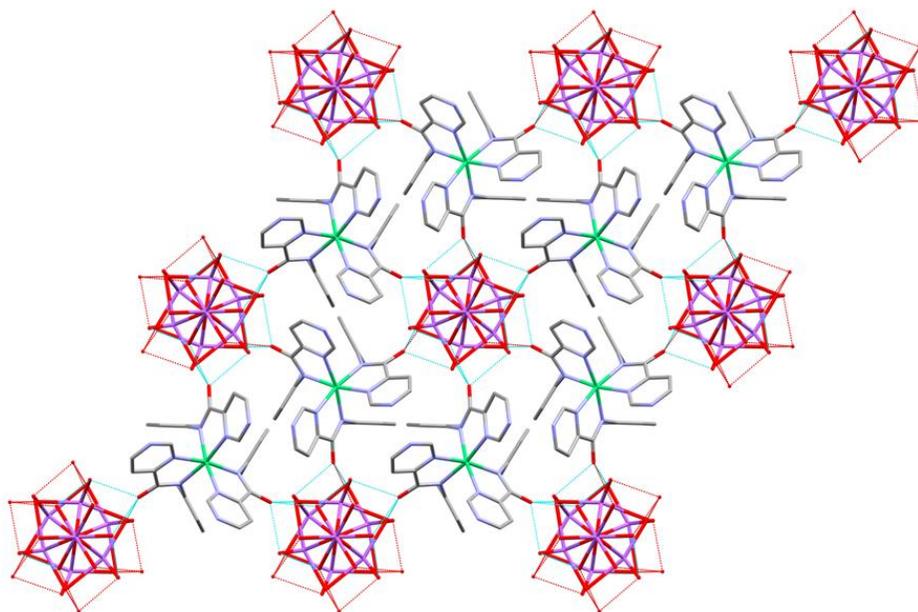


Figura 1.52: Sistema 3D del compuesto 13

1.5.1.2 Propiedades magnéticas y cálculos computacionales del compuesto 13

Las propiedades magnéticas del compuesto 13 en la forma $\chi_M T$ vs T (χ_M es la susceptibilidad molar por unidad Ni_2) se recogen en la figura 1.53a. A temperatura ambiente, el valor de $\chi_M T$ es de $2.35 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, que coincide con el esperado para dos iones Ni^{II} aislados con $S = 1$ y $g = 2.17$. $\chi_M T$ aumenta de forma continua al disminuir la temperatura lo que corresponde a una interacción de canje ferromagnética entre los iones Ni^{II} . $\chi_M T$ alcanza a 6 K un valor máximo de $2.84 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, valor que es ligeramente inferior al esperado para dos iones Ni^{II} acoplados ferromagnéticamente con $S = 2$ y $g = 2.17$ ($3.53 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$).

Por debajo de 6 K, $\chi_M T$ decrece debido al desdoblamiento a campo cero y/o a las interacciones intermoleculares.

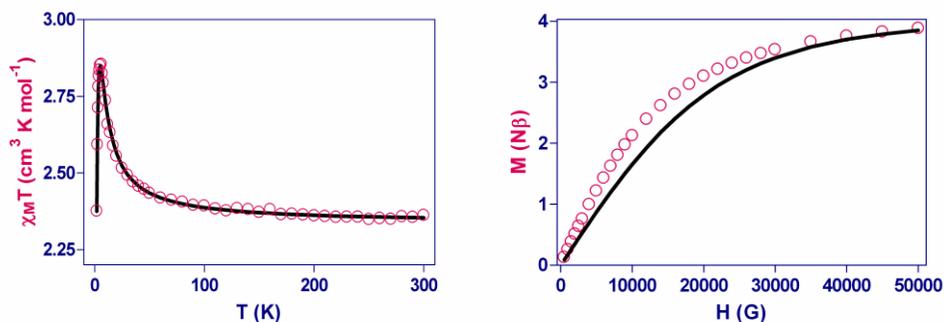


Figura 1.53: a) Dependencia de $\chi_M T$ vs T de **13**. b) Dependencia de M vs H de **13**

Los datos se ajustaron de acuerdo a la ecuación para un compuesto dinuclear de níquel(II) a la que se le ha añadido un parámetro zJ' para tener en cuenta las interacciones intermoleculares mediante la aproximación del campo molecular, utilizando el siguiente Hamiltoniano:

$$H = -JS_{Ni1}S_{Ni2} + D_{Ni}(S_{Ni1z}^2 + S_{Ni2z}^2) + g\beta H(S_{Ni1} + S_{Ni2})$$

donde D_{Ni} es la anisotropía local de los iones Ni^{II}.

Del mejor ajuste realizado sobre los datos experimentales, con el programa MAGPACK,¹⁸ se han obtenido los siguientes valores:

	J (cm ⁻¹)	g	$ D_{Ni} $ (cm ⁻¹)	zJ'
(13)	+2.30	2.16	4.10	-0.018

Tabla 1.25: Datos magnéticos del compuesto **13**

El valor de la constante de acoplamiento obtenida para **13** es solo un poco menor que la de los compuestos **5** y **6**, por lo que el cambio de los ligandos terminales enlazados al esqueleto *m*-fenileno apenas modifica las propiedades magnéticas del dímero.

Además, el valor de la constante de acoplamiento magnética obtenido se encuentra dentro del rango de valores encontrados para complejos dinucleares de níquel(II) que tienen ligandos con puentes *m*-fenileno.¹⁹

En la figura 1.53b se muestra la dependencia de la magnetización frente al campo. Los valores experimentales de dicha magnetización están por encima de los valores esperados para la función de Brillouin para dos iones níquel independientes con $S = 1$, lo que confirma la existencia de una interacción ferromagnética entre los dos iones Ni^{II} a través del ligando puente *bpcb*.

Se han llevado a cabo cálculos DFT que confirman que el mecanismo de polarización de espín es el responsable de la interacción de canje ferromagnética del compuesto. El valor de la constante de acoplamiento, calculada a partir de estos cálculos, $J_{DFT} = +4.00 \text{ cm}^{-1}$, es similar a la experimental.

1.5.2 Complejo $[Cu_2(bpcb)_2(H_2O)_2] \cdot 3H_2O$ (14)

Al hacer reaccionar el ligando H_2bpcb en medio básico con $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ se obtiene el compuesto deseado en forma de polvo microcristalino. Dicho sólido es tan insoluble que no es posible recristalizarlo en ningún disolvente inorgánico u orgánico habitual.

Sorprendentemente, los cristales de este compuesto se obtienen al hacer reaccionar el complejo $Na_2[Ni_2(bpcb)_3] \cdot 10H_2O$ con $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, ya que se rompe el complejo de níquel(II) para formarse el complejo dinuclear de cobre(II), que es más estable termodinámicamente.

1.5.2.1 Estructura cristalina del compuesto 14

La estructura del compuesto **14** consiste en moléculas dinucleares neutras y moléculas de agua de cristalización (que no se han incluido en la figura 1.54). Los parámetros cristalográficos y las distancias y ángulos más significativos se muestran en la tabla 1.26.

En la molécula dinuclear, los iones Cu^{II} están unidos por dos ligandos *bpcb* que actúan de manera bisbidentada a través de los átomos de nitrógeno del grupo amida (N3 y N6) y de uno de los átomos de nitrógeno del anillo de pirimidina (N1 y N4) con distancias de enlace Cu-N6 de 1.970 Å, Cu-N3 de 1.976 Å, Cu-N1 de 2.003 Å y Cu-N4 de 2.191 Å.

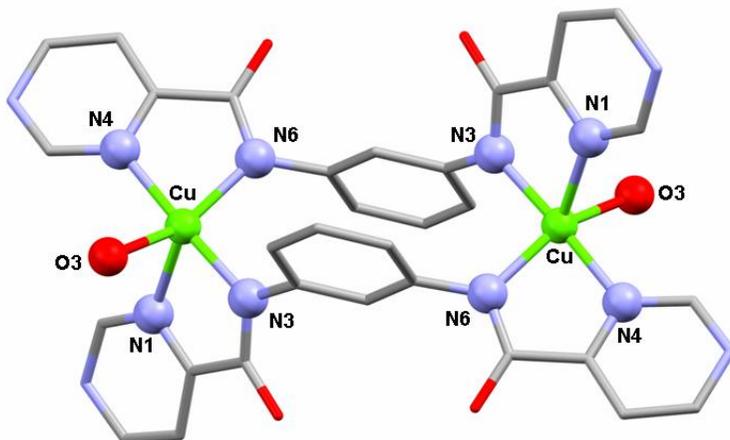


Figura 1.54: Estructura del compuesto **14** (C en gris, N en azul, O en rojo, Cu en verde)

[Cu₂(bpcb)₂(H₂O)₂]-3H₂O	
Formula	C ₁₆ H ₁₀ N ₆ O ₂ Cu
M _r (g/mol ⁻¹)	382
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	C2/c
a [Å]	23.397
b [Å]	11.832
c [Å]	15.243
β [°]	99.617
V [Å ³]	4160
Z	8
ρ _{calcd} [g/cm ³]	1.407
μ (mm ⁻¹)	1.947
R1a [I>2σ (I)]	0.0782
wR2b [I>2σ (I)]	0.1911

a)

Distancias de enlace más significativas (Å)	
Cu-N1	2.003
Cu-N4	2.191
Cu-N6	1.970
Cu-N3	1.976
Cu-O3	2.052
Cu-Cu intra	7.436
Cu-Cu inter	7.621
Ángulos de enlace más significativos (°)	
N4-Cu-N6	79.25
N1-Cu-N3	80.87

b)

Tabla 1.26: a) Parámetros cristalinos de **14**, b) Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace más relevantes de **14**

La esfera de coordinación del Cu^{II} se completa con una molécula de agua coordinada a una distancia de 2.052 Å, siendo $n = 5$ el número de coordinación que presentan los iones Cu^{II}. Siguiendo las mismas consideraciones que para el compuesto **2**

(ver figura 1.13) se ha utilizado el programa SHAPE¹⁰ para evaluar el entorno de coordinación de dichos iones Cu^{II}, que, en este caso es intermedio entre pirámide cuadrada esférica, bipirámide trigonal y octaedro vacante (3.04, 3.64, 3.72), aunque ligeramente más cercano a pirámide de base cuadrada esférica. La distancia intranuclear Cu-Cu es de 7.436 Å mientras que la distancia Cu-Cu internuclear más corta es de 7.621 Å.

Al igual que ocurría en el complejo **1**, los anillos de benceno son paralelos con una distancia interplanar de 3.923 Å y se encuentran desplazados entre si, adoptando una conformación *anti* que impide la existencia de interacciones π - π entre dichos anillos.

El ligando presenta una conformación no plana en la que los anillos de piridina y benceno se encuentran girados alrededor del enlace C-N con ángulos diedros de 51.61° y 85.07°.

Entre los átomos de nitrógeno, los átomos de oxígeno de los ligandos, la molécula de agua coordinada y las de cristalización existen fuertes interacciones por enlaces de hidrógeno con distancias dador-aceptor en el intervalo 2.66-3.048 Å. Los dímeros se colocan de tal forma que las moléculas de agua de cristalización se intercalan entre ellos (vista a lo largo de los planos *ac* y *ab*, figura 1.55).

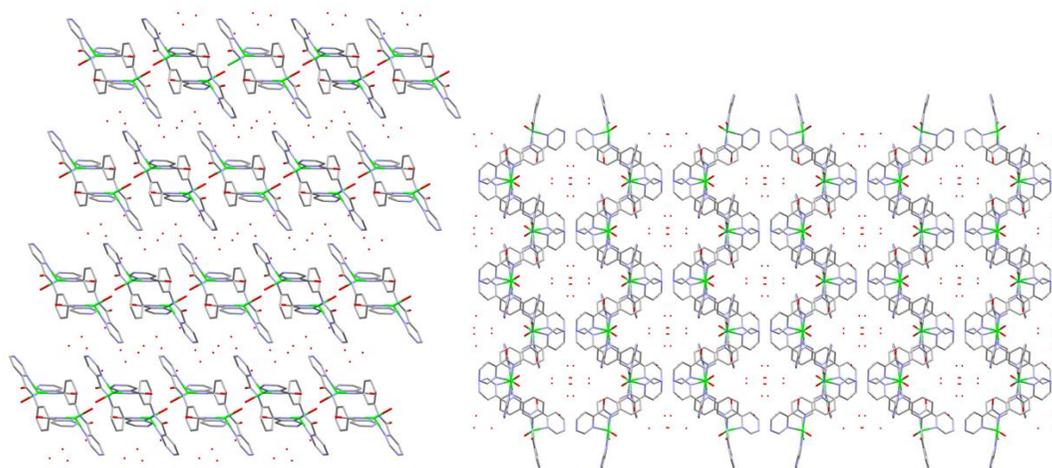


Figura 1.55: Vista a lo largo del plano *ac* (izq) y a lo largo del plano *ab* (dcha) del compuesto **14**

1.5.2.2 Propiedades magnéticas y cálculos computacionales del compuesto 14

Las propiedades magnéticas de este compuesto se recogen en la figura 1.56a en la forma $\chi_M T$ vs T (χ_M es la susceptibilidad molar por unidad Cu₂). A temperatura ambiente $\chi_M T$ tiene un valor de 0.92 cm³ K mol⁻¹, valor que concuerda con el esperado para dos iones Cu^{II} aislados (0.88 cm³ K mol⁻¹ con $g = 2.18$). Conforme disminuye la temperatura, $\chi_M T$ aumenta hasta alcanzar un máximo de 1.02 cm³ K mol⁻¹ a 25 K, indicando un acoplamiento ferromagnético entre los iones Cu^{II} a través del ligando puente *bcpb*. Por debajo de 25 K, $\chi_M T$ disminuye significativamente debido a las interacciones intermoleculares entre unidades diméricas.

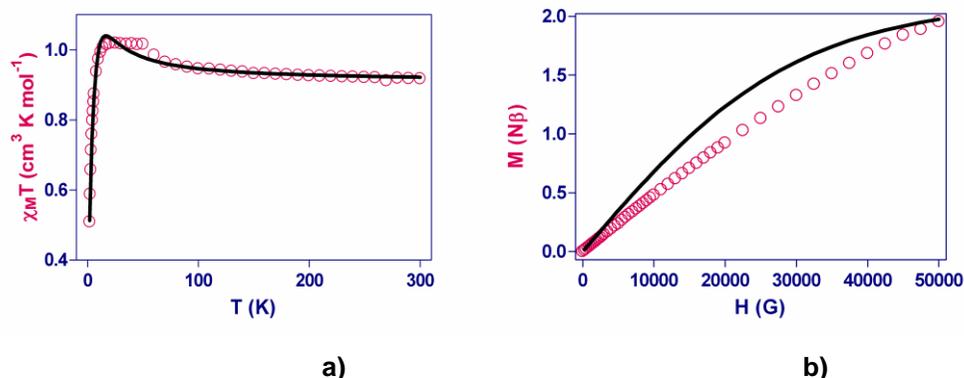


Figura 1.56: a) Representación de $\chi_M T$ vs T de 14. b) Gráfica de M vs H de 14

La dependencia de la magnetización con el campo se muestra en la figura 1.56b. Antes de la saturación, los valores de magnetización son más bajos que los encontrados para la función teórica de Brillouin para dos Cu^{II} aislados, probablemente debido, como en el caso de 1, a que a 2 K predominan las interacciones intermoleculares de naturaleza antiferromagnética y el desdoblamiento a campo cero.

Los datos se analizaron mediante el Hamiltoniano

$$H = -JS_1S_2 + D(S_z^2 - 1/3S^2) + g\beta(S_1 + S_2)H$$

que tiene en cuenta el desdoblamiento a campo cero del estado fundamental $S = 1$. Del mejor ajuste a la ecuación teórica indicada en la página 94, a la que se le añadió un término que tiene en cuenta las interacciones intermoleculares (zJ'), se obtuvieron los siguientes valores de los parámetros:

	J (cm^{-1})	g	$ D $ (cm^{-1})	zJ'
(14)	+25.5	2.18	2.97	-2.1

Tabla 1.27: Datos magnéticos del compuesto **14**

Este valor de la constante de acoplamiento obtenida es similar al de **1** y más alta que las encontradas para compuestos similares que presentan acoplamiento ferromagnético por el mecanismo de polarización de espín.^{12,4a}

Se han llevado a cabo los correspondientes cálculos computacionales por DFT que confirman que el acoplamiento ferromagnético exhibido se manifiesta a través del mecanismo de polarización de espín. Así, el valor de J calculado resulta ser $+21.5 \text{ cm}^{-1}$, en buen acuerdo con el valor experimental.

Este valor es muy similar al obtenido para el compuesto **2** que presenta el mismo tipo de coordinación (fundamentalmente pirámide cuadrada esférica), lo que revela que la mayor influencia en el valor de la constante de acoplamiento magnético proviene de la geometría alrededor del metal (recuérdese que el valor teórico de J para **1**, de geometría entre silla de montar y plano cuadrada distorsionada era $+42.2 \text{ cm}^{-1}$).

Para comprobar el efecto que pueda tener el átomo de nitrógeno adicional presente en los anillos de pirimidina se procedió a sustituir el anillo de pirimidina por piridina. El valor de J calculado para este modelo es $+20.6 \text{ cm}^{-1}$, lo que pone de manifiesto que el hecho de sustituir un anillo de piridina por uno de pirimidina no influye de manera determinante en la magnitud de J debido, probablemente, a que estos átomos no se encuentran en el camino de canje magnético entre ambos metales.

1.5.3 Complejos $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Ni}_2(\text{bpcb})_3]\cdot 17\text{H}_2\text{O}$ (15), $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Ni}_2(\text{bpcb})_3]\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (16), $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Ni}_2(\text{bpcb})_3]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (17)

El siguiente paso es utilizar el compuesto **13** como bloque precursor para formar estructuras más complejas al hacer reaccionar dicho compuesto con sales metálicas de iones como Co^{II}, Ni^{II} y Zn^{II} en medio acuoso. En todos los casos se obtienen trímeros donde el ión metálico se une a través del átomo de nitrógeno libre de los anillos de pirimidina.

1.5.3.1 Estructura cristalina de los compuestos 15, 16 y 17

Para el compuesto **15**, se han obtenido cristales aptos para difracción de rayos X, y se ha conseguido la resolución de la estructura. Sin embargo para los compuestos **16** y **17**, la rápida degradación de los cristales obtenidos, no ha permitido una correcta resolución estructural, debido a la mala calidad de los datos obtenidos por una pobre difracción de los cristales. Sin embargo, los pocos datos obtenidos han sido suficientes para saber que son compuestos isoestructurales con el compuesto **15**.

La estructura de **15** (figura 1.57), consiste en un complejo trinuclear neutro formado por unidades diméricas $[\text{Ni}_2(\text{bpcb})_3]^{2-}$ coordinadas a una unidad $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ a través de un átomo de nitrógeno de uno de los anillos de pirimidina.

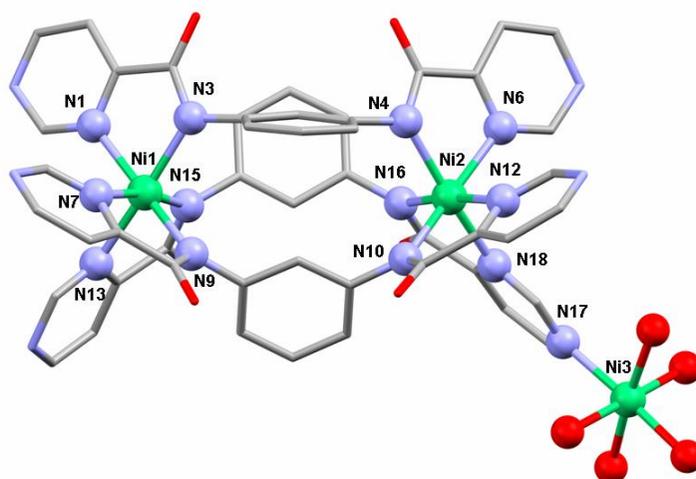


Figura 1.57: Estructura del compuesto **15** (C en gris, N en azul, O en rojo, Ni en verde)

Además, existen moléculas de agua de cristalización que están involucradas en enlaces de hidrógeno con estas unidades trinucleares Ni₃. Los parámetros cristalinos y las distancias y ángulos de enlace más relevantes se recogen en la tabla 1.28.

[Ni(H₂O)₅Ni₂(bpcb)₃]·17H₂O		Distancias de enlace más significativas (Å)			
Formula	C ₄₈ H ₇₆ N ₁₈ O ₂₉ Ni ₃	Ni1-N1	2.073	Ni2-N6	2.127
Mr (g/mol ⁻¹)	1545	Ni1-N7	2.088	Ni2-N12	2.105
Sistema cristalino	monoclínico	Ni1-N13	2.105	Ni2-N18	2.145
Grupo espacial	P2(1)/c	Ni1-N3	2.068	Ni2-N4	2.093
a [Å]	13.076	Ni1-N9	2.083	Ni2-N10	2.067
b [Å]	20.453	Ni1-N15	2.065	Ni2-N16	2.106
c [Å]	24.811	Ni1-Ni2 intra	6.899	Ni-N17	2.119
β [°]	96.72	Ángulos de enlace más significativos (°)			
V [Å ³]	6590	N1-Ni1-N3	78.08		
Z	4	N7-Ni1-N9	78.21		
ρ _{calcd} [g/cm ³]	1.558	N13-Ni1-N15	78.12		
μ (mm ⁻¹)	0.947	N6-Ni2-N4	77.32		
R1a [I>2σ (I)]	0.096	N12-Ni2-N10	78.31		
wR2b [I>2σ (I)]	0.1891	N18-Ni2-N16	76.58		

a)

b)

Tabla 1.28: a) Parámetros cristalinos de 15; b) Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace más significativas de 15

En la unidad dinuclear [Ni₂(bpcb)₃]²⁻ los diferentes parámetros cristalinos son similares a los que presenta dicha unidad en **13**. Los átomos Ni1 y Ni2 presentan un entorno de coordinación octaédrico distorsionado formado por la unión de tres átomos de nitrógeno del grupo amida y tres átomos de nitrógeno de los anillos de pirimidina con distancias en los intervalos 2.065-2.083 Å y 2.073-2.105 Å para Ni1 y 2.067-2.106 Å y 2.105-2.145 Å para Ni2. La distancia Ni-Ni intranuclear es de 6.899 Å. El átomo Ni3 también presenta una geometría de coordinación octaédrica distorsionada tetragonalmente formada por un átomo de nitrógeno del anillo de pirimidina con una distancia de 2.119 Å y cinco moléculas de agua con distancias comprendidas en el rango de 2.048-2.073 Å.

Finalmente, los átomos de oxígeno pertenecientes al grupo amidato y las moléculas de agua coordinadas al ión Ni³⁺ se ven involucrados en enlaces de hidrógeno con un gran número de moléculas de agua de cristalización (figura 1.58), que contribuyen a la estabilización de la estructura formando un complejo sistema 3D.

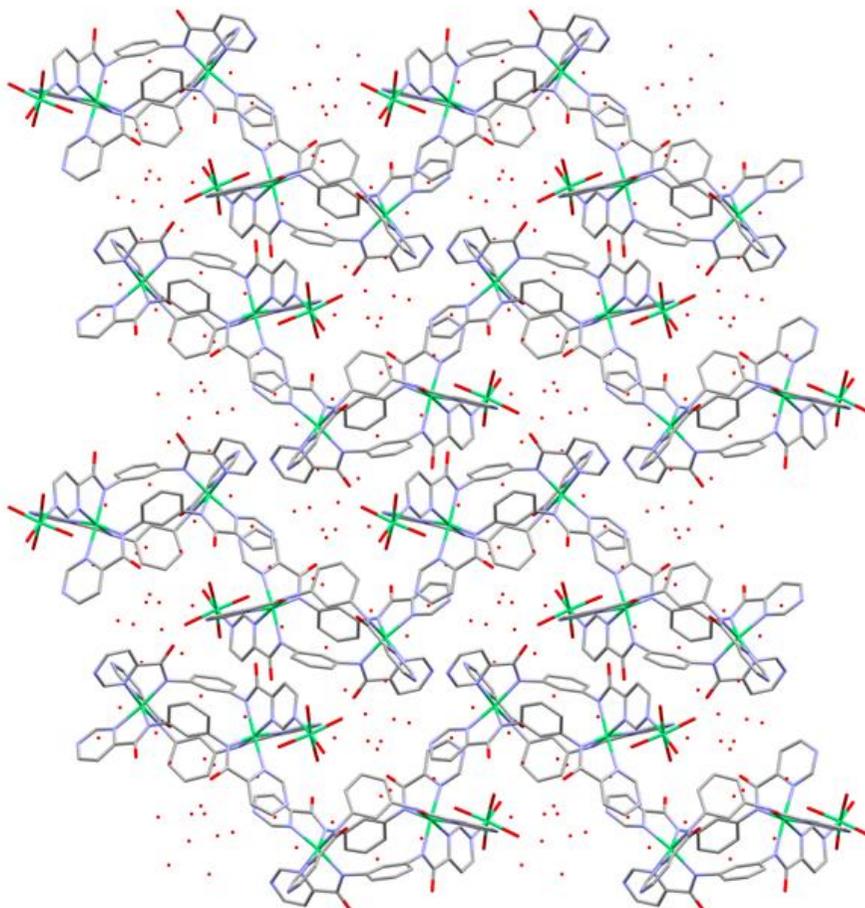


Figura 1.58: Perspectiva del sistema 3D del compuesto **15**

Para los compuestos **16** y **17** se han podido determinar únicamente los parámetros de la celdilla unidad, confirmando que ambas son isoestructurales con **15**. Sin embargo, al aislar **16** y **17** de las aguas madres en las que se forman los cristales, éstos se degradan rápidamente debido, probablemente, a que algunas de las numerosas moléculas de agua de cristalización se pierden.

1.5.3.2 Propiedades magnéticas del compuesto 15

La dependencia de $\chi_M T$ con la temperatura para este compuesto se muestra en la figura 1.59. A temperatura ambiente, el valor de $\chi_M T$ ($3.33 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) concuerda con el esperado para tres iones Ni^{II} aislados magnéticamente con $S = 1$ y $g = 2.17$ ($3.53 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$). Conforme disminuye la temperatura, $\chi_M T$ decrece continuamente poco a poco hasta 50 K y después decae bruscamente hasta alcanzar un mínimo de $1.16 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ a 2 K, lo que indica el acoplamiento antiferromagnético entre iones Ni^{II} predomina en la curva de $\chi_M T$ vs T.

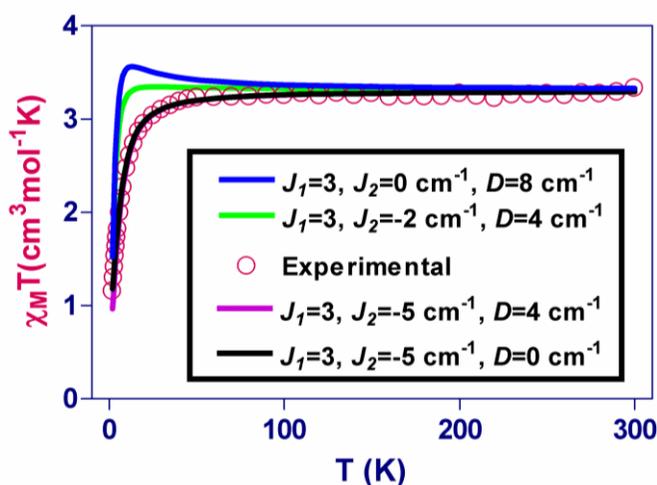


Figura 1.59: Dependencia de $\chi_M T$ vs T para el compuesto 15

En la figura 1.60 se muestra la dependencia de la magnetización con el campo a 2 K. A campo alto (5 T), el valor de la magnetización es de $3 N\beta$, valor que es mucho menor que el esperado para tres iones Ni^{II} acoplados ferromagnéticamente ($6 N\beta$), pero ligeramente mayor que el valor esperado para tres iones Ni^{II} acoplados antiferromagnéticamente ($2 N\beta$). Este resultado sugiere la existencia de dos tipos de interacción magnética de naturaleza diferente.

El comportamiento magnético puede ser explicado asumiendo que entre los átomos $\text{Ni}1$ y $\text{Ni}2$ pertenecientes a la unidad dimérica existe una interacción ferromagnética (J_1) debido al mecanismo de polarización de espín, mientras que la interacción de canje magnética entre $\text{Ni}2$ y $\text{Ni}3$ a través del anillo de pirimidina es de naturaleza antiferromagnética (J_2) y más fuerte (Figura 1.61).

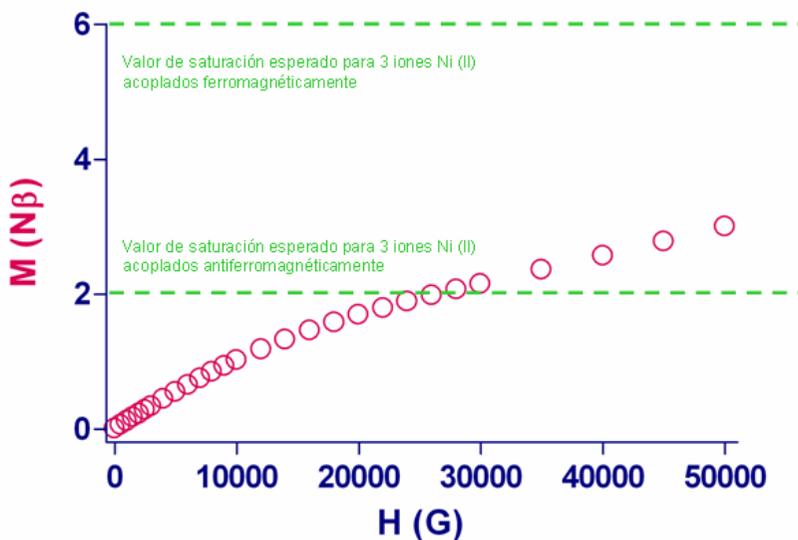


Figura 1.60: Dependencia de M vs H para el compuesto 15

Se han simulado las curvas de $\chi_M T$ vs T para los diferentes conjuntos de parámetros que se muestran en la figura 1.59. De esta figura se pueden obtener las siguientes conclusiones: a) Para que se puedan simular los datos experimentales es necesario la presencia de una interacción antiferromagnética a través del anillo de pirimidina de alrededor de $J_2 = -5.0 \text{ cm}^{-1}$ (línea morada) y b) La anisotropía del ión metálico no juega un papel significativo comparado con J_2 , pues las simulaciones son prácticamente idénticas si $D = 0$ o $D = 4 \text{ cm}^{-1}$, manteniendo constantes el resto de los parámetros.

En vista de la insignificante influencia del parámetro D sobre los datos magnéticos, éstos se ajustaron de acuerdo a la ecuación para un trinuclear de níquel(II) considerándose el siguiente Hamiltoniano:

$$H = -J_1(S_1S_2) - J_2(S_2S_3)$$

donde J_1 es la constante de acoplamiento entre los iones Ni1 y Ni2 pertenecientes al dímero a través del ligando *bpcb* y J_2 es la constante de acoplamiento entre los iones Ni2 y Ni3 unidos a través del puente N-pirimidina. Del mejor ajuste se obtienen los siguientes valores:

	$J_1(\text{cm}^{-1})$	$J_2(\text{cm}^{-1})$	g
(15)	+2.9	-5.4	2.1

Tabla 1.29: Datos magnéticos del compuesto 15

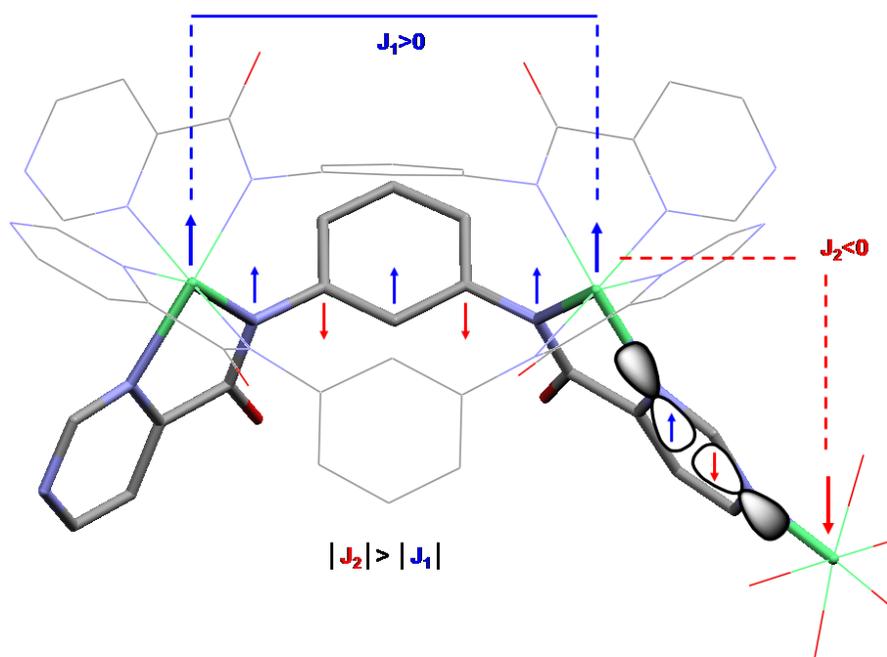


Figura 1.61: Esquema de la interacción magnética para el compuesto 15

El valor de la constante de acoplamiento entre Ni1 y Ni2 (J_1) es similar al obtenido para el compuesto **13**, mientras que, efectivamente, la interacción de canje entre N2 y N3 a través del anillo de pirimidina es de naturaleza antiferromagnética y mayor en magnitud. Este valor de J_2 está de acuerdo con los encontrados en bibliografía para complejos de níquel(II) con grupos pirimidina puente.³⁴

Para este compuesto se han llevado a cabo cálculos computacionales con objeto de determinar los valores de las constantes de acoplamiento. Sin embargo, debido a problemas de convergencia de la función de onda no se han podido determinar con la suficiente fidelidad.

1.5.3.3 Propiedades magnéticas del compuesto 16

Las propiedades magnéticas de este compuesto en la forma $\chi_M T$ vs T (donde χ_M es la susceptibilidad magnética por unidad de Ni₂Co) aparecen representadas en la figura 1.62a.

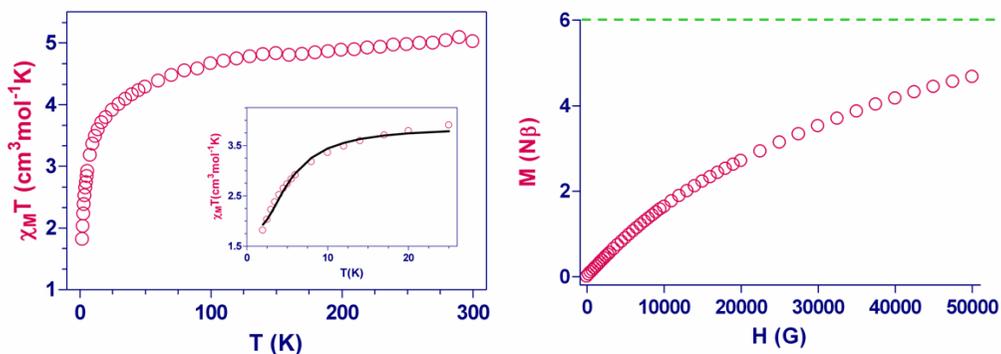


Figura 1.62: a) Dependencia de $\chi_M T$ vs T de 16. b) Dependencia de M vs T de 16

A temperatura ambiente, el valor de $\chi_M T$, $4.77 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, es mucho mayor que el esperado para dos iones Ni^{II} con $S = 1$, $g = 2$ y un ión Co^{II} con $S = 3/2$, $g = 2$ aislados magnéticamente ($3.875 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$). Esto es debido al acoplamiento espín-órbita del ión Co^{II} octaédrico. Sin embargo este valor concuerda con la suma de los valores para dos iones Ni^{II} aislados ($2.36 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ con $g = 2.18$) y el valor que generalmente presentan los iones de Co^{II} con geometría octaédrica ($2.6 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$).³⁵ Conforme disminuye la temperatura el valor de $\chi_M T$ decrece ligeramente hasta 100 K y después significativamente hasta 2 K. Esto puede ser debido a un acoplamiento antiferromagnético entre los iones Ni^{II} y Co^{II} a través del anillo de pirimidina y a la despoblación de los niveles de acoplamiento espín-órbita de mayor energía del ión Co^{II}.³⁶

En la figura 1.62b se muestra la dependencia de la magnetización con el campo a 2 K. El valor de la magnetización a un campo de 5 T es de $4.7 \text{ N}\beta$.

Estudios experimentales previos han revelado que la contribución de un complejo octaédrico de cobalto(II) al valor de la magnetización a un campo de 5 T y 2 K es aproximadamente de $2 \text{ N}\beta$.³⁵ Entonces, si consideramos el valor de la magnetización de

saturación, debería de estar alrededor de $6 N\beta$. Sin embargo, el valor obtenido es más bajo, lo que indica la existencia de una interacción antiferromagnética entre los iones Ni^{II} y Co^{II} , interacción que se daría seguramente a través del anillo de pirimidina. El hecho de que la magnetización no sature al máximo campo aplicado de 5 T y que presente una dependencia lineal está de acuerdo con la presencia de interacciones antiferromagnéticas en el compuesto.

Los datos de susceptibilidad magnética a temperaturas menores de 30 K, donde para el Co^{II} se puede considerar un $S_{eff} = 1/2$, se ajustaron mediante el siguiente Hamiltoniano:

$$H = -J_1(S_{Ni1}S_{Ni2}) - J_2(S_{Ni2}S_{Co}) + g_{Co}\beta S_{Co}H + g_{Ni}(S_{Ni1} + S_{Ni2})H$$

Se realizaron dos ajustes, uno fijando $J_1 = +2.0 \text{ cm}^{-1}$, y otro fijando $J_1 = +3.0 \text{ cm}^{-1}$, que nos sirven como límites del valor de J_1 . De los ajustes se obtienen los siguientes parámetros:

$J_1 (\text{cm}^{-1})$	$J_2 (\text{cm}^{-1})$	g_{Ni}	g_{Co}
+2.0	-4.6	2.22	3.95
+3.0	-4.9	2.24	3.82

Tabla 1.30: Datos magnéticos del compuesto 16

1.5.3.4 Propiedades magnéticas del compuesto 17

Como era de esperar, el comportamiento magnético del compuesto 17 (figura 1.63a) es muy similar al del compuesto 13 debido al carácter diamagnético de los iones metálicos Zn^{II} . En este caso, el valor de $\chi_M T$ a temperatura ambiente, $2.42 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, esta próximo al esperado para dos iones Ni^{II} aislados con $S = 1$ y $g = 2.18$ ($2.38 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$). $\chi_M T$ aumenta continuamente conforme disminuye la temperatura hasta alcanzar un máximo de $3.55 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ a 2 K, valor esperado para dos iones Ni^{II} acoplados ferromagnéticamente con $S = 2$ y $g = 2.18$.

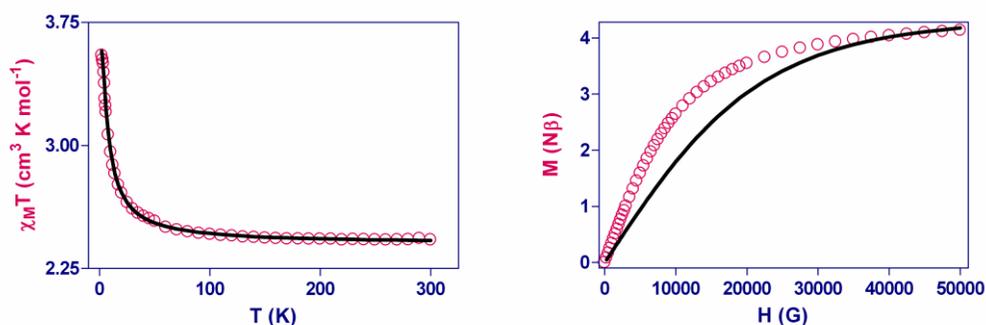


Figura 1.63: a) Dependencia de $\chi_M T$ vs T de 17. b) Dependencia de M vs H de 17

El hecho de que $\chi_M T$ no decrezca a temperaturas cercanas a 2 K, disminución que si tenía lugar en el compuesto **13**, podría deberse a la ausencia tanto de anisotropía como de interacciones intermoleculares. Además se ha observado que tiene lugar una rápida degradación de los cristales fuera de las aguas madres, probablemente debido a la pérdida de las moléculas de agua de cristalización, lo que supone que las interacciones intermoleculares a través de enlaces de hidrógeno desaparezcan, permitiendo un mejor “aislamiento magnético” de los trímeros. Este hecho parecería indicar precisamente la ausencia de dichas interacciones intermoleculares, tal y como se observa en la curva de magnetismo.

La dependencia de la magnetización con el campo se muestra en la figura 1.63b. La curva experimental esta por encima de la curva teórica de Brillouin para dos iones Ni^{II} con $S = 1$, lo que confirma un acoplamiento ferromagnético entre los iones Ni^{II} a través del ligando puente *bpcb*.

Los datos se analizaron utilizando el mismo Hamiltoniano que en el caso del compuesto **13**. Del mejor ajuste se obtienen los siguientes valores:

	J (cm ⁻¹)	g	$ D $ (cm ⁻¹)	zJ' (cm ⁻¹)
(17)	+2.9	2.19	≈0.0	≈0.0

Tabla 1.31: Datos magnéticos del compuesto 17

Al igual que para el caso del compuesto **15**, el valor de la constante de acoplamiento obtenida es similar al obtenido para el compuesto **13**.

1.5.4 Complejo $(PPh_4)_n\{ [Ni_2(bpcb)_3]_2[Mn(acen)]_3\}_n$ (**18**)

Al hacer reaccionar el dímero $(PPh_4)_2[Ni_2(bpcb)_3]$ con $Mn(acen)Cl$ (*acen* = N, N'-etilenbis(acetilacetona iminato)) se obtiene un polímero bidimensional, en donde el ión manganeso(III) se une a la unidad dimérica $[Ni_2(bpcb)_3]^{2-}$ a través de los átomos de oxígeno y nitrógeno libres.

1.5.4.1 Estructura cristalina del compuesto **18**

La unidad asimétrica del compuesto **18** se representa en la figura 1.64 (véanse también los datos cristalográficos y las distancias recogidos en la tabla 1.32).

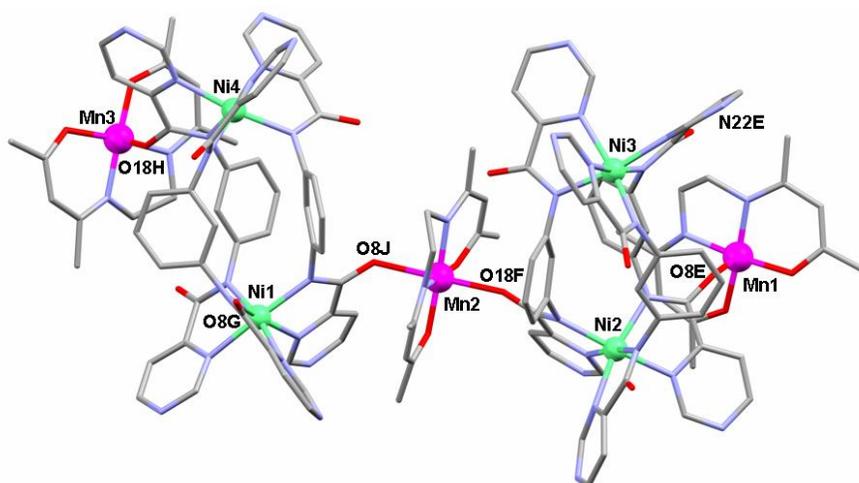


Figura 1.64: Unidad asimétrica del compuesto **18** (C en gris, N en azul, O en rojo, Ni en verde, Mn en morado)

La unidad asimétrica del compuesto **18** esta formada por dos unidades dinucleares aniónicas $[Ni_2(bpcb)_3]^{2-}$ (constituidos por los átomos metálicos Ni1-Ni4 y Ni2-Ni3), tres unidades cationicas $[Mn(acen)]^+$ (Mn1, Mn2 y Mn3) y un catión PPh_4^+ . Desde el punto de vista cristalográfico, el contraión PPh_4^+ exhibe un severo desorden por lo que se ha obviado aplicando el programa SQUEEZE para la resolución de la estructura cristalina.

Para cada unidad $[Ni_2(bpcb)_3]^{2-}$, las distancias y ángulos de enlace, la disposición de los ligandos *bpcb* y la esfera de coordinación de los iones Ni^{II} son muy similares a las que muestra la unidad dimérica aislada (compuesto **13**). Las distancias Ni1-Ni4 y Ni2-Ni3 son 6.856 Å y 6.880 Å, respectivamente. En las unidades $[Mn(acen)]^+$, los iones Mn^{III}

presentan un entorno de coordinación octaédrico distorsionado con distancias ecuatoriales en el intervalo 1.916-1.986 Å para Mn1, 1.914-1.993 Å para Mn2 y 1.918-1.979 Å para Mn3, y axiales en el intervalo 2.168-2.172 Å para Mn1, 2.203-2.234 para Mn2 y 2.101-2.427 Å para Mn3.

(PPh₄){[Ni₂(bpcb)₃]₂[Mn(acen)]₃}		Distancias más significativas (Å)	
Formula	C ₁₅₆ H ₁₃₄ N ₄₂ O ₁₈ Ni ₄ Mn ₃ P	Ni1-Ni4 intra	6.856
M _r (g/mol ⁻¹)	3316	Ni2-Ni3 intra	6.880
Sistema cristalino	Triclínico	Mn1-Ni2	5.897
Grupo espacial	P-1	Mn1-Ni1	6.143
a [Å]	18.932	Mn2-Ni1	5.966
b [Å]	20.478	Mn2-Ni2	6.351
c [Å]	25.275	Mn3-Ni4	6.055
α [°]	92.019	Mn3-Ni3	6.323
β [°]	98.658	Mn1-O8G	2.168
γ [°]	104.521	Mn1-O8E	2.172
V [Å ³]	9351	Mn2-O8J	2.203
Z	2	Mn2-O18F	2.234
ρ _{calcd} [g/cm ³]	1.295	Mn3-O18H	2.101
μ (mm ⁻¹)	2.772	Mn3-N22E	2.427
R1a [$I > 2\sigma(I)$]	0.0525 ^a		
wR2b [$I > 2\sigma(I)$]	0.1650		

^aR obtenido después de la aplicación del programa SQUEEZE

a)

b)

Tabla 1.32: a) Parámetros cristalinos de **18**; b) Distancias (Å) de enlace más significativas de **18**

Cada helicato de níquel(II) está unido a tres unidades [Mn(acen)]⁺ diferentes. El anión que contiene a los iones Ni1-Ni4 se une a tres iones Mn^{III} a través del átomo de oxígeno de uno de los grupos amida de cada uno de los ligandos *bpcb* con distancias de enlace Mn1-O8G, Mn2-O8J y Mn3-O18H de 2.168, 2.203 y 2.101 Å, respectivamente.

En el caso del anión que contiene a los iones Ni2-Ni3, la unión a los átomos Mn1 y Mn2 se realiza igualmente a través de átomos de oxígeno de los grupos amida de dos ligandos *bpcb* diferentes con distancias de enlace Mn1-O8E y Mn2-O18F de 2.172 y 2.234 Å, respectivamente. Sin embargo, la unión del tercer átomo de Mn^{III} (Mn3) se lleva a cabo

a través del átomo de nitrógeno pirimidínico del ligando *bpcb* que se une también el átomo de Mn²⁺.

La estructura completa de **18** consiste en capas de tipo (6,3) paralelas al plano formado por los ejes *a* y *b*. Dichas capas están constituidas por anillos hexagonales formando una típica estructura del tipo *panal de abeja* (figura 1.65).

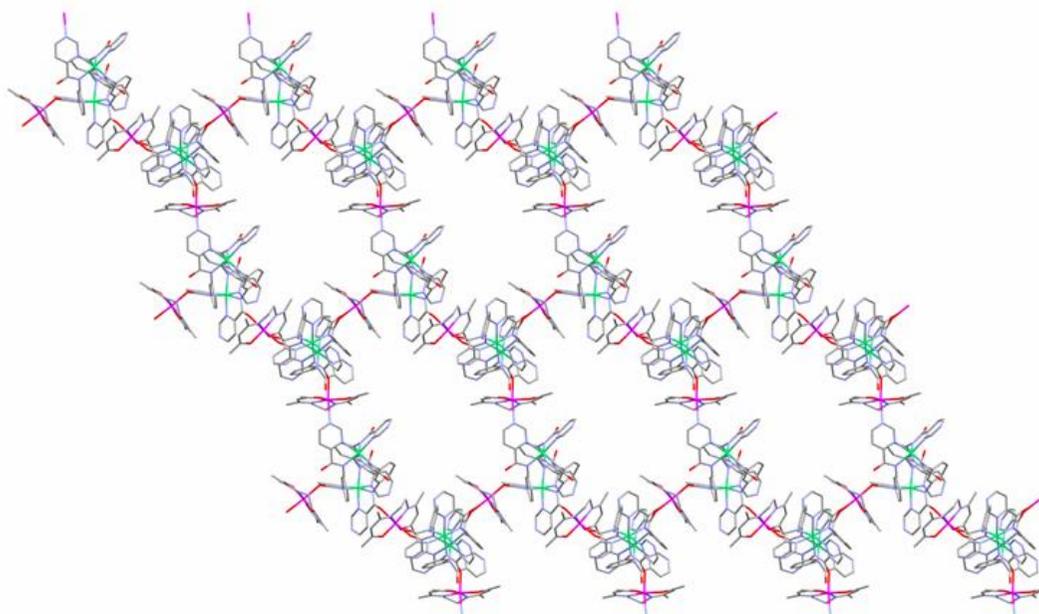


Figura 1.65: Vista del polímero bidimensional del tipo *panal de abeja* perpendicular a eje *c*.

Cada anillo hexagonal está formado por seis unidades [Ni₂(bpcb)₃]²⁻ y seis unidades [Mn(acen)]⁺ que se alternan unas con otras, de forma que los dímeros de níquel(II) ocupan los vértices del hexágono mientras que las unidades de manganeso(III) ocupan las aristas del mismo (figura 1.66).

La estructura 3D está formada por el apilamiento de tipo *abab*... de las capas (6,3) a lo largo del eje *c*. Cada capa se encuentra desplazada respecto a su vecina de modo que los valles de las unidades [Mn(acen)]⁺ son ocupados por los picos de las unidades dinucleares aniónicas [Ni₂(bpcb)₃]²⁻ (figura 1.67).

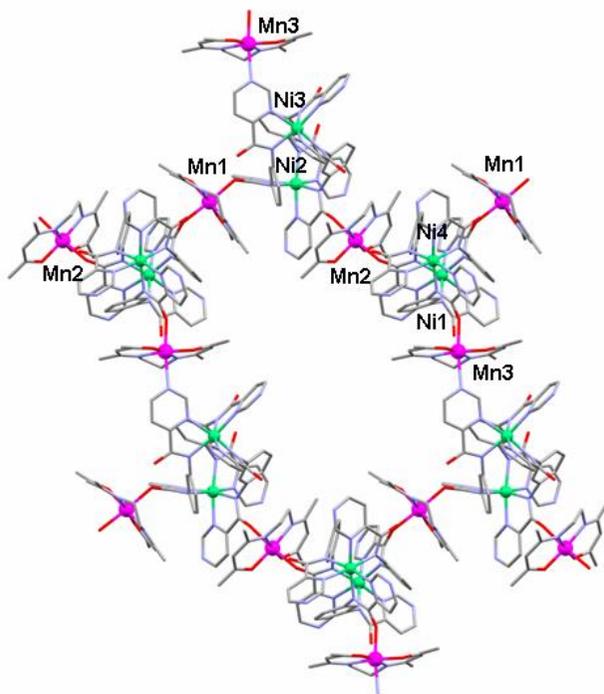


Figura 1.66: Representación del hexágono formado por los dímeros de níquel(II) y las unidades de manganeso(III)

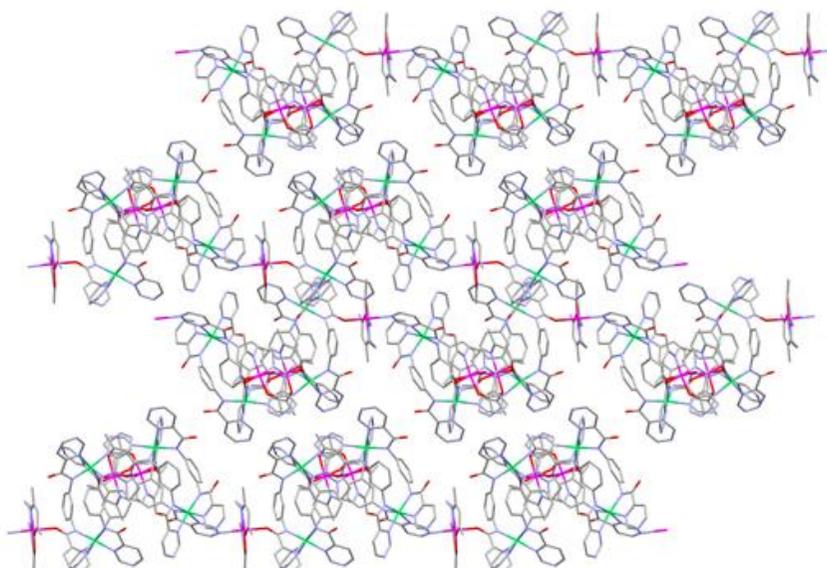


Figura 1.67: Apilamiento de 18

Las medidas magnéticas de **18** no se han podido realizar, por el momento, debido a la poca cantidad de muestra que se obtiene en cada síntesis.

1.6 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS CON EL LIGANDO H_2bpzcb

Se espera que este ligando se comporte de la misma manera que los anteriores y, que a través de los grupos carbonilo y los átomos de nitrógeno de los anillos de pirazina terminales se puedan obtener sistemas con estructuras extendidas más complejas que presenten interesantes propiedades magnéticas (figura 1.68).

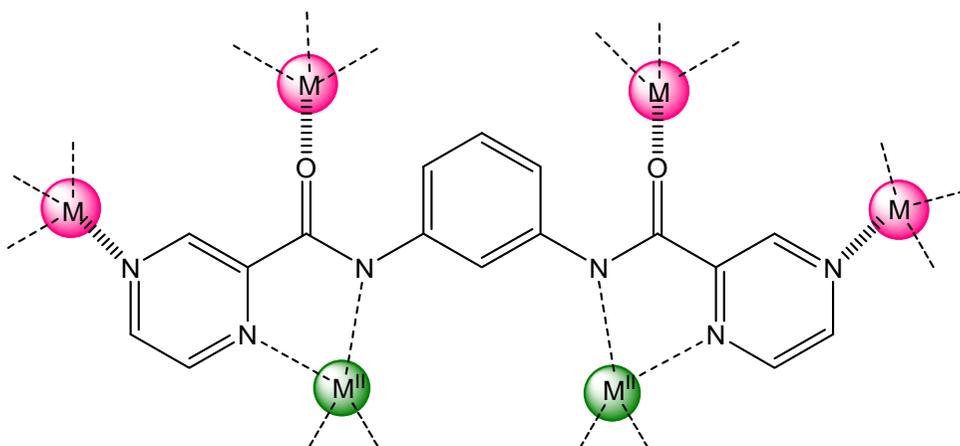


Figura 1.68: Representación de los posibles modos de coordinación del ligando para dar lugar a estructuras más extendidas.

1.6.1 Complejo $Na_2[Ni_2(bpzcb)_3] \cdot 16H_2O$ (19)

Al hacer reaccionar el ligando H_2bpzcb en medio básico con $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ se obtiene un helicato de níquel(II) de color canela, en el que los centros metálicos están unidos a través de tres ligandos puente $bpzcb$ bis-bidentados. Todos los intentos para obtener cristales de calidad adecuada para difracción de rayos X han sido infructuosos. Por ello, no se dispone de la estructura cristalina, pero ha sido caracterizado y se han estudiado sus propiedades magnéticas, con objeto de corroborar que presenta acoplamiento ferromagnético entre los iones Ni^{II} .

1.6.1.1 Propiedades magnéticas del compuesto 19

En la figura 1.69 se muestra la dependencia de χ_{MT} vs T (χ_M es la susceptibilidad molar por unidad Ni_2) para el compuesto **19** en el rango de temperaturas 2-300 K.

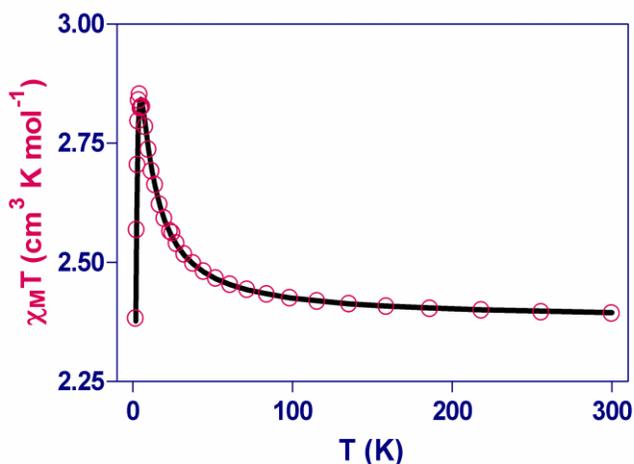


Figura 1.69: Dependencia de $\chi_M T$ vs T

El producto $\chi_M T$ a temperatura ambiente ($2.37 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) es muy similar al esperado para dos iones Ni^{II} de alto espín aislados magnéticamente ($S = 1$) con $g = 2.17$ ($2.35 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$). Al disminuir la temperatura, $\chi_M T$ aumenta continuamente hasta alcanzar un valor máximo de $2.83 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ a 5 K, que es menor que el esperado para dos iones Ni^{II} acoplados ferromagnéticamente con $S = 2$ y $g = 2.17$ ($3.53 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$). Por debajo de 5 K, $\chi_M T$ decrece debido al desdoblamiento a campo cero del estado fundamental $S = 2$ y/o a las interacciones intermoleculares a través de puentes de hidrógeno.

Para ajustar los datos experimentales de susceptibilidad magnética de **19** se ha utilizado el siguiente Hamiltoniano:

$$H = -JS_{Ni1}S_{Ni2} + D_{Ni}(S_{Ni1z}^2 + S_{Ni2z}^2) + g\beta H(S_{Ni1} + S_{Ni2})$$

donde J es la constante de acoplamiento magnético entre los iones Ni^{II} , D_{Ni} es la anisotropía local de los iones Ni^{II} y $S_{Ni,z}$ es la componente z del operador S_{Ni} . La susceptibilidad magnética se ha calculado mediante el programa MAGPACK¹⁸ tratando las interacciones intermoleculares (zJ) mediante la aproximación de campo molecular.

Del mejor ajuste realizado sobre los datos experimentales, se han obtenido los siguientes valores:

	J (cm ⁻¹)	g	$ D $ (cm ⁻¹)	zJ'
(19)	+2.30	2.17	3.8	-0.08

Tabla 1.33: Datos magnéticos obtenidos para el compuesto **19**

El valor de la constante de acoplamiento magnética obtenido se encuentra dentro del rango de valores encontrados para complejos dinucleares de níquel(II) que tienen ligandos con puentes *m*-fenileno.¹⁹

1.6.2 Complejo $[Cu_2(bpzcb)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ (**20**)

Al hacer reaccionar el ligando H_2bpzcb en medio básico con $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ se obtiene el compuesto **20** en forma de polvo, el cual no ha podido ser recristalizado en ningún disolvente inorgánico u orgánico habitual. Sin embargo, se obtienen cristales de este compuesto al hacer reaccionar el complejo $Na_2[Ni_2(bpzcb)_3] \cdot 16H_2O$ con $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, ya que el dímero de níquel(II), como ocurría con el ligando H_2bpcb , se rompe para formar el compuesto **20**, que es más estable termodinámicamente.

1.6.2.1 Estructura del compuesto **20**

La estructura de este compuesto se muestra en la figura 1.70 y sus parámetros cristalinos, distancias y ángulos de enlace más relevantes se recogen en la tabla 1.34.

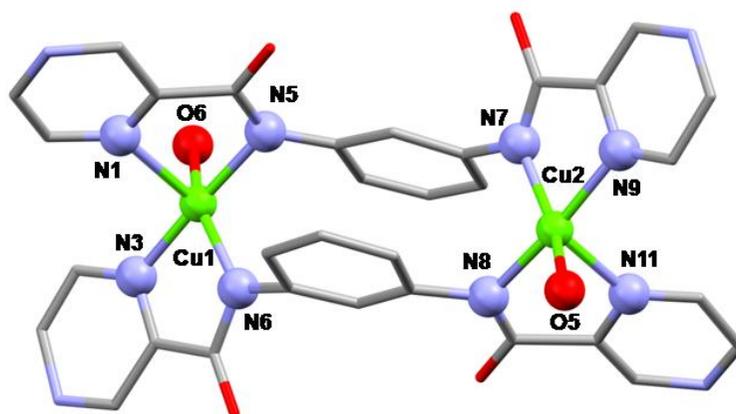


Figura 1.70: Vista de la estructura del compuesto **20** (C en gris, N en azul, O en rojo, Cu en verde)

[Cu₂(bpzcb)₂(H₂O)₂]-2H₂O	
Formula	C ₃₂ H ₂₈ N ₁₂ O ₈ Cu ₂
M _r (g/mol ⁻¹)	836
Sistema cristalino	Triclinico
Grupo espacial	P 1
a [Å]	7.6178
b [Å]	11.658
c [Å]	11.819
α [°]	116.89
β [°]	100.69
γ [°]	101.23
V [Å ³]	872
Z	1
ρ _{calcd} [g/cm ³]	1.591
μ (mm ⁻¹)	1.289
R1a [I>2σ (I)]	0.0976
wR2b [I>2σ (I)]	0.2522

a)

Distancias de enlace más significativas (Å)			
Cu1-N1	2.238	Cu2-N9	2.066
Cu1-N3	1.960	Cu2-N11	2.081
Cu1-N5	2.004	Cu2-N7	1.970
Cu1-N6	2.018	Cu2-N8	1.971
Cu1-O6	2.105	Cu2-O5	2.135
Cu1-Cu2	7.452	Cu-Cu inter	7.129
Ángulos de enlace más significativos (°)			
N1-Cu1-N5		79.41	
N3-Cu1-N6		82.92	
N7-Cu2-N9		79.48	
N8-Cu2-N11		80.51	

b)

Tabla 1.34: a) Parámetros cristalinos de **20**; b) Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace más significativos de **20**

La estructura de **20** consiste en unidades dinucleares neutras [Cu₂(bpzcb)₂(H₂O)₂] y dos moléculas de agua de cristalización, que interaccionan por enlaces de hidrógeno.

La esfera de coordinación de los iones Cu^{II} se forma por la unión de dos átomos de nitrógeno del grupo amida (con distancias de 2.004 y 2.018 Å para el átomo de Cu1, y 1.970 y 1.971 Å para el átomo de Cu2), dos átomos de nitrógeno de los anillos de pirazina (con distancias de 1.960 y 2.238 Å para Cu1, y 2.066 y 2.081 Å para Cu2) y una molécula de agua (con una distancia de 2.105 Å para Cu1 y 2.135 Å para Cu2). Por tanto, los iones Cu^{II} presentan un número de coordinación cinco. Siguiendo las mismas consideraciones que para sus compuestos análogos **2** y **14**, la geometría de coordinación ha sido evaluada con el programa SHAPE¹⁰ (Pirámide cuadrada esférica 2.95, Bipirámide trigonal 3.76, Octaedro vacante 3.12) obteniéndose una geometría intermedia entre todas ellas, aunque más cercana a la de pirámide de base cuadrada esférica.

El ligando presenta una conformación no plana, en la que los anillos de pirazina y benceno se encuentran girados alrededor del enlace C-N con ángulos diedros de 68.12° y

17.42°. Los anillos de benceno son paralelos con una distancia interplanar de 3.488 Å y se encuentran desplazados entre sí, adoptando, como es normal en este tipo de compuestos, una conformación *anti* que impide las interacciones π - π entre dichos anillos.

Existen fuertes interacciones por enlaces de hidrógeno (figura 1.71) entre los átomos de nitrógeno del anillo de pirazina, los átomos de oxígeno de los ligandos, la molécula de agua coordinada y las de cristalización con distancias dador-aceptor que se encuentran entre 2.640 y 3.027 Å.

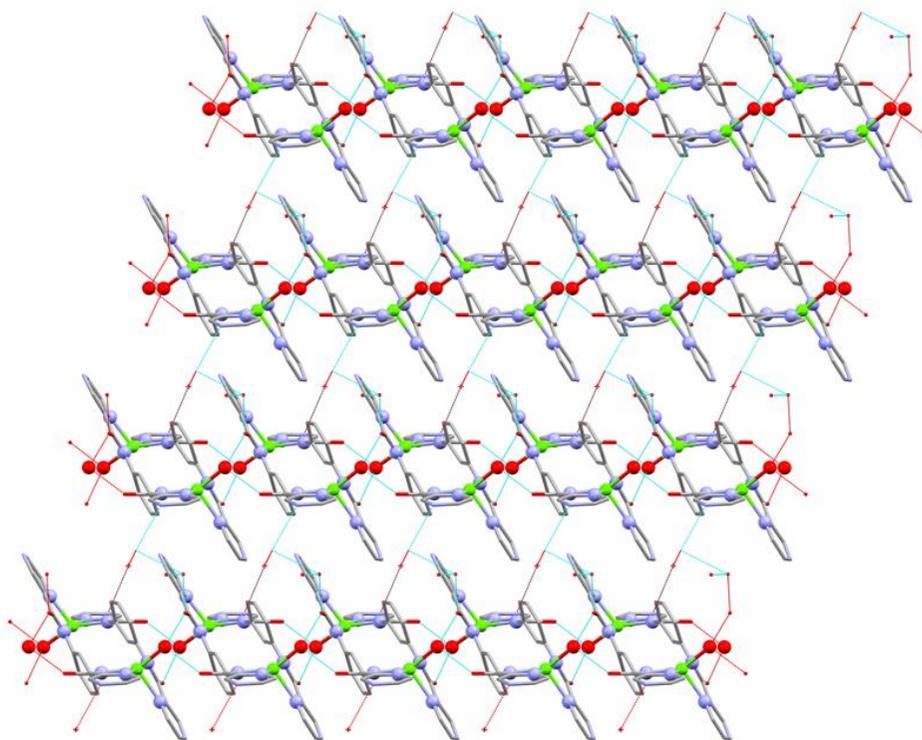


Figura 1.71: Enlaces de hidrógeno del compuesto 20

1.6.2.2 Propiedades magnéticas y cálculos computacionales del compuesto 20

En la figura 1.72a se muestra de la dependencia de $\chi_M T$ con la temperatura en el intervalo de 2-300 K para este compuesto.

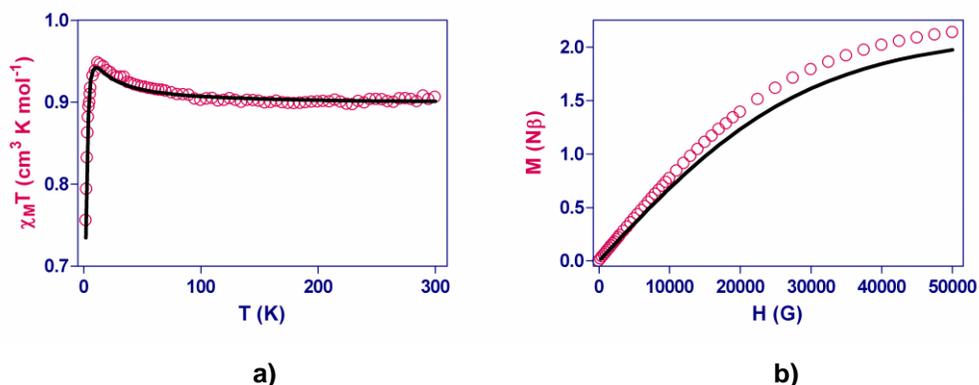


Figura 1.72: a) Dependencia de $\chi_M T$ vs T; b) Dependencia de M vs H para el compuesto 20

A temperatura ambiente el valor de $\chi_M T$ ($0.91 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) es similar al esperado para dos iones Cu^{II} aislados magnéticamente con un valor de $g = 2.19$ ($0.90 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$). A medida que disminuye la temperatura, $\chi_M T$ aumenta de forma continua hasta alcanzar un máximo de $0.95 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ a 12 K, lo que indica la existencia de una interacción ferromagnética entre los iones Cu^{II} a través del ligando puente *bpzcb*. Por debajo de 12 K, $\chi_M T$ disminuye hasta un valor de $0.76 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ debido probablemente, a la existencia de interacciones intermoleculares a través de enlaces de hidrógeno y/o al desdoblamiento a campo cero (ZFS) del estado fundamental $S = 1$.

La representación de la magnetización frente al campo (figura 1.72b) nos confirma la existencia de un acoplamiento ferromagnético entre los iones Cu^{II} ya que la curva experimental está por encima de la curva teórica de Brillouin para dos iones Cu^{II} aislados magnéticamente.

Los datos de susceptibilidad se analizaron mediante el siguiente Hamiltoniano:

$$H = -JS_1S_2 + D(S_z^2 - 1/3S^2) + g\beta(S_1 + S_2)H$$

que tiene en cuenta el desdoblamiento a campo cero del estado fundamental $S = 1$. Del mejor ajuste a la ecuación teórica indicada en la página 94, a la que se le añadió un término que tiene en cuenta las interacciones intermoleculares (zJ'), se obtuvieron los siguientes valores de los parámetros.

	J (cm ⁻¹)	g	$ D $ (cm ⁻¹)	zJ'
(20)	+5.74	2.19	≈ 0	-1.30

Tabla 1.35: Datos magnéticos del compuesto **20**

El valor de la constante de canje magnética es notablemente inferior al obtenido para el compuesto [Cu₂(bpcb)₂(H₂O)₂]₂·3H₂O (**14**), $J = +28.1$ cm⁻¹.

Cálculos teóricos por DFT proporcionan un valor teórico para J de +12.6 cm⁻¹. Este valor es del mismo signo, pero el doble en magnitud que el obtenido experimentalmente. Esta diferencia en magnitud puede deberse a las limitaciones propias de los cálculos DFT realizados como ya se ha expuesto en el apartado 1.4.2.3. En cualquier caso, los valores calculados para J en el compuesto **20**, tanto experimental ($J_{exp} = +5.74$ cm⁻¹) como teórico ($J_{DFT} = +12.6$ cm⁻¹) son muy inferiores, comparados con los obtenidos para los compuestos **2*** ([Cu₂(mbpb)₂(CH₃CN)₂], $J_{DFT} = +25.3$ cm⁻¹) y **14** ([Cu₂(bpcb)₂(H₂O)₂]₂·3H₂O, $J_{exp} = +28.1$ cm⁻¹, $J_{DFT} = +21.5$ cm⁻¹) en los que el número de coordinación también es cinco y la esfera de coordinación presenta una geometría similar (ver tabla 1.36).

	PCE	BT	OV
(2)	2.28	5.07	2.64
(14)	3.04	3.64	3.72
(20)	2.95	3.76	3.12

Tabla 1.36: Valores de CShM para las diferentes geometrías de los compuestos **2**, **14** y **20** (PCE es pirámide cuadrada esférica, BT es bipirámide trigonal y OV es octaedro vacante)

Los cálculos DFT realizados sobre el compuesto **20** en los cuales los anillos de pirazina se sustituyen por anillos de pirimidina no han modificado de manera notable los valores obtenidos para la constante de canje magnética, por lo que se puede concluir que, el tipo de disposición de los átomos de nitrógeno de los anillos exteriores, en posición *meta* (pirimidina) o en posición *para* (pirazina), no influye significativamente en la magnitud de la interacción de canje entre los centros metálicos. Así pues, la diferencia en la magnitud de la interacción de canje en los compuestos **20**, **14** y **2** parece no tener su

* Para **2** no se ha podido determinar el valor de J_{exp} debido a que se obtienen múltiples soluciones del ajuste. Ver sección 1.4.3.2

origen ni en la esfera de coordinación de los distintos iones metálicos ni en la naturaleza de los anillos aromáticos unidos al puente *m*-fenileno a través de grupos amida.

Esta diferencia puede tener su origen, por tanto, en la geometría adoptada por los ligandos *bpzcb*, *bpcb*, y *mbpb* en **20**, **14** y **2**, respectivamente. Así, si calculamos el grado de torsión que presentan entre sí los grupos amida a uno y otro lado del grupo *m*-fenileno, se observa que dicha torsión es mucho más acusada en **20** que en **14** y más aún que la existente en **2** (ver tabla 1.37 y figura 1.73a). Al estudiar la variación de *J* con respecto a la diferencia entre los ángulos diedros formados por el plano del anillo de *m*-fenileno con el plano del grupo amida a ambos lados del anillo de *m*-fenileno, se observa que existe una relación lineal entre la magnitud de la interacción de canje y dicha diferencia (T_2-T_1 , figura 1.73b). Cuanto mayor es la diferencia T_2-T_1 que muestra el ligando puente, menor es la magnitud de la interacción de canje a través de dichos ligandos, al producirse una pérdida en la efectividad del mecanismo de polarización de espín (figura 1.74).

	(1)	(2)	(14)	(20)
T_2-T_1 (°)	5.82	27.64	33.87	46.58

Tabla 1.37: Diferencia de los ángulos diedros entre el plano de los grupos amida y el plano del grupo fenileno

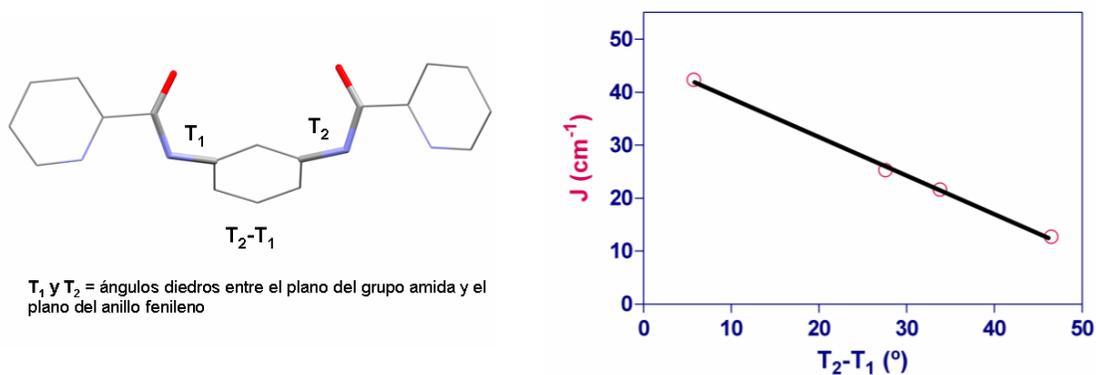


Figura 1.73: a) Esquema representativo del cálculo de la diferencia entre el plano del grupo amida con respecto al plano del grupo fenileno; b) Gráfica de correlación entre el valor de *J* calculado y diferencia T_2-T_1

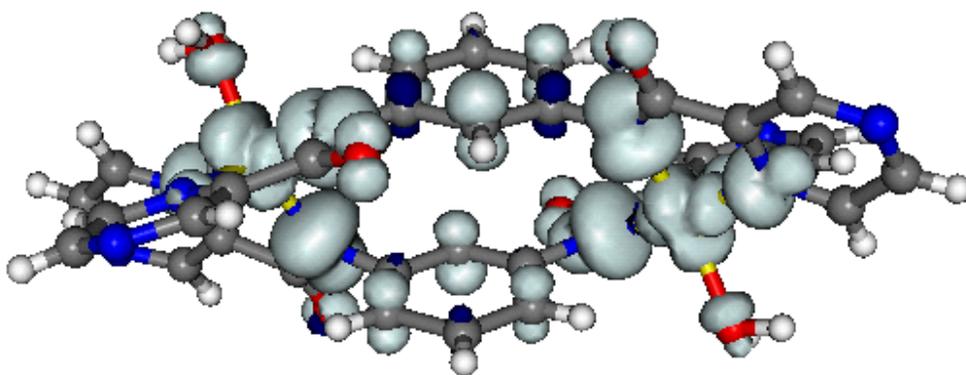


Figura 1.74: Distribución de la densidad de espín para el compuesto **20**

A la vista de estos resultados, parece ser que, además de la geometría adoptada por los iones Cu^{II} con un entorno de coordinación CuN₄, la diferencia T₂-T₁ es también un factor significativo en la transmisión de la interacción de canje y, consecuentemente, en el valor de *J*.

1.6.3 Complejo $\{[\text{Ni}_2(\text{bpzcb})_3]\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_5\}(\text{CF}_3\text{SO}_3)\cdot\text{THF}\cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**21**)

Al hacer reaccionar el complejo Na₂[Ni₂(bpzcb)₃] \cdot 16H₂O con triflatos de diferentes iones Ln^{III}, se obtienen sistemas unidimensionales 3d-3d-4f donde los átomos de oxígeno de los ligandos *bpzcb* son los que actúan de puente, quedando el átomo de nitrógeno del anillo de pirazina libre. Esto pone de manifiesto el carácter fuertemente oxofílico de los iones Ln^{III} y su poca apetencia por los átomos de nitrógeno libres de los anillos de pirazina.

1.6.3.1 Estructura cristalina del compuesto **21**

La estructura de **21** consiste en cadenas catiónicas unidimensionales que se extienden a lo largo de la dirección [1 0 1], formadas por unidades dinucleares [Ni₂(bpzcb)₃]²⁻ unidas a los iones Tb^{III} a través de puentes amidato, un ión triflato y moléculas de THF y agua de cristalización, todos ellos envueltos en enlaces de hidrógeno (figura 1.75). Los parámetros estructurales así como las distancias y ángulos de enlace más significativos se muestran en la tabla 1.38.

{[Ni₂(bpzcb)₃]Tb(H₂O)₅}(CF₃SO₃)·THF·5H₂O		Distancias de enlace más significativas (Å)	
Formula	C ₄₅ H ₈₀ N ₁₂ O ₁₆ Ni ₂ TbF ₃ S	Tb-O9	2.359
M _r (g/mol ⁻¹)	1411	Tb-O13	2.366
Sistema cristalino	Monoclínico	Tb-O5	2.373
Grupo espacial	P21/n	Tb-O16	2.382
a [Å]	11.001	Tb-O31	2.389
b [Å]	28.854	Tb-O1	2.212
c [Å]	18.858	Tb-O29	2.236
β [°]	101.021	Ni2-Ni3 intra	6.934
V [Å ³]	5876	Tb-Tb	10.077
Z	4	Ni3-Tb	6.346
ρ _{calcd} [g/cm ³]	1.595	Ni2-Tb	6.350
μ (mm ⁻¹)	1.944	Ángulos de enlace más significativos (°)	
R1a [$I > 2\sigma(I)$]	0.0576	Tb-Tb-Tb	120
wR2b [$I > 2\sigma(I)$]	0.158		

Tabla 1.38: a) Parámetros cristalinos de **21**; b) Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace de **21**

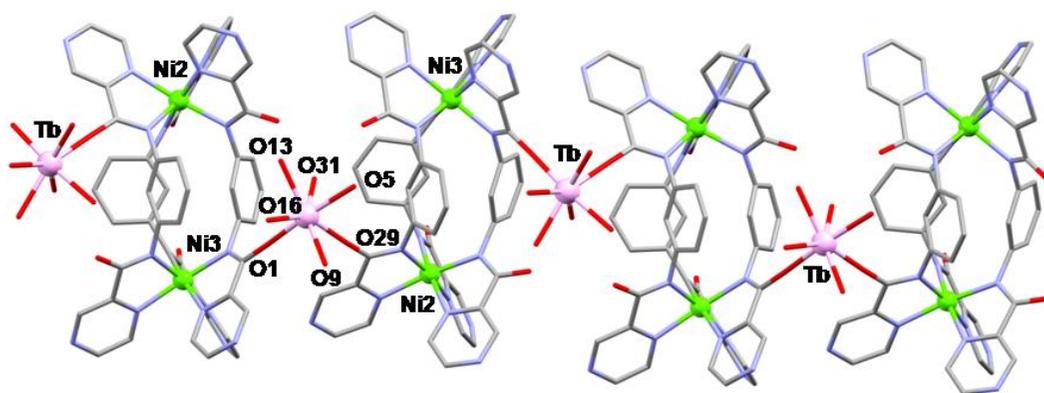


Figura 1.75: Estructura del compuesto **21** (C en gris, N en azul, O en rojo, Ni en verde, Ln en lila)

En las cadenas, los iones Tb^{III} están conectados a través de unidades dinucleares [Ni₂(bpzcb)₃]²⁻, que actúan de ligando puente bidentado. En este modo de coordinación cada unidad dinuclear está unida a dos iones Tb^{III} a través de dos átomos de oxígeno de dos ligandos *bpzcb* diferentes, con distancias Tb-O de 2.212 y 2.236 Å. Uno de estos átomos de oxígeno está localizado en la parte superior y otro en la parte inferior de la unidad dinuclear. Esto hace que los iones Tb^{III} adopten una disposición en zig-zag a lo largo de la cadena con un ángulo Tb-Tb-Tb de 120°.

El entorno de coordinación de los iones Tb^{III} se completa con cinco moléculas de agua dando lugar a un poliedro de coordinación TbO₇ con distancias Tb-O_{agua} en el intervalo 2.359-2.389 Å. El grado de distorsión del poliedro con respecto a los poliedros ideales de siete vértices, se cuantificó con el programa SHAPE¹⁰ de igual forma que para el compuesto **9** (Prisma trigonal apuntado 2.94, Octaedro apuntado 4.42, Bipirámide pentagonal 1.06). Por tanto, el ión Tb^{III} presenta una esfera de coordinación próxima a la de una bipirámide pentagonal. En dicho entorno, los átomos de oxígeno de los grupos amidato ocupan una posición axial y una ecuatorial adoptando una conformación *cis*. Los ángulos O-Tb-O *cis* oscilan entre 70.46 y 75.25°, mientras que el ángulo O-Tb-O *trans* es de 173.75 °.

A nivel supramolecular, los átomos de oxígeno libres de los ligandos *bpzcb* de una cadena interactúan con las moléculas de agua coordinadas a los iones Ln^{III} pertenecientes a una cadena vecina (distancias dador-aceptor en el rango de 2.574-2.867 Å) dando lugar a un sistema 2D (figura 1.76).

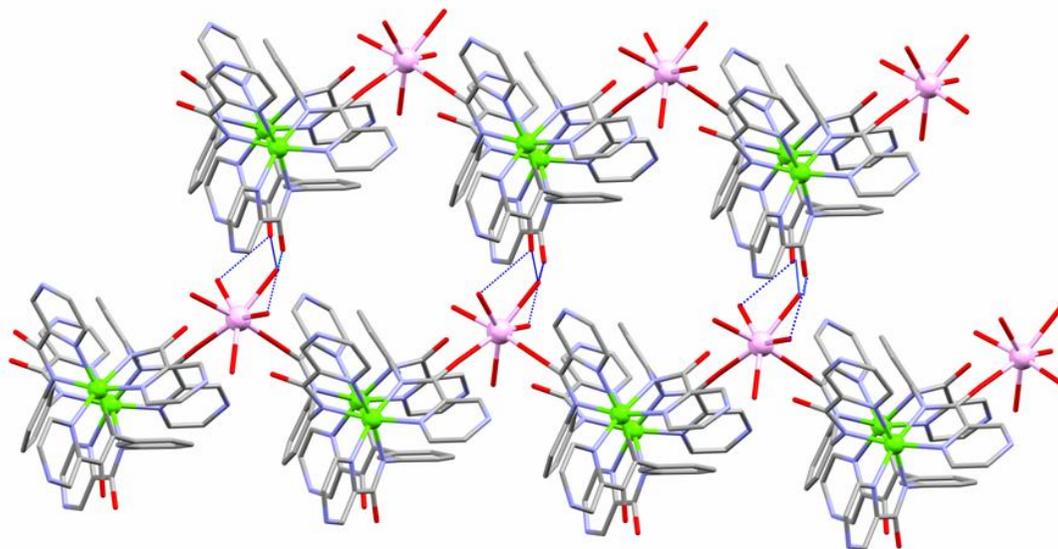


Figura 1.76: Sistema 2D para el compuesto **21**

A su vez existen interacciones entre las moléculas de agua de cristalización y el anión triflato (figura 1.77).

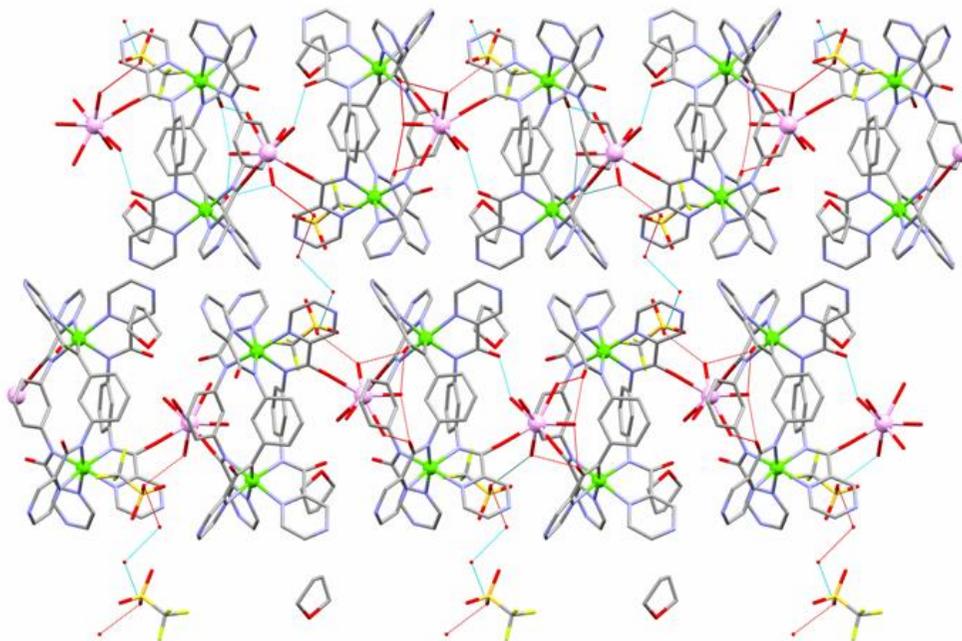


Figura 1.77: Vista de las interacciones entre las moléculas de disolvente en el compuesto 21

1.6.3.2 Propiedades magnéticas del compuesto 21

Las propiedades magnéticas del compuesto 21 en la forma $\chi_M T$ vs T (χ_M es la susceptibilidad magnética por unidad Ni_2Tb) a un campo de 1000 G se muestran en la figura 1.78a.

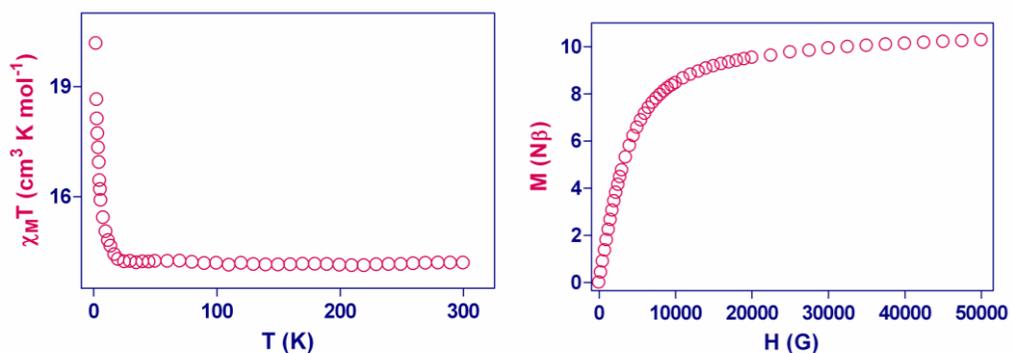


Figura 1.78: a) Dependencia de $\chi_M T$ vs T para 21. b) Dependencia de M vs H para 21

A temperatura ambiente, el valor de $\chi_M T$ (14.2 cm³ K mol⁻¹) es cercano al valor esperado (13.8 cm³ K mol⁻¹) para dos iones Ni^{II} ($S = 1$, $C = 1$ cm³ K mol⁻¹) y un ión Tb^{III} en la aproximación del ión libre ($S = 3$, $L = 3$, 7F_6 $g = 3/2$: $C = 11.815$ cm³ K mol⁻¹).²⁸

Este valor se mantiene prácticamente constante hasta 20 K, temperatura a partir de la cual comienza a crecer hasta alcanzar un máximo de 20.2 cm³ K mol⁻¹ a 2 K. Este comportamiento se debe a un acoplamiento ferromagnético entre los iones Ni^{II} y Tb^{III}, ya que el incremento a baja temperatura es mucho mayor que el que cabría esperar solo para dos iones Ni^{II} acoplados ferromagnéticamente.

En este caso la anisotropía del ión Tb^{III} debe ser más pequeña que en el compuesto **9** (también con un poliedro de coordinación LnO₇), ya que no se observa disminución de $\chi_M T$ al bajar la temperatura desde 300 K. Si la anisotropía es pequeña, los subniveles Stark estarán separados por una energía pequeña y, por tanto, todos estarán poblados en la zona de altas temperaturas (50-300 K), no observándose una disminución significativa del producto $\chi_M T$ al bajar la temperatura. Las diferencias en distancias y ángulos de enlace entre **21** y el compuesto **9**, podrían explicar la menor anisotropía en **21** (el poliedro TbO₇ está más distorsionado en **9** que en **21**).

Otra posibilidad para explicar el comportamiento de $\chi_M T$ vs T en la zona de altas temperaturas es que la constante de acoplamiento J_{NiTb} sea más ferromagnética que en **9**, enmascarando el efecto de la despoblación de los niveles Stark. El hecho de que la media de las distancias Tb-O_{amidato} sea menor en **21** podría ayudar a que J_{NiTb} aumente. Finalmente, habría que considerar el sistema de enlaces de hidrógeno presentes en el sistema. En **21**, cuatro moléculas de agua coordinadas al ión Tb^{III} se encuentran unidas mediante enlaces de hidrógeno a los átomos de oxígeno de los grupos amida de unidades Ni₂ vecinas, mientras que la quinta molécula de agua se une por enlace de hidrógeno a un grupo amida de la misma unidad dinuclear a la que se encuentra unido el ión Tb^{III}. Sin embargo, en el compuesto **9**, tres moléculas de agua forman enlaces con los grupos amida de unidades Ni₂ vecinas, mientras que las dos restantes lo hacen con grupos amida de la misma unidad Ni₂ (figura 1.79).

Este cambio en los enlaces de hidrógeno podría hacer que aumente la interacción ferromagnética en el sistema. Los resultados preliminares encontrados para el compuesto

$[\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_9][\text{Ni}_2(\text{bpzcb})_3](\text{OH})\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, cuya estructura consiste en aniones $[\text{Ni}_2(\text{bpzcb})_3]^{2-}$, cationes $[\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$, aniones hidróxido y cinco moléculas de agua de cristalización, todos unidos por enlaces de hidrógeno, avalan esta hipótesis, pues, sorprendentemente, presenta interacción ferromagnética. Este hecho demuestra que los enlaces de hidrógeno son capaces de transmitir dicha interacción en este tipo de compuestos.

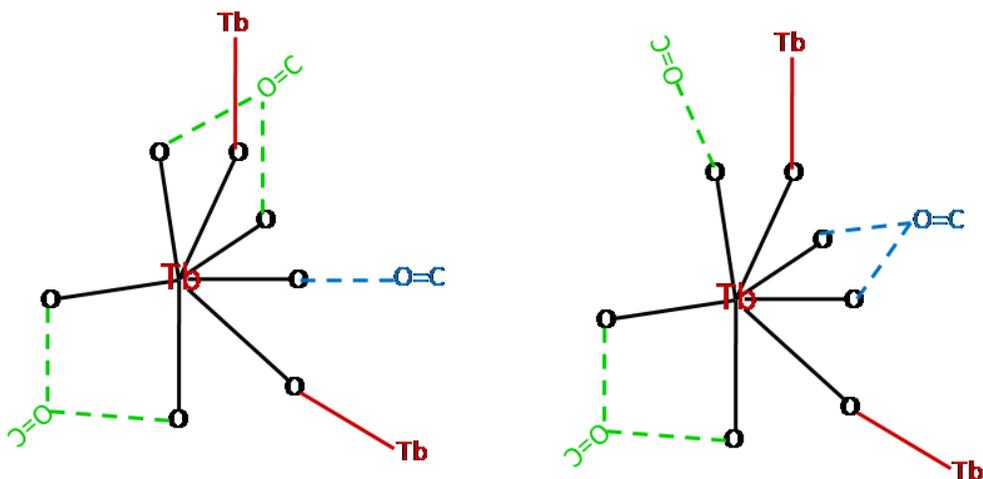


Figura 1.79: Enlaces de hidrógeno para los compuestos **21** (izq) y **9** (dcha). (en verde las interacciones a unidades vecinas, en azul entre misma unidad, en rojo los puentes O-amidato de la cadena)

La dependencia de la magnetización con el campo magnético a 2 K presenta en la figura 1.78b una lenta saturación de la magnetización a campo alto, lo que puede indicar, por una parte, la presencia de niveles excitados que se encuentran poblados térmicamente y por el campo magnético y, por otra, la presencia de anisotropía, que debe ser menor que la observada en el compuesto **9**, **10** y **11**.

A pesar de que **21** es un buen candidato para comportarse como SCM, los estudios en campo alterno no muestran señal fuera de fase, por lo que a temperaturas por encima de 2 K este compuesto no presenta comportamiento de SCM.

1.6.4 Complejos $[[\text{Ni}_2(\text{bpzcb})_3]\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)] \cdot 2\text{THF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_n$ (**22**) y $[[\text{Ni}_2(\text{bpzcb})_3]\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)] \cdot 2\text{THF} \cdot 6\text{H}_2\text{O}]_n$ (**23**)

Siguiendo el mismo procedimiento de obtención que para el compuesto **21**, con la única diferencia de cambiar la sal del lantánido utilizada (triflato por nitrato), se obtienen cadenas similares a las anteriores, pero en este caso el contraión se coordina a los iones Ln^{III}.

1.6.4.1 Estructura cristalina de los compuestos **22** y **23**

Los compuestos **22** y **23** son isoestructurales y consisten en cadenas neutras $\{[\text{Ni}_2(\text{bpzcb})_3]\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)]_n$, moléculas de THF y agua de cristalización (figura 1.80). En la tabla 1.39 se muestran los parámetros cristalinos de dichos compuestos. Estas cadenas, en general, son similares a las del compuesto **21** donde los iones Ln^{III} están conectados a través del complejo de níquel(II), que actúa como ligando puente bidentado. Así, cada unidad dimérica se une a dos iones Ln^{III} a través de dos átomos de oxígeno de dos ligandos diferentes haciendo que los iones Ln^{III} adopten una conformación zig-zag a lo largo de la cadena con un ángulo Ln-Ln-Ln de 100.3° para **22** y 100.6° para **23**. La esfera de coordinación de los iones Ln^{III} se completa con moléculas de agua y un ión nitrato bidentado, dando lugar a una geometría dodecaédrica LnO₈.

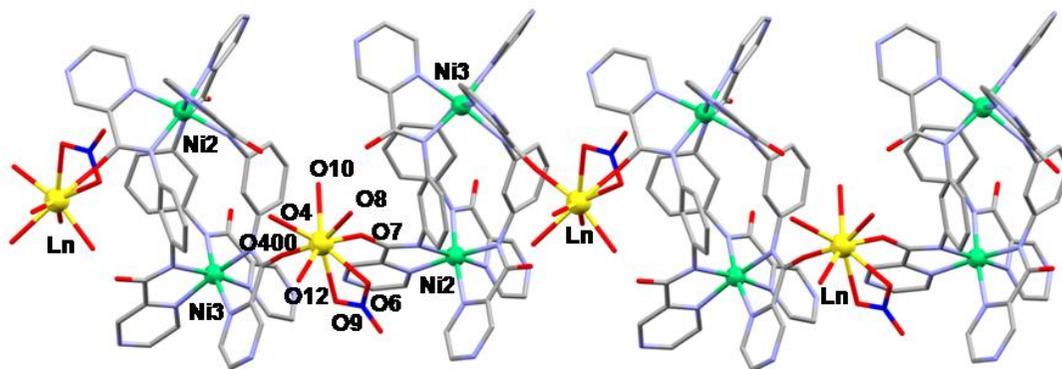


Figura 1.80: Estructura de los compuestos **22** y **23** (C en gris, N en azul, O en rojo, Ni en verde, Ln en amarillo)

	(22)	(23)
Formula	C ₆₀ H ₁₀₀ N ₂₀ O ₁₂ Ni ₂ Gd	C ₆₀ H ₁₀₀ N ₂₀ O ₁₂ Ni ₂ Tb
M _r (g/mol ⁻¹)	1569	1570
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P21/c	P21/c
a [Å]	13.390	13.282
b [Å]	24.953	24.900
c [Å]	20.781	20.701
β [°]	107.63	107.98
V [Å ³]	6617	6514
Z	4	4
ρ _{calcd} [g/cm ³]	1.574	1.601
μ (mm ⁻¹)	1.631	1.724
R1a [I>2σ (I)]	0.0689	0.0688
wR2b [I>2σ (I)]	0.1994	0.1998

Tabla 1.39: Parámetros cristalinos de los compuestos 22 y 23

A continuación se muestran las tablas 1.40 y 1.41 con las distancias y ángulos más significativos de estos compuestos:

Distancias de enlace más significativas (Å)			
Gd-O12	2.365	Gd-O400	2.251
Gd-O8	2.375	Gd-O7	2.264
Gd-O4	2.441	Ni2-Ni3 intra	6.918
Gd-O10	2.448	Gd-Gd	10.551
Gd-O6	2.522	Ni2-Gd	6.211
Gd-O9	2.524	Ni3-Gd	6.396
Ángulos de enlace más significativos (°)			
Gd-Gd-Gd	100.3		

Tabla 1.40: Distancias (Å) y ángulos (°) más significativos del compuesto 22

Distancias de enlace más significativas (Å)			
Tb-O12	2.317	Tb-O400	2.238
Tb-O8	2.359	Tb-O7	2.245
Tb-O4	2.426	Ni2-Ni3 intra	6.909
Tb-O10	2.428	Tb-Tb	10.511
Tb-O6	2.503	Ni2-Tb	6.183
Tb-O9	2.510	Ni3-Tb	6.368
Ángulos de enlace más significativos (°)			
Tb-Tb-Tb	100.6		

Tabla 1.41: Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace más significativos del compuesto **23**

Aunque las cadenas son similares a las del compuesto **21**, existen algunas diferencias importantes:

- La principal diferencia es la geometría de coordinación de los iones Ln^{III} que en este caso es dodecaédrica, y en el caso de **21** es de bipirámide pentagonal. Los iones Ln^{III} están coordinados a dos átomos de oxígeno de dos ligandos de dos unidades dinucleares diferentes (con distancias de 2.251 y 2.264 Å para **22** y 2.238 y 2.245 Å para **23**), moléculas de agua (con distancias en el intervalo 2.365-2.448 Å para **22** y 2.317-2.428 Å para **23**) y a un ión nitrato (con distancias de 2.522 y 2.524 Å para **22** y 2.503 y 2.510 Å para **23**).
- Como consecuencia de que las distancias Ln-O sean mayores para los compuestos **22** y **23**, la distancia Ln-Ln también lo es. Sin embargo, la distancia Ni-Ni es más corta que en el compuesto **21**.
- Esto también supone que el ángulo Ln-Ln-Ln (100.3° para **22** y 100.6° para **23**) sea significativamente menor que el observado para el compuesto **21** (120°).
- Existen interacciones entre los átomos de oxígeno de los grupos carbonilo de los ligandos, las moléculas de agua coordinadas a los iones Ln^{III}, así como con las moléculas de agua de cristalización, pero no existen interacciones entre cadenas como ocurría en el caso de **21** (figura 1.81).

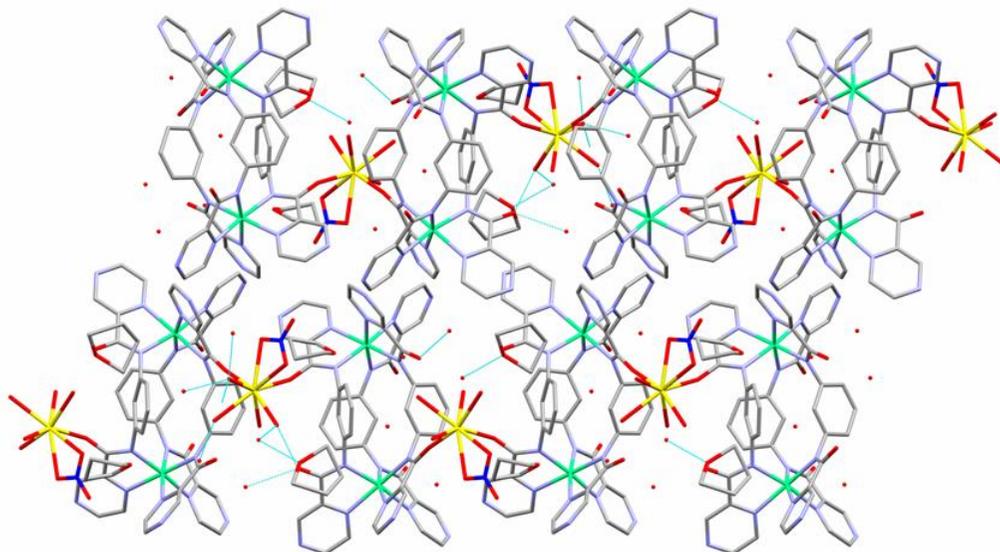


Figura 1.81: Enlaces de hidrógeno para los compuestos **22** y **23**

Hay que señalar que en el compuesto que tiene el anión triflato (**21**), los iones Tb^{III} presentan un entorno de coordinación TbO_7 , mientras que en los compuestos con anión nitrato (**22** y **23**), los iones Ln^{III} presentan un entorno de coordinación LnO_8 , justo al contrario de lo que ocurre en los compuestos **9**, **10**, **11** y **12**.

1.6.4.2 Propiedades magnéticas del compuesto **22**

Las propiedades magnéticas del compuesto **22** en la forma de $\chi_M T$ en función de la temperatura entre 300 y 2 K (χ_M es la susceptibilidad magnética por unidad de Ni_2Gd) se indican en la figura 1.82a.

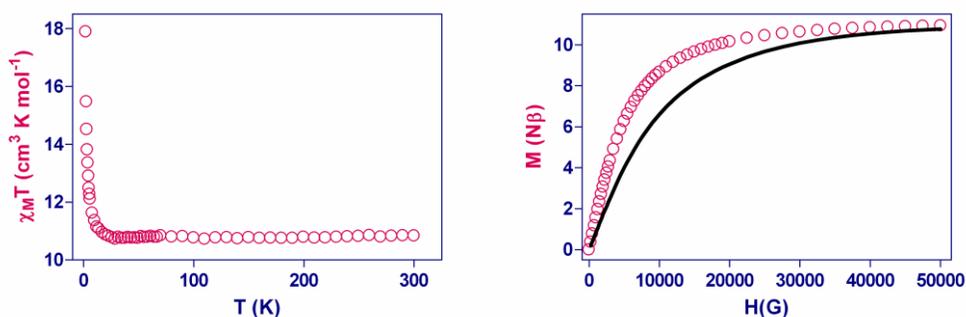


Figura 1.82: a) Dependencia de $\chi_M T$ vs T para **22**. b) Dependencia de M vs H para **22**

El valor de $\chi_M T$ a temperatura ambiente es de $10.8 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, el cual es cercano al esperado ($9.875 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) para dos iones Ni^{II} y un ión Gd^{III} aislados magnéticamente ($S_{\text{Gd}} = 7/2$, $S = 1$, $g_{\text{Gd}} = 2.0$, $g_{\text{Ni}} = 2.0$). Este valor se mantiene prácticamente constante hasta los 20 K, temperatura a partir de la cual comienza a aumentar hasta alcanzar un máximo de $17.9 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ a 2 K que se corresponde con dos iones Ni^{II} y un ión Gd^{III} acoplados ferromagnéticamente. En el caso de la magnetización (figura 1.82b), la curva teórica de Brillouin para dos iones Ni^{II} y un ión Gd^{III} con $g = 2$ está por debajo de la curva experimental, confirmando así el acoplamiento ferromagnético existente entre los iones Ni^{II} y Gd^{III}.

1.6.4.3 Propiedades magnéticas del compuesto 23

Para este compuesto, la dependencia con la temperatura del producto de $\chi_M T$ (donde χ_M es la susceptibilidad por unidad Ni₂Tb) en el intervalo de temperatura 2-300 K se recoge en la figura 1.83a.

El valor de $\chi_M T$ a temperatura ambiente ($12.9 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) está próximo al esperado ($13.8 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) para dos iones Ni^{II} ($S = 1$, $C = 1 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) y un ión Tb^{III} libres ($S = 3$, $L = 3$, 7F_6 $g = 3/2$; $C = 11.815 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$).²⁸ Al disminuir la temperatura, el valor de $\chi_M T$ se mantiene prácticamente constante hasta los 20 K, temperatura a partir de la cual comienza a aumentar significativamente hasta alcanzar un valor máximo de $16.7 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ a 2 K que se corresponde con un acoplamiento ferromagnético entre los iones Ni^{II} y los iones Tb^{III}.

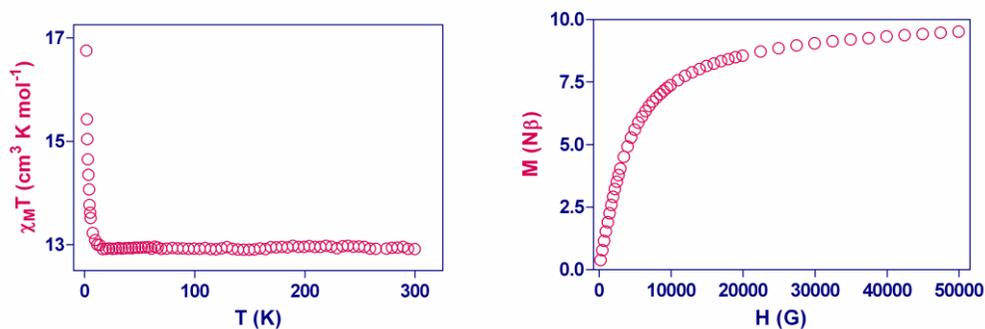


Figura 1.83: a) Dependencia de $\chi_M T$ vs T para 23. b) Dependencia de M vs H para 23

La presencia de interacción ferromagnética en este compuesto se confirma con el acoplamiento ferromagnético para el compuesto **22**, pues, como se indicó previamente, los iones Tb^{III} , presentan, desde el punto de vista del acoplamiento magnético, el mismo comportamiento que el Gd^{III} .

Al igual que para el compuesto **21**, la representación de la magnetización frente al campo (figura 1.83b) nos sugiere la existencia de estados excitados poblados térmicamente y la presencia de anisotropía.

Estudios de las propiedades magnéticas en presencia de campos magnéticos alternos no muestran la aparición de señales de susceptibilidad fuera de fase, lo que indica que este compuesto no se comporta como SCM.

1.7 CONCLUSIONES

A partir de los ligandos H_2mbpb , H_2bpcb y H_2bpzcb se han conseguido preparar helicanos dinucleares de cobre(II) (**1**, **14** y **20**) que presentan, como se había previsto, un acoplamiento ferromagnético entre los centros metálicos mediante un mecanismo de polarización se espín.

Se han realizado cálculos computacionales para entender y validar los resultados experimentales. El hecho de que el valor de la constante de acoplamiento teórica en **1** ($+42.2 \text{ cm}^{-1}$) difiera de la experimental ($+21.1 \text{ cm}^{-1}$), puede deberse a la flexibilidad de la estructura que permite la modificación de la geometría de coordinación con la temperatura.

Cálculos DFT sobre distintos modelos de complejos dinucleares de Cu(II) con una sola hebra y un entorno de coordinación de tipo CuN_4 (los átomos de nitrógeno del segundo ligando se han sustituido por moléculas de amoníaco) han mostrado que la constante de acoplamiento magnético aumenta a medida que el ángulo diedro entre los planos de los grupos amida y el plano del anillo de *m*-fenileno central se acerca a 90° y la geometría es más próxima a tetraédrica. Este resultado nos ha llevado a intentar obtener helicanos en donde el ión metálico Cu^{II} presente una esfera de coordinación tetraédrica, pero hasta el momento todos los resultados han sido infructuosos.

Para el compuesto **20**, la magnitud de la interacción de canje es muy inferior a la que presentan sus homólogos **2** y **14**. Esto es debido a que en **20**, la diferencia entre los ángulos formados por el plano del anillo fenileno con el plano de los grupos carboxamida a ambos lados del anillo fenileno (T_2-T_1) es mucho mayor que la que presentan **2** y **14**. Cálculos DFT sobre los compuestos **1**, **2**, **14**, y **20**, han demostrado que existe una relación lineal entre la magnitud de la interacción de canje y T_2-T_1 , de modo que cuanto mayor es la diferencia T_2-T_1 que muestra el ligando puente, menor es la magnitud de la interacción de canje a través de dichos ligandos. Este es debido a que al aumentar T_2-T_1 disminuye la efectividad del mecanismo de polarización de espín y como consecuencia el valor de J .

Por tanto, se puede concluir a partir de los estudios teóricos, que los dos factores que afectan más significativamente a la transmisión de la interacción de canje por el mecanismo de polarización de espín son la geometría de coordinación adoptada por los iones Cu^{II} con un entorno CuN_4 y la diferencia de los ángulos diedros entre los planos del anillo fenileno y los grupos amida a ambos lados del mismo. Además, el primer factor parece ser mucho más significativo que el segundo a la hora de determinar el valor de J .

Estudios DFT han demostrado que el valor de la constante de acoplamiento apenas varía al cambiar los anillos de piridina terminales por anillos de pirimidina o pirazina. Esto nos lleva a concluir que el hecho de que haya un átomo de nitrógeno más en los anillos terminales no influye significativamente sobre las propiedades magnéticas.

La estrategia de usar **1** como bloque precursor frente a otros complejos metálicos con posiciones accesibles a los átomos de oxígeno de los grupos amida, no ha dado resultados positivos. Así, la reacción entre **1** y $[\text{Mn}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ha generado un compuesto bimetalico en el que los bloques precursores se encuentran unidos por enlaces de hidrógeno que involucran a los átomos de oxígeno de los grupos amida y a las moléculas de agua coordinadas en *trans* en el $[\text{Mn}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$. No se ha producido la coordinación de los átomos de oxígeno del grupo amidato puente porque estos grupos no son lo suficientemente nucleofílicos como para desplazar a las moléculas de agua del complejo de manganeso(II).

Las constantes de acoplamiento intradinucleares e internucleares (entre Cu_2 y Mn) no se han podido determinar experimentalmente, ya que a partir de los datos experimentales pueden realizarse varios ajustes de similar calidad. Por ello, se determinaron las constantes teóricamente, teniendo en cuenta que las distancias entre los átomos de Cu^{II} y Mn^{II} no son iguales, generando un triángulo equilátero. Las constantes de acoplamiento calculadas son: $J = +25 \text{ cm}^{-1}$, $J' = -0.27 \text{ cm}^{-1}$ y $J'' = -0.15 \text{ cm}^{-1}$. Hay que señalar que para J' y $J'' < -0.15 \text{ cm}^{-1}$, las interacciones intermoleculares antiferromagnéticas predominan sobre las ferromagnéticas, de acuerdo a lo que se observa experimentalmente.

Mediante modelos teóricos con un solo ligando y geometrías de coordinación pirámide de base cuadrada, bipirámide trigonal y octaedro vacante se observa que la variación para los tres modelos no es muy grande, presentando mayor valor de J el correspondiente a la geometría bipirámide trigonal.

Cuando se utilizan iones metálicos que tienen gran tendencia a adoptar una geometría de coordinación octaédrica, se obtienen complejos de tipo meso-helicato de tres hebras. Como era de esperar los compuestos de níquel(II) (**5**, **6**, **13** y **19**) presentan interacciones ferromagnéticas mediante el mecanismo de polarización de espín, lo cual ha sido corroborado por cálculos teóricos de tipo DFT.

El complejo de zinc(II) (**4**) presenta luminiscencia a 450 nm cuando se excita a 300 nm. Sin embargo, en contra de lo que cabría esperar, su luminiscencia disminuye con respecto al ligando. Por el momento no podemos justificar este resultado experimental.

La reacción con una sal de Co^{II} da lugar a un complejo de cobalto(III). En el transcurso de la reacción se produce la oxidación de Co^{II} a Co^{III}, la cual se encuentra favorecida por el gran campo de los ligandos creado por los átomos de nitrógeno de los ligando completamente desprotonados, hecho que, por otra parte, es bien conocido.

Las interacciones lado-cara de tipo C-H... π entre los anillos de *m*-fenileno de ligandos vecinos en los compuestos diamagnéticos de Zn^{II} (**4**) y Co^{III} (**3**), dan lugar a un apantallamiento del protón en posición dos (H₁₂), haciendo que se produzca un gran desplazamiento a campo alto (entre 4 y 5 ppm) de su señal en el espectro de ¹H-RMN con respecto a la posición de la misma señal en el espectro del ligando libre.

Los compuestos de zinc(II) (**4**) y níquel(II) (**5**) interaccionan con el pBR322 modificando su morfología (se producen estructuras superenrolladas y pliegues en las cadenas de ADN). El hecho de que el compuesto de zinc(II) presenta la unión de un mayor número de formas sobre la superficie de la mica que el compuesto de níquel(II), puede deberse, ya que ambos complejos son isoestructurales, a la distinta naturaleza de los iones metálicos (diferente comportamiento magnético, diferente estabilidad termodinámica y reactividad, etc).

Al ensamblar el bloque precursor $[\text{Ni}_2(\text{mbpb})_3]^{2-}$ con iones Co(II) no se obtiene el complejo esperado con grupos O-amidato puente, sino la sal bimetalica $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}_2(\text{mbpb})_3]\text{THF}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**7**). También se han utilizado otros precursores de tipo Ni^{II} , $\text{Cu}(\text{tren})_2$ y $\text{Co}(\text{tetren})_2$ ($\text{tren} = \text{Tris}(2\text{-aminoetil})\text{amina}$; $\text{tetren} = \text{tetraetilenpentamina}$) con una posición de coordinación accesible, pero en todos los casos se formaron sales bimetalicas en las que los dos bloques precursores cocrystalizan de forma independiente en la estructura y no el esperado complejo bimetalico con grupos O-amidato puente. Este hecho hace pensar que los átomos de oxígeno del grupo carbonilo no son lo suficientemente nucleofílicos como para enlazar a otros iones metálicos de transición o que estos iones metálicos no tienen la suficiente afección por estos grupos, dando lugar en todos los casos a sales iónicas.

Sin embargo, al utilizar como bloque precursor $[\text{Ni}_2(\text{bpcb})_3]^{2-}$ se han obtenido trímeros con sales metálicas de Ni^{II} , Co^{II} y Zn^{II} . En todos los casos los iones metálicos se han unido a la unidad Ni_2 a través del átomo de nitrógeno de uno de los anillos de pirimidina que hay libre. Esto es debido a que el átomo de nitrógeno de los anillos de pirimidina es lo suficientemente básico para enlazar a iones metálicos. Con excepción del compuesto **17**, que presenta las mismas propiedades que **13**, debido a que el Zn^{II} no influye por ser diamagnético, en los compuestos **15** y **16** predomina el acoplamiento antiferromagnético en la curva $\chi_{\text{M}}T$ vs T . Esto se debe a la existencia de dos tipos de interacciones magnéticas diferentes, una ferromagnética entre los iones Ni^{II} pertenecientes a la unidad dinuclear, y una antiferromagnética y de mayor magnitud entre uno de los iones Ni^{II} de la unidad dinuclear y el ión metálico unido al átomo de nitrógeno del anillo de pirimidina.

Al ensamblar el complejo precursor dinuclear aniónico $[\text{Ni}_2(\text{mbpb})_3]^{2-}$ con AgNO_3 se obtiene un compuesto unidimensional en el que los cationes Ag^{I} se encuentran unidos a las unidades dinucleares Ni_2 a través de los átomos de oxígeno de los grupos amidato y a través de interacciones $\text{Ag}-\pi_{\text{benzeno}}$. Esto demuestra, de forma inequívoca, que el complejo $[\text{Ni}_2(\text{mbpb})_3]^{2-}$ puede actuar como "ligando" a través de los átomos de oxígeno de los grupos amidato para unirse a iones metálicos con posiciones vacantes o accesibles a dichos átomos de oxígeno.

El uso del complejo dinuclear aniónico $[Ni_2(mbpb)_3]^{2-}$ generado “*in situ*” y de la unidad $[Ni_2(bpzcb)_3]^{2-}$ como “ligando” con cationes Ln^{III} ($Ln^{III} = Tb, Dy$ y Gd) permite la formación de sistemas unidimensionales catiónicos Ni_2Ln . En las cadenas, los iones Ln^{III} se unen a los dímeros de níquel(II) a través de los átomos de oxígeno libres de los grupos amidato pertenecientes a los ligandos, quedando, en el caso del ligando H_2bpzcb , el átomo de nitrógeno del anillo de pirazina libre. Esto nos indica la poca reactividad de este átomo de nitrógeno del ligando H_2bpzcb frente a iones Ln^{III} .

En estos compuestos se observan dos geometrías diferentes para los iones Ln^{III} . Los compuestos **9** y **21** presentan un entorno de coordinación LnO_7 que da lugar a una geometría bipirámide pentagonal, mientras que los compuestos **10**, **11**, **12**, **22** y **23** presentan una geometría dodecaédrica (LnO_8). Hay que señalar que el uso de nitrato para el ligando H_2mbpb da lugar a una geometría LnO_7 , mientras que el uso de triflato da lugar a un entorno de coordinación LnO_8 , justo lo contrario que ocurre con el ligando H_2bpzcb . En todos estos compuestos la interacción entre los iones Ni^{II} y los iones Ln^{III} es de tipo ferromagnético. En los compuestos **21** y **23** no se observa, a diferencia de lo que ocurre en los compuestos **9** y **11**, una disminución del producto $\chi_M T$ al bajar la temperatura desde 300 K, lo cual puede ser debido a que: (i) la anisotropía en estos compuestos **21** y **23** sea menor y, por tanto, todos los subniveles Stark se encuentren poblados a altas temperaturas (ii) la interacción entre los iones Ni^{II} y Tb^{III} sea más fuerte en los compuestos **21** y **23** (iii) a las interacciones por enlaces de hidrógeno que, según resultados preliminares para otros compuestos 3d-4f, podrían transmitir también interacciones ferromagnéticas.

A pesar de la gran anisotropía de los iones Tb^{III} y Dy^{III} y de la existencia de una interacción ferromagnética a lo largo de las cadenas 3d-3d-4f, los compuestos **9**, **11**, **12**, **21** y **23** no presentan relajación lenta de la magnetización y consecuentemente comportamiento SCM. La ausencia de comportamiento de cadena imán puede ser debido a que las interacciones intracadena $Ni-Ln^{III}$ son débiles y no permiten el establecimiento de una distancia de correlación larga a lo largo de la cadena por encima de 1.8 K. Las interacciones intercadenas a través de enlaces de hidrógeno tampoco favorecen el comportamiento de SCM.

Al ensamblar el bloque precursor $(\text{PPh}_4)_2[\text{Ni}_2(\text{bpcb})_3]$ con $\text{Mn}(\text{acen})\text{Cl}$ se obtiene un compuesto bidimensional (**18**) formado por capas en forma de *panal de abeja* de tipo (6,3), en el que el ión Mn^{III} se une a la unidad dinuclear Ni_2 tanto por átomos de oxígeno de los grupos amidato como por uno de los átomos de nitrógeno de un anillo de pirimidina.

Al comparar los resultados obtenidos con los tres ligandos se puede concluir que a) el hecho de que exista un átomo de nitrógeno adicional en $H_2\text{bpcb}$ y $H_2\text{bpzcb}$ no influye en las propiedades magnéticas b) en el caso del ligando $H_2\text{bpcb}$, este nitrógeno influye a nivel estructural, ya que permite obtener estructuras de mayor nuclearidad y dimensionalidad que con respecto al ligando $H_2\text{mbpb}$ y $H_2\text{bpzcb}$.

1.8 BIBLIOGRAFIA

¹ **a)** C. Piguet, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 2005; **b)** M. Albrecht, *Chem. Rev.*, **2001**, 101, 3457; **c)** M. J. Hannon, L. J. Childs, *Supramol. Chem.*, **2004**, 16, 7; **d)** N. K. Al-Rasbi, H. Adams, L. P. Harding, M. D. Ward, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 4770.

² A. Oleski, A. G. Blanco, R. Boer, I. Uson, J. Aymami, A. Rodger, M. J. Hannon, M. Coll, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 1227.

³ **a)** F. Lloret, G. de Munno, M. Julve, J. Cano, R. Ruiz, A. Caneschi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 135; **b)** T. Ishida, S-I. Mitsubori, T. Nogami, N. Takeda, M. Ishikawa, H. Iwamura, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 7059; **c)** S. P. Foxon, G. R. Torres, O. Walter, J. Z. Pedersen, H. Toftlund, M. Hüber, K. Falk, W. Haase, J. Cano, F. Lloret, M. Julve, S. Schindler, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 335; **d)** M. Pascu, F. Lloret, N. Avarvari, M. Julve, M. Andruh, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 5189; **e)** T. Glaser, M. Heidemeier, S. Grimme, E. Bill, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 5192; **f)** X. Ottenwaelder, J. Cano, Y. Journaux, E. Riviere, C. Brennan, M. Nierlich, R. Ruiz-Garcia, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, 43, 850; **g)** T. Glaser, M. Heidemeier, J. B. H. Strautmann, H. Bögge, A. Stammeler, E. Krickemeyer, R. Huenerbein, S. Grimme, E. Bothe, E. Bill, *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, 9191; **h)** E. Pardo, R. Carrasco, R. Ruiz-García, M. Julve, F. Lloret, M. C. Muñoz, Y. Journaux, E. Ruiz, J. Cano, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 576.

⁴ **a)** A. R. Paital, T. Mitra, D. Ray, W. T. Wong, J. Ribas-Ariño, J. J. Novoa, J. Ribas, G. Aromí. *Chem. Commun.*, **2005**, 5172; **b)** A. R. Paital, A-Q, Wu, G-C, Guo, G. Aromí, J. Ribas-Ariño, D. Ray, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 2947.

⁵ **a)** D. J. Barnes, R. L. Chapman, R. S. Vagg, E. C. Watton, *Journal of Chemical and Engineering Data*, **1978**, 23, 4; **b)** M. J. Upadhyay, P. K. Bhattacharya, P. A. Ganeshpure, S. Satish, *J. Mol. Catal.*, **1994**, 88, 287.

⁶ C. B. Aakeröy, J. Desper, B. Levin, J. Valedés-Martínez, *Inorganica Chimica Acta.*, **2006**, 359, 1255.

⁷ M. Ray, R. Mukherjee, J. F. Richardson, R. M. Buchanan, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 2451.

- ⁸ L. J. Boucher, V. W. Day, *Inorg. Chem.*, **1977**, 16, 1360.
- ⁹ S. L. Jain, P. Bhattacharya, H. L. Milton, A. M. Z. Slawin, J. A. Crayston, J. D. Woollins, *Dalton Trans*, **2004**, 862.
- ¹⁰ M. Llunel, D. Casanova, J. Cirera, J. M. Bofill, P. Alemany, S. Alvarez, M. Pinsky, D. Avnir. SHAPE v1.1b, Barcelona, **2005**.
- ¹¹ **a)** M. Pinsky, D. Avnir, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 5575; **b)** D. Casanova, M. Llunell, P. Alemany, S. Alvarez, *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, 1479; **c)** D. Casanova, P. Alemany, J. M. Bofill, S. Alvarez, *Chem. Eur. J.*, **2003**, 9, 1281.
- ¹² I. Fernandez, R. Ruiz, J. Faus, M. Julve, F. Lloret, J. Cano, X. Ottenwaelder, Y. Journaux, M. C. Muñoz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 3039.
- ¹³ E. Ruiz, J. Cano, S. Álvarez, P. Alemany, *J. Comput. Chem.*, **1999**, 20, 1391.
- ¹⁴ **a)** C. Kollmar, O. Kahn, *J. Chem. Phys.*, **1992**, 96, 4; **b)** C. Kollmar, O. Kahn, *Acc. Chem. Res.*, **1993**, 26, 259.
- ¹⁵ **a)** B. R. Jones, P. A. Varughese, I. Oleniczak, J. M. Pigos, J. L. Musfeldt, C. P. Landee, M. M. Turnbull, G. L. Carr, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 2127; **b)** J. Darriet, M. S. Haddad, E. N. Duesler, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, **1979**, 18, 2679; **c)** J. K. Clegg, L. F. Lindoy, J. C. McMurtrie, D. Schilter, *Dalton Trans.*, **2005**, 857; **d)** H. N. Bordallo, L. Chapon, J. J. Manson, C. D. Ling, J. S. Qualls, D. Hall, D. N. Argyriou, *Polyhedron*, **2003**, 22, 2045; **e)** W. F. Yeng, W. T. Wong, J. L. Zuo, T. C. Lau, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 629; **f)** D. B. Leznoff, B. Y. Xue, C. L. Stevens, A. Storr, R. C. Thompson, B. O. Patrick, *Polyhedron*, **2001**, 20, 1247; **g)** J. Suarez-Varela, E. Colacio, A. Romerosa, J. C. Avila-Roson, M. A. Hidalgo, J. Romero, *Inorg. Chim. Acta.*, **1994**, 217, 39; **h)** E. Kwiatkowski, G. Romanowski, W. Nowicki, K. Suwinska, *Polyhedron*, **2001**, 20, 1097; **i)** F. M. Woodward, P. J. Gibson, G. B. Jameson, C. P. Landee, M. M. Turnbull, R. D. Willett, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 4256.

-
- ¹⁶ A. Dei, D. Gatteschi, C. Sangregorio, L. Sorace, M. G. F. Vaz, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 1701.
- ¹⁷ W. B. Jennings, B. M. Farrell, J. F. Malone, *J. Org. Chem.*, **2006**, 71, 2277.
- ¹⁸ **a)** J. J. Borrás-Almenar, J. Clemente, E. Coronado, B.S. Tsukerblat, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 6081; **b)** J. J. Borrás-Almenar, J. Clemente, E. Coronado, B.S. Tsukerblat, *J. Comput. Chem.*, **2001**, 22, 985.
- ¹⁹ E. Pardo, I. Morales-Osorio, M. Julve, F. Lloret, J. Cano, R. Ruiz-García, J. Pasán, C. Ruiz-Perez, X. Ottenwaelder, Y. Journaux, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 7594.
- ²⁰ E. Bordas, R. Caballol, C. de Graaf, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2005**, 727, 173.
- ²¹ **a)** S. Aoki, D. Kagata, M. Shiro, K. Takeda, E. Kimura, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 13377; **b)** B. Wu, D. Yuan, F. Jiang, R. Wang, L. Han, Y. Zhou, M. Hong, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 2695.
- ²² C. Uerpmann, J. Malina, M. Pascu, G. J. Clarkson, V. Moreno, A. Rodger, A. Grandas, M. J. Hannon, *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, 1750.
- ²³ F. E. Mabbs, D. J. Machin, *Magnetism and Transition Metals*; Chapman and Hall, London, **1973**, p.99.
- ²⁴ Y. Zhou, X. Zhang, W. Chen, H. Qiu, *J. Organomet. Chem.*, **2008**, 693, 205.
- ²⁵ C. Effendy, F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, B. W. Skelton, A. H. White, *Inorg. Chim. Acta.*, **2007**, 360, 1451.
- ²⁶ **a)** C. Coulon, H. Miyasaka, R. Clérac, *Struct. Bond.*, **2006**, 122, 163; **b)** H. Miyasaka, M. Julve, M. Yamashita, R. Clérac, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 3420.

²⁷ **a)** J. P. Costes, J. M. Clemente-Juan, F. Dahan, J. Milon *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 8200; **b)** Y. G. Huang, X-T. Wang, F. L. Jiang, S. Gao, M-Y. Wu, Q. Gao, W. Wei, M. C. Hong, *Chem. Eur. J.*, **2008**, 14, 10340.

²⁸ **a)** C. Benelli, G. Gatteschi, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 2369; **b)** J. P. Sutter, O. Kahn, *Magnetism: Molecules to Materials*, J. S. Miller, M. Drillon, Eds. Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, vol V, p. 161.

²⁹ O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, Weinheim, **1993**.

³⁰ P. E. Werner, L. Eriksson, M. J. Westdahl, *J. Appl. Crystallogr.*, **1985**, 18, 367.

³¹ Topas-R, Bruker AXS: General profile and structure analysis software for powder diffraction data.

³² **a)** C. Benelli, D. Gatteschi, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 2369; **b)** J. P. Sutter, O. Kahn, *Magnetism: Molecules to Materials*; J. S. Miller, M. Drillon, Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **2005**; Vol. V, p 161; **c)** J-P. Costes, F. Dahan, A. Dupuis, J-P. Laurent, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 4284; **d)** J-P. Costes, F. Dahan, A. Dupuis, J-P. Laurent, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 165; **e)** F. Z. C. Fella, J-P. Costes, F. Dahan, C. Duhayon, G. Novitchi, J-P. Tuchagues, L. Vendier, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 6444; **f)** F. Pointillart, K. Bernot, R. Sessoli, D. Gatteschi, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 1602; **g)** V. Chandrasekhar, B. M. Pandian, R. Boomishankar, A. Steiner, J. J. Vittal, A. Hourri, R. Clérac, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 4918; **h)** F. Mori, T. Ishida, T. Nogami, *Polyhedron*, **2005**, 24, 2588; **i)** T. Yamaguchi, Y. Sunatsuki, H. Ishida, M. Kojima, H. Akashi, N. Re, N. Matsumoto, A. Pochaba, J. Mrozinski, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 5736; **j)** T. Shiga, N. Ito, A. Hidaka, H. Ohkawa, S. Kitagawa, M. Ohba, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 3492; **k)** C. A. Barta, S. R. Bayly, P. W. Read, B. O. Patrick, R. C. Thompson, C. Orvig, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 2280; **l)** S. Dhers, S. Sahoo, J-P. Costes, C. Duhayon, S. Ramasesha, J-P. Sutter, *CrystEngComm.*, **2009**, 11, 2078; **m)** J-P. Sutter, S. Dhers, R. Rajamani, S. Ramasesha, J-P. Costes, C. Duhayon, L. Vendier *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 5820; **n)** J-P. Costes, T. Yamaguchi, M. Kojima, L. Vendier, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 5555.

³³ M Madalan, K. Bernot, F. Pointillart, M. Andruh, A. Caneschi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5533.

³⁴ G. Beobide, O. Castillo, A. Luque, U. García-Couceiro, J. P. García-Terán, P. Román, *Dalton. Trans.*, **2007**, 2669.

³⁵ J. M. Herrera, A. Bleuzen, Y. Dromzée, M. Julve, F. Lloret, M. Verdaguer, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 7052.

³⁶ L. Bance, A. Bencini, C. Benelli, D. Gatteschi, C. Zanchini, *Struct. Bonding (Berlin)*, **1982**, 52, 37.

**2. COMPLEJOS CON LOS LIGANDOS
PUENTE 2-PIRIMIDINCARBOXAMIDA
AZINA (pmhpm) Y 3,5-BIS(PIRIMIDIN-2-
YL)-1,2,4-TRIAZOL (Hbpmt)**

2.1 INTRODUCCIÓN

Los ligandos con grupos diazina N_2 suelen actuar como ligandos puente entre dos centros metálicos, dando lugar a complejos con una gran flexibilidad estructural debido a la libre torsión del enlace N–N del fragmento diazina. Estudios experimentales previos han revelado que la naturaleza y la magnitud de la interacción de canje depende directamente del ángulo de rotación entre los planos que contienen a los centros metálicos alrededor del enlace N–N y de la orientación de los orbitales p de los átomos de nitrógeno.¹ Así, para ángulos de aproximadamente 80° se observa un acoplamiento ferromagnético, mientras que para ángulos mayores de 80° se observan interacciones antiferromagnéticas. En este capítulo se presenta un nuevo ligando, 2-pirimidincarboxamida azina (pmhpm) con el que se pretende obtener complejos dinucleares de tipo helicato con acoplamiento ferromagnético y complejos de hierro(II) que presenten transición de espín (figura 2.1).

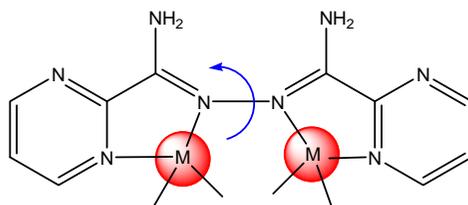


Figura 2.1: Modo de coordinación del ligando *pmhpm* para la formación de complejos dinucleares

A partir de *pmhpm*, se puede obtener un nuevo ligando, el 3,5-bis(pirimidin-2-yl)-1,2,4-triazol (Hbpmt), capaz de formar estructuras de mayor nuclearidad debido al gran número de átomos de nitrógeno que pueden coordinarse a diferentes centros metálicos (figura 2.2). Hay que señalar que ligandos similares no han sido utilizados en el campo del magnetismo aunque sí en el campo de la luminiscencia.²

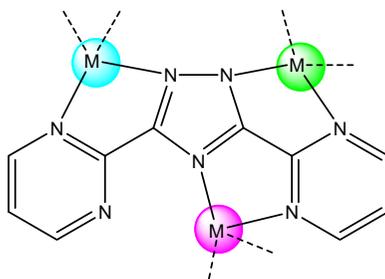
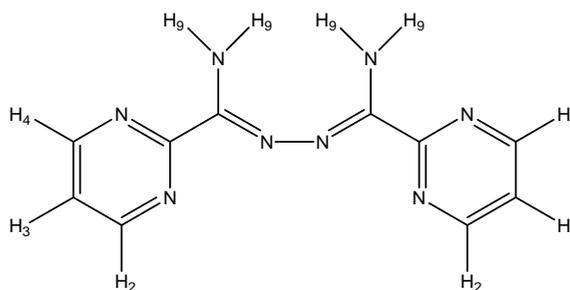


Figura 2.2: Posibles modos de coordinación del ligando *Hbpmt*

2.2 SÍNTESIS DE LOS PRECURSORES

2.2.1 Síntesis del ligando 2-pirimidincarboxamida azina (pmhpm)

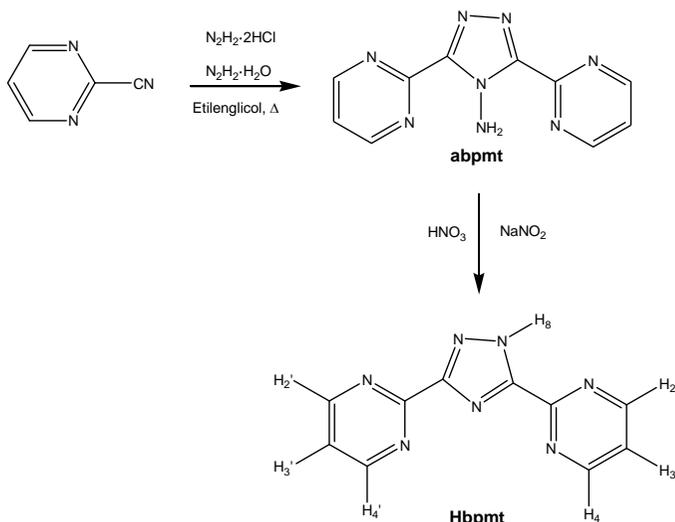
Sobre 2-cianopirimidina (5 g, 48 mmoles) se añade gota a gota bajo agitación una disolución acuosa (50%) de hidracina hidrato (1.536 g, 24 mmoles). La mezcla se mantiene a 60 °C durante 3 horas. Transcurrido dicho tiempo, la mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente. El precipitado resultante se filtra, se lava con abundante agua y se deja secar, obteniéndose el ligando *pmhpm* como un sólido de color amarillo.³ Rendimiento: 27%. Análisis calculado para $C_{10}H_{10}N_8 (H_2O)_2$: C, 43.16; H, 5.07; N, 40.27. Encontrado: C, 43.16; H, 4.95; N, 40.79. IR (KBr, cm^{-1}): 3433, 3357, 3271, 3231, $\nu(NH_2)$; 1619, $\nu(C=C)$; 1562, $\nu(CN)$. 1H RMN (DMSO, ppm): 8.92 (d, H_2 y H_4), 7.58 (t, H_3), 6.65 (brs, H_5).



2.2.2 Síntesis del ligando 3,5-bis(pirimidin-2-yl)-1,2,4-triazol (Hbpmt)

2-cianopirimidina (5 g, 48 mmoles) y diclorhidrato de hidracina (5.04 g, 48 mmoles) se suspenden en 25 ml de etilenglicol bajo atmósfera inerte. A continuación se añade gota a gota una disolución acuosa (50 %) de hidracina hidrato (9.23 g, 114 mmoles). La mezcla de reacción se pone a reflujo a 130 °C durante 5 horas. Después, se enfría a temperatura ambiente y la mezcla se arrastra a un vaso con un poco de etanol. Se mete en el frigorífico durante doce horas. Transcurrido este tiempo precipita un sólido color canela que se filtra, se lava con etanol y éter y se deja secar, obteniéndose el ligando 4-amino-3,5-bis(pirimidin-2-yl)-1,2,4-triazol (*abpmt*).⁴ El ligando *abpmt* (1.5 g, 6.25

mmoles) se disuelve en 15 ml de ácido nítrico (5 N). La suspensión resultante se calienta a ebullición hasta la completa disolución del mismo. Posteriormente, la disolución se enfría a 0 °C y se añade otra de nitrito sódico (3 g, 43.48 mmoles) en 6 ml de agua. La mezcla de reacción se mantiene en agitación durante 15 minutos a temperatura ambiente y después se hierve durante 5 minutos. La disolución resultante se deja enfriar a temperatura ambiente y se añade amoníaco (3 N) hasta pH alcalino, precipitando el producto deseado en forma de sólido de color amarillo pálido. El ligando se filtra, se lava con abundante agua y se seca en vacío.³ Rendimiento: 49%. Análisis calculado para C₁₀H₇N₇: C, 53.33; H, 3.13; N, 43.54. Encontrado: C, 52.82; H, 3.33; N, 43.39. IR (KBr, cm⁻¹): 3424, ν(NH); 1568, ν(C=C) y ν(CN). ¹H RMN (DMSO, ppm): 8.94 (d, H₂, H₂', H₄ y H₄'), 7.55 (t, H₃ y H₃'), 7.18 (s, H₈).



2.3 SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS

2.3.1 Síntesis del complejo $[\text{Cu}_2(\text{pmhpm})_3](\text{ClO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (24)

Sobre una suspensión del ligando pmhpm (100 mg, 0.42mmol) en acetonitrilo (10 ml) se añade una disolución de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.156 g, 0.42 mmoles) en el mismo disolvente (5 ml). La disolución resultante se mantiene en agitación durante 30 minutos y posteriormente se deja evaporar en reposo. Al cabo de varios días se recoge un sólido de color verde oscuro, que se recristaliza en una mezcla acetonitrilo:agua (2:1). La disolución se deja evaporar y al cabo de los días aparecen unos cristales verdes oscuros aptos para la difracción de rayos X. Análisis calculado para $\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{N}_{24}\text{O}_{20}\text{Cu}_2\text{Cl}_4$: C, 27.22; H, 2.89; N, 25.40. Encontrado: C, 27.50; H, 2.42; N, 25.24. IR (KBr, cm^{-1}): 3432, 3319, $\nu(\text{NH}_2)$; 1657 $\nu(\text{C}=\text{N})$; 1581, $\nu(\text{C}=\text{C})$ y $\nu(\text{CN})$; 1086 $\nu(\text{ClO}_4)$.

2.3.2 Síntesis del complejo $[\text{Co}_2(\text{pmhpm})_3](\text{ClO}_4)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (25)

Sobre una suspensión del ligando pmhpm (100 mg, 0.42mmol) en acetonitrilo (10 ml) se añade una disolución de $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.154 g, 0.42 mmoles) en acetonitrilo (5 ml). La disolución resultante se mantiene en agitación durante 30 minutos y posteriormente se deja evaporar en reposo. Al cabo de varios días se obtienen de la disolución cristales violetas aptos para difracción de rayos X. Análisis calculado para $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_{24}\text{O}_{19}\text{Co}_2\text{Cl}_4$: C, 27.79; H, 2.80; N, 25.93. Encontrado: C, 27.90; H, 2.47; N, 25.66. IR (KBr, cm^{-1}): 3418, 3319, $\nu(\text{NH}_2)$; 1666 $\nu(\text{C}=\text{N})$; 1581, $\nu(\text{C}=\text{C})$ y $\nu(\text{CN})$; 1088 $\nu(\text{ClO}_4)$.

2.3.3 Síntesis del complejo $[\text{Ni}_2(\text{pmhpm})_3](\text{ClO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (26)

La síntesis se ha llevado a cabo siguiendo el mismo procedimiento que en **25** pero utilizando como sal metálica $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.154 g, 0.42 mmoles). En este caso se obtienen cristales de color ámbar oscuro aptos para difracción de rayos X. Análisis calculado para $\text{C}_{32}\text{H}_{41}\text{N}_{25}\text{O}_{20}\text{Ni}_2\text{Cl}_4$: C, 28.36; H, 3.05; N, 25.84. Encontrado: C, 28.01; H, 2.84; N, 25.81. IR (KBr, cm^{-1}): 3425, 3316, $\nu(\text{NH}_2)$; 1668 $\nu(\text{C}=\text{N})$; 1583, $\nu(\text{C}=\text{C})$ y $\nu(\text{CN})$; 1087 $\nu(\text{ClO}_4)$.

2.3.4 Síntesis del complejo $[\text{Mn}_2(\text{pmhpm})_3](\text{ClO}_4)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (27)

La síntesis se ha llevado a cabo siguiendo el mismo procedimiento que para **25** pero utilizando como sal metálica $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.152 g, 0.42 mmoles). Al cabo de unos días aparecen cristales amarillos aptos para difracción de rayos X. Análisis calculado para $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_{24}\text{O}_{19}\text{Mn}_2\text{Cl}_4$: C, 27.97; H, 2.82; N, 26.09. Encontrado: C, 28.29; H, 2.18; N, 25.41. IR (KBr, cm^{-1}): 3440, 3318, $\nu(\text{NH}_2)$; 1661 $\nu(\text{C}=\text{N})$; 1581, $\nu(\text{C}=\text{C})$ y $\nu(\text{CN})$; 1088 $\nu(\text{ClO}_4)$.

2.3.5 Síntesis del complejo $[\text{Fe}_2(\text{pmhpm})_3](\text{ClO}_4)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (28)

La síntesis se ha llevado a cabo siguiendo el mismo procedimiento que para **25** pero utilizando como sal metálica $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.107 g, 0.42 mmoles). Al cabo de unos días se obtienen unos cristales negros aptos para difracción de rayos X. Análisis calculado para $\text{C}_{32}\text{H}_{39}\text{N}_{25}\text{O}_{19}\text{Fe}_2\text{Cl}_4$: C, 28.87; H, 2.95; N, 26.30. Encontrado: C, 28.78; H, 3.17; N, 26.81. IR (KBr, cm^{-1}): 3392, 3280, $\nu(\text{NH}_2)$; 1664 $\nu(\text{C}=\text{N})$; 1581, $\nu(\text{C}=\text{C})$ y $\nu(\text{CN})$; 1087 $\nu(\text{ClO}_4)$.

2.3.6 Síntesis del complejo $[\text{Cu}_2(\text{pmhpm})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (29)

A una suspensión del ligando pmhpm (100 mg, 0.42mmol) en acetonitrilo (10 ml) se le añade una disolución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.102 g, 0.42 mmoles) en acetonitrilo (5 ml). La disolución resultante se mantiene en agitación durante 30 minutos y posteriormente se deja evaporar en reposo. Al cabo de varios días se recoge un sólido de color verde, que se recristaliza en una mezcla acetonitrilo:agua (2:1). La disolución se deja evaporar y al cabo de los días aparecen unos cristales verdes aptos para la difracción de rayos X. Análisis calculado para $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_{20}\text{O}_{16}\text{Cu}_2$: C, 25.78; H, 3.03; N, 30.07. Encontrado: C, 25.50; H, 3.42; N, 30.24. IR (KBr, cm^{-1}): 3358, $\nu(\text{NH})$; 3079 $\nu(\text{C}-\text{C})$; 1665 $\nu(\text{C}=\text{N})$; 1582, $\nu(\text{C}=\text{C})$ y $\nu(\text{CN})$; 1384 $\nu(\text{NO}_3)$.

2.3.7 Síntesis del complejo $[\text{Cu}_3(\text{bpmt})_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (30)

Se disuelve el ligando Hbpmt (0.100 g, 0.44 mmoles) en metanol (15 ml) y se calienta hasta la completa disolución del mismo. Una vez disuelto se le añade una disolución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.214 g, 0.88 mmoles) en metanol (10 ml). La mezcla de reacción se mantiene en agitación durante 30 minutos. Después de dicho tiempo, la disolución se deja evaporar y al cabo de unos días se recoge un sólido azul que se recristaliza en acetonitrilo. De dicha disolución aparecen unos cristales celestes aptos para difracción de rayos X. Análisis calculado para $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_{18}\text{O}_{22}\text{Cu}_3$: C, 22.51; H, 3.02; N, 23.62. Encontrado: C, 22.78; H, 2.90; N, 23.51. IR (KBr, cm^{-1}): 3394, $\nu(\text{OH})$; 1638 $\nu(\text{C}=\text{N})$; 1567, $\nu(\text{C}=\text{C})$ y $\nu(\text{CN})$; 1385, $\nu(\text{NO}_3)$.

2.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.4.1 Ligando pmhpm

2.4.1.1 Estructura cristalina del ligando pmhpm

La estructura del ligando se ha resuelto por difracción de rayos X (figura 2.3) y consiste en el ligando pmhpm y dos moléculas de agua de cristalización. Los parámetros cristalinos, así como las distancias y ángulos de enlace más importantes de la estructura se recogen en la tabla 2.1.

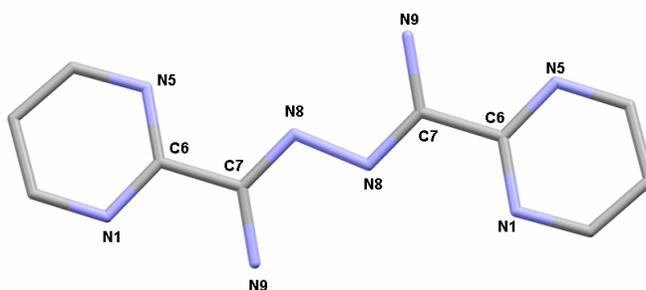


Figura 2.3: Estructura cristalina del ligando pmhpm

La estructura del ligando puede considerarse como plana, aunque uno de los anillos de pirimidina se encuentra girado 5.86° con respecto al plano del ligando, debido a la formación de enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua. El ligando adopta una conformación *trans* en estado sólido respecto al segmento N9-C7-N8-N8-C7-N9. La conformación *trans* permite que se establezca un mayor número de enlaces de hidrógeno entre los átomos de nitrógeno centrales de la estructura y los de los anillos de pirimidina con los hidrógenos de las moléculas de agua que hay a su alrededor (distancias en torno a los 3 Å, figura 2.4).

La distancia de enlace N8-N8 (1.412 Å) está de acuerdo con la esperada para un enlace simple (en la hidracina es 1.47 Å), lo que permite que tenga libre giro para adoptar la conformación *trans* que es más estable, mientras que el enlace C7-N8 (1.293 Å) tiene carácter de doble enlace. Estas distancias de enlace están de acuerdo con las observadas para un ligando análogo que tiene piridina en vez de pirimidina.⁵

pmhpm	
Formula	C ₅ H ₇ N ₄ O
M _r (g/mol ⁻¹)	139
Sistema cristalino	triclínico
Grupo espacial	P-1
a [Å]	6.121
b [Å]	7.473
c [Å]	7.638
α [°]	105.41
β [°]	106.63
γ [°]	99.33
V [Å ³]	312
Z	2
ρ _{calcd} [g/cm ³]	1.482
μ (mm ⁻¹)	0.111
R1a [>2σ (I)]	0.049
wR2b [>2σ (I)]	0.1392

Distancias de enlace más significativas (Å)	
C7-N9	1.342
C7-N8	1.293
N8-N8	1.412
C7-C6	1.494
Ángulos de enlace más significativos (°)	
N5-C6-C7	116
C6-C7-N9	116.76
C6-C7-N8	117.24
N1-C6-C7	117.49
C7-N8-N8	111.43
N9-C7-N8	126.01

a)

b)

Tabla 2.1: a) Parámetros cristalinos de **pmhpm**; b) Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace de **pmhpm**

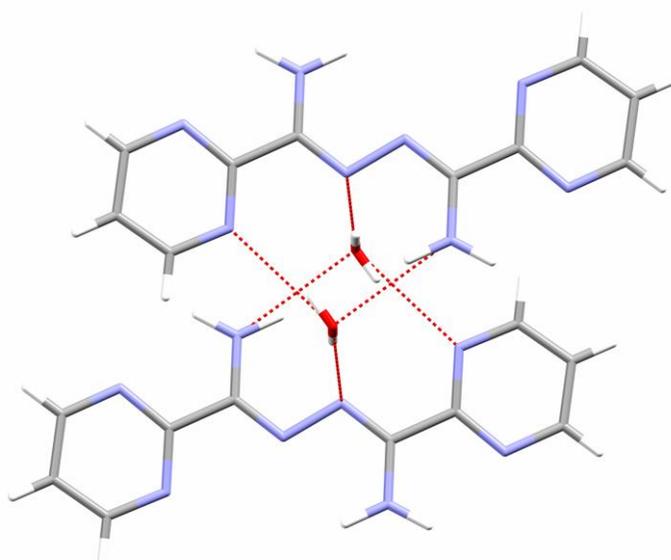


Figura 2.4: Enlaces de hidrógeno para el ligando **pmhpm**

2.4.2 Complejos $[\text{Cu}_2(\text{pmhpm})_3](\text{ClO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (24), $[\text{Co}_2(\text{pmhpm})_3](\text{ClO}_4)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (25), $[\text{Ni}_2(\text{pmhpm})_3](\text{ClO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (26), $[\text{Mn}_2(\text{pmhpm})_3](\text{ClO}_4)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (27) y $[\text{Fe}_2(\text{pmhpm})_3](\text{ClO}_4)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (28)

La reacción del ligando *pmhpm* con sales de perclorato de iones Cu^{II} , Ni^{II} , Co^{II} , Fe^{II} y Mn^{II} ha permitido la obtención de complejos dinucleares de tipo triple helicato de fórmula general $[\text{M}_2(\text{pmhpm})_3](\text{ClO}_4)_4 \cdot x(\text{H}_2\text{O}) \cdot x(\text{CH}_3\text{CN})$. Las propiedades estructurales y magnéticas se exponen a continuación.

2.4.2.1 Estructura cristalina de los compuestos 24 y 25

La estructura de estos compuestos se muestra en la figura 2.5 y en la tabla 2.2 se recogen sus parámetros cristalinos.

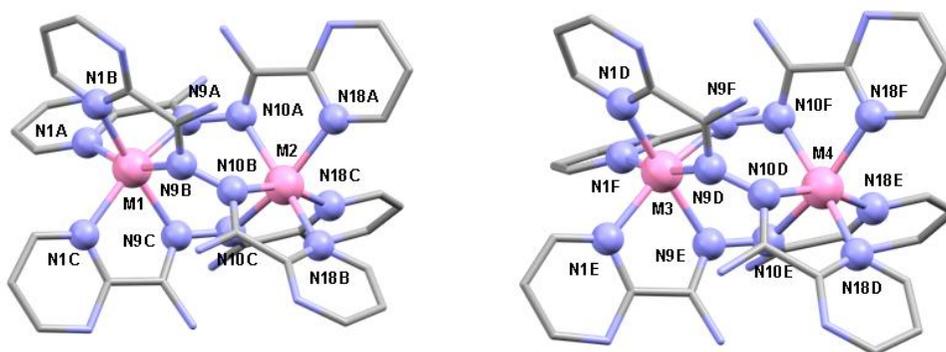


Figura 2.5: Estructura de los compuestos **24** y **25** con tres ligandos puente pmhpm (C en gris, N en azul y M en rosa con M = Cu (**24**) y Co (**25**))

La estructura de $[\text{Cu}_2(\text{pmhpm})_3](\text{ClO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ consiste en moléculas dinucleares catiónicas de tipo helicato, en las que los dos átomos de Cu^{II} están unidos por tres ligandos puente *pmhpm* bis-bidentado, sin desprotonar, cuatro moléculas de agua de cristalización y cuatro iones perclorato. Existen dos moléculas dinucleares cristalográficamente diferentes en la estructura (figura 2.5). En cada una de estas moléculas dinucleares, la coordinación de los átomos de cobre es octaédrica

distorsionada y está formada por tres átomos de nitrógeno de los grupos azina y otros tres de los anillos de pirimidina.

	(24)	(25)
Formula	C ₆₀ H ₆₄ Cl ₈ Cu ₄ N ₄₈ O ₃₂	C ₆₀ H ₆₄ Cl ₈ Co ₄ N ₄₈ O ₃₂
M _r (g/mol ⁻¹)	2507	2489
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	P-1	P-1
a [Å]	11.792	11.884
b [Å]	19.718	19.875
c [Å]	23.531	23.684
α[°]	67.15	68.78
β[°]	87.6	87.99
γ[°]	76.36	77.05
V [Å ³]	4893	5075
Z	2	2
ρ _{calcd} [g/cm ³]	1.702	1.629
μ(mm ⁻¹)	1.180	0.953
R1a [$I > 2\sigma(I)$]	0.0837	0.0808
wR2b [$I > 2\sigma(I)$]	0.2339	0.2470

Tabla 2.2: Parámetros cristalinos de los compuestos **24** y **25**

Las distancias promedio Cu-N se encuentran en el rango 1.981-2.282 Å para el átomo de Cu1, 1.961-2.271 Å para el átomo de Cu2, 2.056-2.167 Å para el átomo de Cu3 y 2.070-2.126 Å para el átomo de Cu4. Los ángulos de enlace *cis* y *trans* N-Cu-N están comprendidos entre 73.16-103.79° y 159.13-163.47° para el Cu1, 73.81-107.51° y 160.43-165.92° para el Cu2, 76.35-101.16° y 162.31-169.09° para el Cu3 y, 76.41-100.24° y 161.87-167.87° para el Cu4. Las distancias intramoleculares Cu1-Cu2 y Cu3-Cu4 son 3.782 Å y 3.752 Å, mientras que las distancias más cortas Cu...Cu intermoleculares son de 9.705 Å y 10.093 Å, respectivamente.

Los iones Cu^{II} tienen sus configuraciones absolutas iguales (Δ, Δ o Λ, Λ), pero al existir centro de simetría en la estructura el compuesto es aquiral. La torsión de los

ligandos *pmhpm* permite la coordinación octaédrica de los iones Cu^{II} , siendo la flexibilidad del ligando alrededor del enlace N-N la que permite dicha torsión.

El ángulo diedro entre los planos medios de los anillos de cinco miembros de cada ligando se encuentra en el intervalo de $62.25\text{-}73.71^\circ$. En los ligandos coordinados, las distancias N-N en el fragmento $\text{N-N}=\text{C-NH}_2$ son similares a la del ligando libre, indicando el carácter simple para los enlaces diazina N-N y C-NH_2 , y de doble enlace para el $\text{C}=\text{N}$. Existen interacciones de enlaces de hidrógeno intermoleculares entre los nitrógenos del grupo amina pertenecientes al ligando *pmhpm*, moléculas de agua de cristalización e iones perclorato, con una distancia de enlace dador-aceptor en el intervalo de $2.769\text{-}3.062$ Å (figura 2.6).

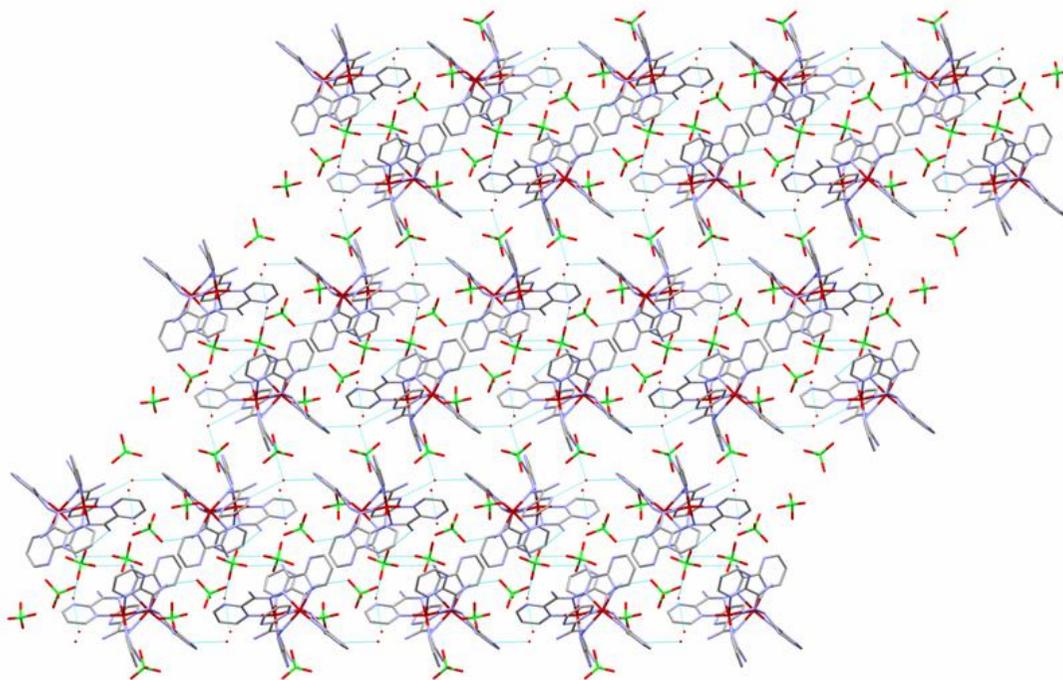


Figura 2.6: Enlaces de hidrógeno para los compuestos **24** y **25**

En la tabla 2.3 se muestran las distancias y ángulos de enlace más relevantes del compuesto **24**.

Distancias de enlace más significativas (Å)							
Cu1-N1A	2.310	Cu2-N18A	2.271	Cu3-N1D	2.056	Cu4-N18D	2.126
Cu1-N1B	2.055	Cu2-N18B	2.048	Cu3-N1E	2.167	Cu4-N18E	2.070
Cu1-N1C	2.062	Cu2-N18C	2.028	Cu3-N1F	2.061	Cu4-N18F	2.075
Cu1-N9A	2.069	Cu2-N10A	2.082	Cu3-N9D	2.081	Cu4-N10D	2.085
Cu1-N9B	2.282	Cu2-N10B	1.961	Cu3-N9E	2.071	Cu4-N10E	2.084
Cu1-N9C	1.981	Cu2-N10C	2.198	Cu3-N9F	2.123	Cu4-N10F	2.095
Cu1-Cu2 _{intra}	3.782	Cu1-Cu2 _{inter}	9.705	Cu3-Cu4 _{intra}	3.752	Cu3-Cu4 _{inter}	10.093
Ángulos de enlace mas significativos (°)							
N1A-Cu1-N9A	73.16		N1D-Cu3-N9D	77.64			
N1B-Cu1-N9B	75.59		N1E-Cu3-N9E	76.41			
N1C-Cu1-N9C	78.74		N1F-Cu3-N9F	76.35			
N18A-Cu2-N10A	73.81		N18D-Cu4-N10D	76.41			
N18B-Cu2-N10B	78.64		N18E-Cu4-N10E	77.95			
N18C-Cu2-N10C	76.80		N18F-Cu4-N10F	76.74			

Tabla 2.3: Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace más relevantes del compuesto **24**

Distancias de enlace más significativas (Å)							
Co1-N1A	2.161	Co2-N18A	2.131	Co3-N1D	2.134	Co4-N18D	2.122
Co1-N1B	2.164	Co2-N18B	2.189	Co3-N1E	2.100	Co4-N18E	2.124
Co1-N1C	2.141	Co2-N18C	2.141	Co3-N1F	2.125	Co4-N18F	2.144
Co1-N9A	2.085	Co2-N10A	2.137	Co3-N9D	2.086	Co4-N10D	2.102
Co1-N9B	2.101	Co2-N10B	2.079	Co3-N9E	2.110	Co4-N10E	2.112
Co1-N9C	2.145	Co2-N10C	2.089	Co3-N9F	2.092	Co4-N10F	2.109
Co1-Co2 _{intra}	3.804	Co1-Co2 _{inter}	10.082	Co3-Co4 _{intra}	2.777	Co3-Co4 _{inter}	9.582
Ángulos de enlace mas significativos (°)							
N1A-Co1-N9A	76.89		N1D-Co3-N9D	76.94			
N1B-Co1-N9B	74.22		N1E-Co3-N9E	77.08			
N1C-Co1-N9C	76.03		N1F-Co3-N9F	76.65			
N18A-Co2-N10A	75.97		N18D-Co4-N10D	76.38			
N18B-Co2-N10B	75.67		N18E-Co4-N10E	76.34			
N18C-Co2-N10C	76.40		N18F-Co4-N10F	76.11			

Tabla 2.4: Distancias y ángulos de enlace más relevantes del compuesto **25**

El compuesto $[\text{Co}_2(\text{pmhpm})_3](\text{ClO}_4)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ es isoestructural al anterior y consiste en moléculas dinucleares catiónicas helicoidales, en las que los dos átomos de Co^{II} están unidos por tres ligandos puente *pmhpm* bis-bidentados sin desprotonar, tres moléculas de agua de cristalización y cuatro iones perclorato. Como en el caso anterior existen dos moléculas cristalográficamente diferentes. Aquí, el ángulo diedro entre los planos medios de los anillos de cinco miembros de cada ligando se encuentra en el intervalo $60.31\text{--}73.00^\circ$. A continuación, en la tabla 2.4 se recogen las distancias y ángulos de enlace más significativos de este compuesto.

2.4.2.2 Estructura cristalina de los compuestos 26, 27 y 28

Las estructuras de **26**, **27** y **28** son muy similares a las de **24** y **25**, y aunque cristalizan en diferentes grupos puntuales, el esqueleto de la unidad dinuclear es el mismo (figura 2.7). Los parámetros cristalinos se muestran en la tabla 2.5.

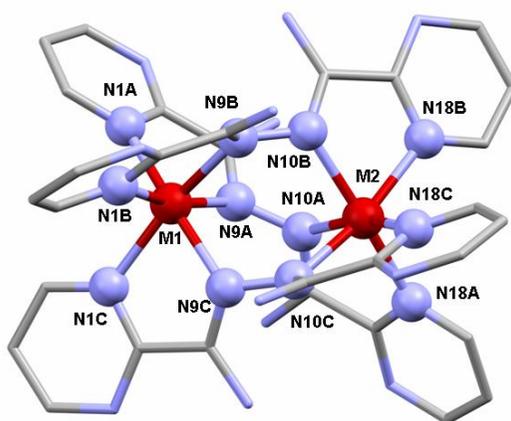


Figura 2.7: Estructura de los compuestos **26**, **27** y **28** (C en gris, N en azul, M en rojo, con M = Ni (**26**), Mn (**27**) y Fe (**28**))

La estructura de $[\text{Ni}_2(\text{pmhpm})_3](\text{ClO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ consiste en moléculas dinucleares catiónicas helicoidales, en las que los dos átomos de Ni^{II} están unidos por tres ligandos puente *pmhpm* bis-bidentado sin desprotonar, cuatro moléculas de agua de cristalización, una molécula de acetonitrilo y cuatro iones perclorato. En la molécula dinuclear, los átomos de níquel presentan una geometría de coordinación octaédrica

distorsionada formada por tres átomos de nitrógeno de los grupos azina y tres nitrógenos del anillo de pirimidina.

	(26)	(27)	(28)
Formula	C ₆₂ H ₆₃ Cl ₈ Ni ₄ N ₄₉ O ₃₈	C ₆₂ H ₃₆ Cl ₈ Mn ₄ N ₄₈ O ₄₈	C ₆₂ H ₆₃ Cl ₈ Fe ₄ N ₄₉ O ₃₈
M _r (g/mol ⁻¹)	1311	10787	2610
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c	C2/c	C2/c
a [Å]	39.602	34.761	39.544
b [Å]	12.779	23.932	12.745
c [Å]	23.542	12.824	23.222
α[°]	90	90	90
β[°]	121.392	108.54	121.114
γ[°]	90	90	90
V [Å ³]	10170	10115	10030
Z	4	4	4
ρ _{calcd} [g/cm ³]	1.712	1.771	1.728
μ(mm ⁻¹)	1.048	0.819	7.480
R1a [I>2σ (I)]	0.0591	0.0942	0.0651
wR2b [I>2σ (I)]	0.1715	0.2745	0.1760

Figura 2.5: Parámetros cristalinos de los compuestos 26, 27 y 28

Las distancias promedio Ni-N oscilan entre 2.064-2.100 Å para el átomo de Ni1 y 2.062-2.096 Å para el átomo de Ni2 siendo más largas por lo general las distancias entre el átomo metálico y los nitrógenos de los anillos de pirimidina. Los ángulos de enlace *cis* y *trans* N-Ni-N están comprendidos respectivamente entre 77.51-98.60° y 165.8-167.62° para el Ni1 y 77.49-98.71° y 165.49-167.53° para el Ni2. La distancia intramolecular Ni1-Ni2 a través del triple puente azina es 3.702 Å mientras que la distancia mas corta Ni...Ni intermolecular es de 10.200 Å. El ángulo diedro entre los planos medios de los dos anillos quelato de cinco miembros está en el intervalo de 67.03-69.81°.

A continuación se muestra la tabla 2.6 con las distancias y ángulos de enlace más importantes del compuesto 26.

Distancias de enlace mas significativas (Å)			
Ni1-N1A	2.100	Ni2-N18A	2.096
Ni1-N1B	2.082	Ni2-N18b	2.087
Ni1-N1C	2.087	Ni2-N18C	2.093
Ni1-N9A	2.064	Ni2-N10A	2.068
Ni1-N9B	2.090	Ni2-N10B	2.086
Ni1-N9C	2.065	Ni2-N10C	2.062
Ni1-Ni2 intra	3.703	Ni-Ni inter	10.200
Ángulos de enlace mas significativos (°)			
N1A-Ni1-N9A	77.51	N18A-Ni2-N10A	77.90
N1B-Ni1-N9B	77.53	N18B-Ni2-N10B	77.49
N1C-Ni1-N9C	77.94	N18C-Ni2-N10C	77.90

Tabla 2.6: Distancias y ángulos de enlace más relevantes del compuesto **26**

La estructura de $[\text{Mn}_2(\text{pmhpm})_3](\text{ClO}_4)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ es muy similar a la anterior, si bien los parámetros de la celdilla unidad son ligeramente diferentes debido, probablemente, a que en este caso el número y tipo de moléculas de disolvente que cocrystalizan junto con la unidad dinuclear son distintos. Las propiedades estructurales de dicha unidad son muy similares a las comentadas anteriormente. Se trata de dos átomos de Mn^{II} unidos por tres ligandos *pmhpm* bis-bidentados sin desprotonar. En este caso el ángulo diedro entre los planos medios de los dos anillos quelato de cinco miembros de cada ligando está en el intervalo de $69.25\text{-}72.24^\circ$. A continuación se muestra la tabla 2.7 con las distancias y ángulos de enlace más importantes del compuesto **27**.

El compuesto $[\text{Fe}_2(\text{pmhpm})_3](\text{ClO}_4)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ es isoestructural al dinuclear de níquel(II) (**26**). En este caso el ángulo diedro entre los planos medios de los dos anillos quelato de cinco miembros de cada ligando está en el intervalo de $66.63\text{-}69.09^\circ$. A continuación se muestra la tabla 2.8 con las distancias y ángulos de enlace más importantes del compuesto **28**.

En la red cristalina, las moléculas del compuesto **28** se encuentran conectadas por enlaces de hidrógeno de dos tipos para dar lugar a una red tridimensional: (i) a una molécula de agua de cristalización por tres enlaces; dos de ellos a átomos de nitrógeno de los anillos de pirimidina no coordinados de moléculas diferentes y el tercero con el grupo amino de otra molécula de **28**, con distancias $\text{N} \cdots \text{O}$ en el intervalo $2.893\text{-}3.068 \text{ \AA}$ (ii) el ión

ClO_4^- forma dos enlaces con los grupos amino de dos moléculas de **28** con distancias $\text{N}\cdots\text{O}$ en el intervalo 2.838-3.063 Å (figura 2.8).

Distancias de enlace mas significativas (Å)			
Mn1-N1A	2.234	Mn2-N18A	2.221
Mn1-N1B	2.247	Mn2-N18B	2.236
Mn1-1C	2.230	Mn2-N18C	2.231
Mn1-N9A	2.225	Mn2-N10A	2.241
Mn1-N9B	2.224	Mn2-N10B	2.220
Mn1-N9C	2.230	Mn2-N10C	2.209
Mn1-Mn2 intra	3.983	Mn-Mn inter	9.707
Ángulos de enlace mas significativos (°)			
N1A-Mn1-N9A	71.69	N18A-Mn2-N10A	72.04
N1B-Mn1-N9B	73.23	N18B-Mn2-N10B	72.59
N1C-Mn1-N9C	74.17	N18C-Mn2-N10C	73.31

Tabla 2.7: Distancias y ángulos de enlace más relevantes del compuesto **27**

Distancias de enlace mas significativas (Å)			
Fe1-N1A	1.981	Fe2-N18A	1.985
Fe1-N1B	1.975	Fe2-N18B	1.971
Fe1-N1C	1.978	Fe2-N18C	1.985
Fe1-N9A	1.960	Fe2-N10A	1.965
Fe1-N9B	1.973	Fe2-N10B	1.977
Fe1-N9C	1.968	Fe2-N10C	1.965
Fe1-Fe2 intra	3.604	Fe-Fe inter	8.787
Ángulos de enlace mas significativos (°)			
N1A-Fe1-N9A	79.59	N18A-Fe2-N10A	79.66
N1B-Fe1-N9B	80.05	N18B-Fe2-N10B	80.04
N1C-Fe1-N9C	79.78	N18C-Fe2-N10C	79.60

Tabla 2.8: Distancias y ángulos de enlace más relevantes del compuesto **28**

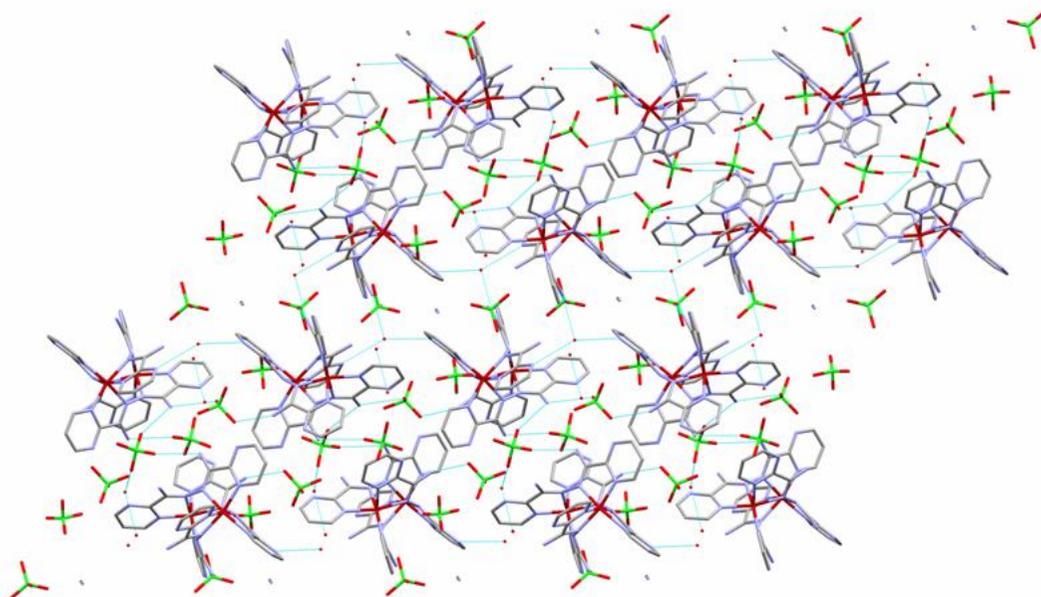


Figura 2.8: Enlaces de hidrógeno para el compuesto 28

2.4.2.3 Propiedades magnéticas del compuesto 24

La figura 2.9a muestra la representación gráfica de $\chi_M T$ frente a T del complejo dinuclear de cobre(II) (siendo χ_M la susceptibilidad magnética molar por unidad de Cu_2 y T la temperatura), y la figura 2.9b muestra la representación gráfica de M frente a H (siendo M la magnetización molar por unidad de Cu_2 y H el campo magnético aplicado).

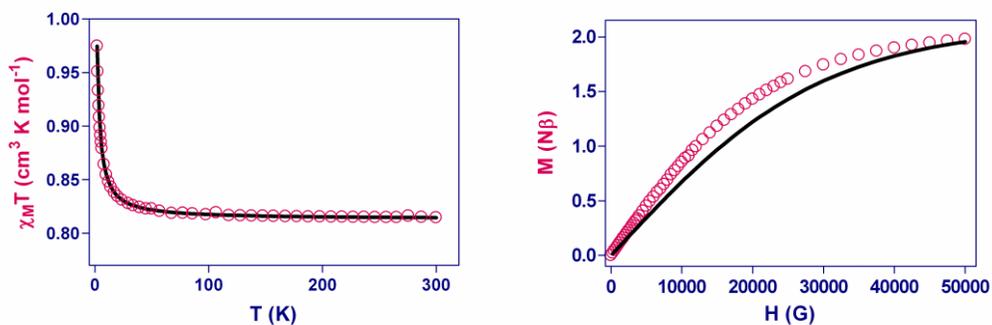


Figura 2.9: a) Dependencia de T con $\chi_M T$ de 24. b) Dependencia de H con M de 24

Como se observa en la figura 2.9a, a temperatura ambiente, χ_{MT} es $0.81 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, valor cercano al esperado para dos iones Cu^{II} aislados magnéticamente con $g = 2.1$ ($0.83 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$).

Al disminuir la temperatura, χ_{MT} aumenta de forma continua hasta alcanzar un valor máximo de $0.97 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ a 2 K lo que indica una interacción ferromagnética entre los iones Cu^{II} a través del ligando puente *pmhpm*.

Los datos de susceptibilidad se han ajustado, de acuerdo con la estructura, a la ecuación de Bleaney-Bowers para un compuesto dinuclear de cobre(II).

$$\chi_m = \frac{2Ng^2\beta^2}{KT} \frac{e^{J/KT}}{1+3e^{J/KT}}$$

Del mejor ajuste de los datos experimentales, por mínimos cuadrados, se obtuvieron los siguientes valores:

	$J (\text{cm}^{-1})$	g
(24)	+1.49	2.083

Tabla 2.9: Datos magnéticos del compuesto 24

Como se puede ver en la figura 2.9b, el valor de la magnetización de saturación de $1.98 N\beta$, se corresponde al de dos iones Cu^{II} cuyos espines se acoplan ferromagnéticamente para dar lugar a un estado fundamental triplete ($S = 1$) con un valor de la magnetización a saturación de $2N\beta$. Los datos experimentales están por encima de la ecuación teórica de Brillouin para dos iones Cu^{II} aislados, confirmando así el acoplamiento ferromagnético existente en dicho complejo.

La interacción de canje magnética entre los iones Cu^{II} depende del solapamiento de los orbitales magnéticos (los que contienen los electrones desapareados) a través del puente diazina N-N. En este caso, los iones Cu^{II} presentan una geometría octaédrica distorsionada por alargamiento debido al efecto Jahn-Teller, por lo que el orbital magnético es el dx^2-y^2 , de tipo σ .

Como ya se ha comentado, en compuestos dinucleares de cobre(II) con ligandos similares,^{1a 1c 1d} el ángulo de torsión alrededor del puente diazina N-N juega un papel determinante en la propagación de la interacción de canje entre los centros magnéticos, pues para ángulos entre los planos que contienen los anillos quelato de alrededor de 70-80° se observa un acoplamiento ferromagnético. Para este valor del ángulo diedro, se produce ortogonalidad (integral de solapamiento $S = 0$) entre los orbitales p de los átomos de nitrógeno del puente diazina (figura 2.10).

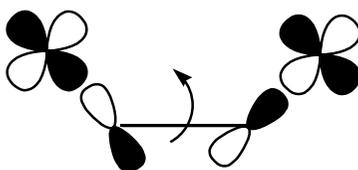


Figura 2.10: Representación esquemática de la interacción entre los orbitales magnéticos dx^2-y^2 de los iones Cu^{II} y de los orbitales p de los átomos de nitrógeno del puente diazina

Si el solapamiento entre los orbitales p es nulo, debido a la ortogonalidad de dichos orbitales, la contribución antiferromagnética de esta vía de canje de tipo σ a través del enlace N-N se anulará y la interacción de canje $J = J_{AF} + J_F$, tendrá solo contribución ferromagnética $J = J_F$.

En nuestro caso el acoplamiento observado es débilmente ferromagnético. El valor del ángulo diedro entre los planos que contiene a los anillos quelato en cada ligando, que se encuentra en el intervalo de de 62.25-73.71°, inferior en todo caso a 80° y que permite justificar este comportamiento debido a la ortogonalidad de los orbitales magnéticos de los iones Cu^{II} a través del enlace σ .

2.4.2.4 Propiedades magnéticas del compuesto 25

Las propiedades magnéticas de este compuesto en la forma de χ_M vs T (χ_M es la susceptibilidad magnética por unidad Co_2) y $\chi_M T$ vs T en el intervalo 2-300 K, se recogen en la figura 2.11.

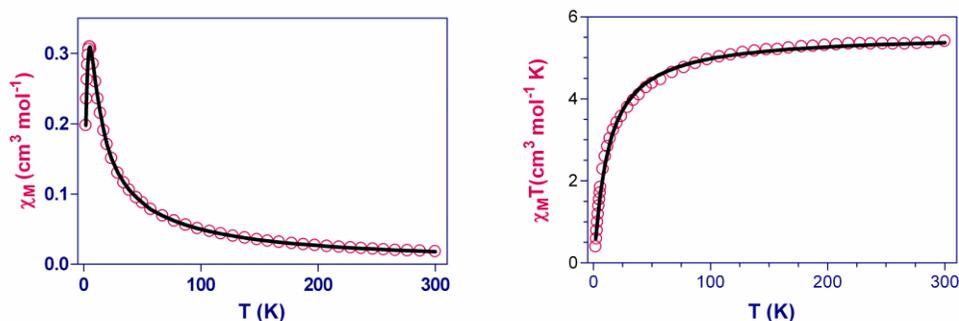


Figura 2.11: a) Dependencia de χ_M vs T. b) Dependencia de $\chi_M T$ vs T para el compuesto **25**

A temperatura ambiente, el producto $\chi_M T$ es $5.41 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, valor que es sensiblemente más alto que el esperado para dos iones Co^{II} con $S = 3/2$ y $g = 2.00$ ($3.75 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$), lo cual es debido al acoplamiento espín-órbita del ión Co^{II} octaédrico con un término fundamental $^4T_{1g}$. A medida que disminuye la temperatura, el producto $\chi_M T$ también lo hace, primero, ligeramente hasta 125 K y, después, bruscamente hasta alcanzar un valor de $0.39 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$. Este comportamiento se debe al efecto combinado del acoplamiento espín-órbita y de las interacciones antiferromagnéticas a través del ligando puente azina. La interacción antiferromagnética se confirma con la existencia de un máximo en la curva de χ_M vs T a 5 K.

Aunque los iones Co^{II} (Co1, Co2, Co3, Co4) presentan campos octaédricos con distorsiones diferentes, se ha considerado que las unidades dinucleares son simétricas. Si se asume una distorsión axial de los iones Co^{II} , para analizar los datos magnéticos, se ha de utilizar un Hamiltoniano que tiene en cuenta el acoplamiento espín-órbita, la distorsión axial, las interacciones Zeeman y las interacciones de canje magnético. El Hamiltoniano que describe el acoplamiento espín-órbita es:

$$H_{SO} = -3/2\kappa\lambda LS$$

donde κ es el parámetro de reducción orbital y λ es el parámetro de acoplamiento espín-órbita.

El Hamiltoniano que es responsable de la distorsión axial puede ser expresado como:

$$H_{ax} = \Delta(L_z^2 - 2/3)$$

donde Δ es la diferencia de energía entre los estados ${}^4A_{2g}$ y 4E_g que se generan a partir del ${}^4T_{1g}$ por distorsión axial.

El Hamiltoniano que tiene en cuenta la interacción de canje es:

$$H_{ex} = -J[\alpha_z^2 S_{1,z} S_{2,z} + 2\alpha_x^2 S_{1,x} S_{2,x}]$$

Si los parámetros J_{eff} y D_{eff} se definen como $J_{eff} = \alpha_x^2 J$ y $D_{eff} = [\alpha_x^2 - \alpha_z^2] J$, este Hamiltoniano se puede escribir como:

$$H_{ex} = -J_{eff} S_1 S_2 + D_{eff} S_{1z} S_{2z}$$

D_{eff} es el parámetro que describe la interacción entre espines efectivos (1/2), J_{eff} es el parámetro isotrópico que describe la interacción entre espines efectivos (1/2) y J es el parámetro que describe la interacción entre los verdaderos espines (3/2). Los parámetros α_x y α_z pueden ser expresados en función de κ , λ y Δ .⁶

El Hamiltoniano completo para analizar los datos magnéticos sería:

$$H = \Delta(L_z^2 - 2/3) + (-3/2)\kappa\lambda LS + \beta[(-3/2)\kappa L + g_e S]H - J_{eff} S_1 S_2 + D_{eff} S_{1,z} S_{2,z}$$

Del mejor ajuste de los datos experimentales a la ecuación teórica derivada del Hamiltoniano anterior se obtienen los parámetros J , κ , λ y Δ . A partir de estos valores se obtienen los correspondientes J_{eff} , D_{eff} , g_z y g_x . Todos ellos se recogen en la tabla 2.10.

	$J(\text{cm}^{-1})$	κ	λ	$\Delta(\text{cm}^{-1})$	$J_{eff}(\text{cm}^{-1})$	$D_{eff}(\text{cm}^{-1})$	g_z	g_x
(25)	-2.87	0.67	-116	-264	-4.7	10.3	5.85	2.90

Tabla 2.10: Datos magnéticos del compuesto 25

El valor de $\Delta = -264 \text{ cm}^{-1}$ indica una muy baja distorsión lo que está de acuerdo con los comparativamente bajos valores de χ_{MT} a altas temperaturas. El valor de λ es menor que en el ión libre debido a efectos covalentes.

En este caso el ángulo diedro entre los anillos quelato de los iones Co^{II} del mismo ligando está en el intervalo de 60.31-73.00°, cercano al punto de cruce (entre 70-80°), por

lo que la interacción de canje esperada debería de ser de naturaleza ferromagnética o débilmente antiferromagnética. De acuerdo con esto, experimentalmente se observa una interacción antiferromagnética muy débil, $J = -2.87 \text{ cm}^{-1}$.

2.4.2.5 Propiedades magnéticas del compuesto 26

La figura 2.12 muestra la representación gráfica de $\chi_M T$ frente a T del complejo dinuclear de níquel(II) (siendo χ_M la susceptibilidad magnética molar por unidad de Ni_2 y T la temperatura).

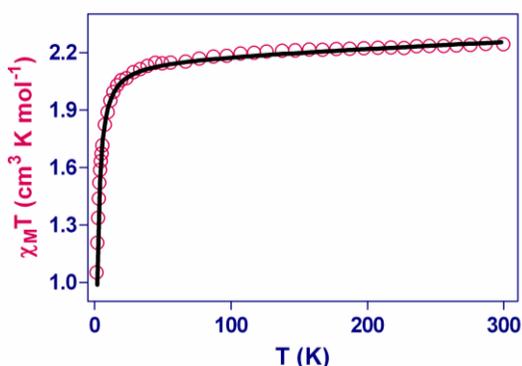


Figura 2.12: Dependencia de la temperatura con $\chi_M T$ para el compuesto 26

A temperatura ambiente, $\chi_M T$ es $2.24 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, valor similar al esperado para dos iones Ni^{II} aislados magnéticamente con $g = 2.1$ ($2.12 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$). Al disminuir la temperatura, $\chi_M T$ permanece constante y luego disminuye de forma drástica por debajo de 40 K hasta un valor mínimo de $1.05 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Este comportamiento está de acuerdo con la existencia de una interacción antiferromagnética entre los átomos de Ni^{II} a través del puente azina de los ligandos *pmhpm*.

Los datos de susceptibilidad se ajustaron, de acuerdo con la estructura, a la ecuación teórica derivada del Hamiltoniano isotrópico $H = -JS_1 S_2$ con $S_1 = S_2 = 1$.

$$\chi_m = \frac{2Ng^2\beta^2}{KT} \left[\frac{e^{J/KT} + 5e^{3J/KT}}{1 + 3e^{J/KT} + 5e^{3J/KT}} \right]$$

Del mejor ajuste de los datos experimentales a esta ecuación por mínimos cuadrados se obtuvieron los siguientes valores:

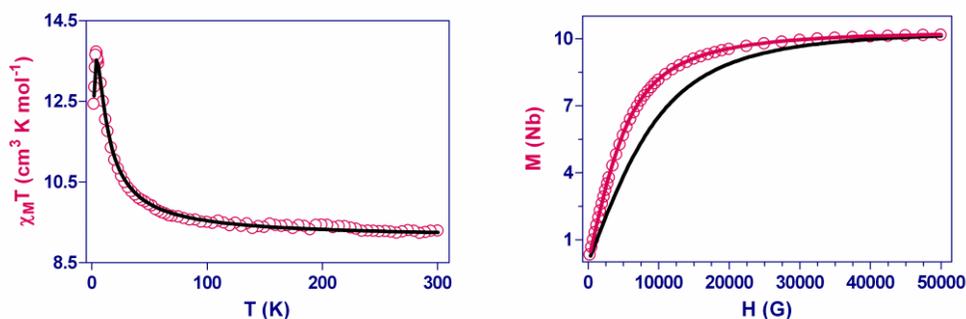
	J (cm ⁻¹)	g
(26)	-1.08	2.043

Tabla 2.11: Datos magnéticos del compuesto 26

Para un ángulo diedro entre los planos de los anillos quelato de cada ligando en el intervalo de 67.03-69.81°, cercano al intervalo de cruce ferromagnético/antiferromagnético (70-80°), se podría esperar una interacción ferro- o antiferromagnética débil.

2.4.2.6 Propiedades magnéticas del compuesto 27

En la figura 2.13a se muestra la dependencia de $\chi_M T$ frente a T y en la figura 2.13b se muestra la dependencia de M frente a H para el compuesto 27.

Figura 2.13: a) Dependencia de $\chi_M T$ vs T para 27. b) Dependencia de M vs H para 27

Como se observa en la figura 2.13a, a temperatura ambiente, $\chi_M T$ tiene un valor de 9.27 cm³ K mol⁻¹, el cual es cercano al esperado para dos iones Mn^{II} aislados magnéticamente con $g = 2$ (8.75 cm³ K mol⁻¹). Conforme disminuye la temperatura, $\chi_M T$ aumenta de forma continua hasta alcanzar un máximo de 13.73 cm³ K mol⁻¹ a 4 K para luego disminuir hasta 12.43 cm³ K mol⁻¹ a 2 K debido a las interacciones intermoleculares de naturaleza antiferromagnética.

Los datos se han ajustado para la ecuación de un dímero de manganeso(II) la cual es:

$$\chi_M = \frac{N\beta^2 g^2}{KT} \frac{2e^{J/KT} + 10e^{3J/KT} + 28e^{6J/KT} + 60e^{10J/KT} + 110e^{15J/KT}}{1 + 3e^{J/KT} + 5e^{3J/KT} + 7e^{6J/KT} + 9e^{10J/KT} + 11e^{15J/KT}}$$

A esta ecuación se le añade un término $(-zJ')$ que tiene en cuenta las interacciones intermoleculares. Del mejor ajuste por mínimos cuadrados de los datos experimentales a la ecuación teórica se ha obtenido los siguientes valores:

	J (cm ⁻¹)	g	zJ'
(27)	+1.21	2.04	-0.032

Tabla 2.12: Datos magnéticos del compuesto 27

En la representación de M vs H (figura 2.13b), los datos experimentales están por encima de la curva teórica (línea continua de color negro) para dos iones Mn^{II} aislados magnéticamente, confirmando así el acoplamiento ferromagnético. Además, los datos experimentales se ajustan a la perfección con la curva teórica (línea continua de color rojo) calculada para dos iones Mn^{II} acoplados ferromagnéticamente (estado fundamental $S = 5$) y $g = 2.05$ que es la obtenida en el ajuste de los datos magnéticos.

En este caso, el valor de los ángulos diedros entre los planos de los anillos de cinco miembros formados para cada ligando está en el rango de 69.25-72.24° con lo que se podría esperar un acoplamiento ferro- o antiferromagnético débil. Experimentalmente presenta un acoplamiento ferromagnético débil entre los centros metálicos. Este comportamiento ya ha sido observado para otro compuesto similar,^{1b} con el ligando que tiene grupos piridina en lugar de pirimidina.

2.4.2.7 Propiedades magnéticas del compuesto 28

En la figura 2.15 se muestra la dependencia de $\chi_M T$ (χ_M es la susceptibilidad magnética por unidad de Fe₂) frente a la temperatura en el rango de 250-400 K observándose la presencia de histéresis. Debido a esto, se realizaron tres ciclos adicionales en el rango de temperatura de 300-400 K.

Aunque estos resultados son aún preliminares y están en fase de estudio, muestran como **28** presenta el fenómeno de transición de espín. A 400 K, $\chi_{\text{M}}T$ tiene un valor de $7.06 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ que se corresponde con el valor para dos iones Fe^{II} de alto espín aislados magnéticamente con $g = 2.15$ ($6.93 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$). Conforme se enfría, $\chi_{\text{M}}T$ disminuye, primero, poco a poco y después de forma abrupta desde 330 a 314 K al pasar de un valor de 5.60 a $0.23 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, lo que indica que en dicho intervalo de temperatura los iones Fe^{II} sufren una brusca transición de alto a bajo espín. Por debajo de esta temperatura continua disminuyendo hasta alcanzar un valor mínimo de $0.007 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, valor tan cercano a cero que indica que casi la totalidad de los iones Fe^{II} sufre la transición. Esto se ha confirmado al hacer el espectro Mössbauer (figura 2.14) a 300 K, pues solo aparece un doblete cuyos valores de desplazamiento químico (0.34 mm/s) y desdoblamiento cuadrupolar ($A = 0.16 \text{ mm/s}$) indican Fe^{II} de bajo espín. Al aumentar la temperatura, $\chi_{\text{M}}T$ se mantiene prácticamente constante hasta 364 K, valor desde el cual aumenta bruscamente hasta alcanzar un valor de $6.73 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ a 400 K, intervalo donde se produce el paso de bajo a alto espín. Este comportamiento muestra como **28** sufre una transición de espín abrupta con una gran cooperatividad, como lo demuestra el ciclo de histéresis térmica tan grande que presenta. Las temperaturas de transición son $T_{\text{c}\downarrow} = 322 \text{ K}$ y $T_{\text{c}\uparrow} = 382 \text{ K}$, siendo la anchura de la histéresis de 60 K una de las mayores observadas hasta el momento.⁷

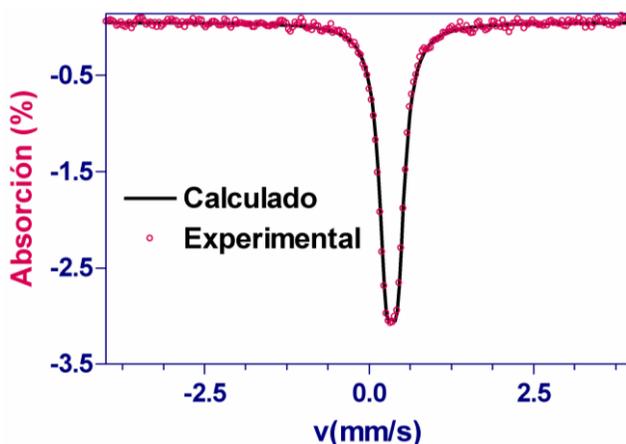


Figura 2.14: Espectro Mössbauer a 300 K para el compuesto **28**

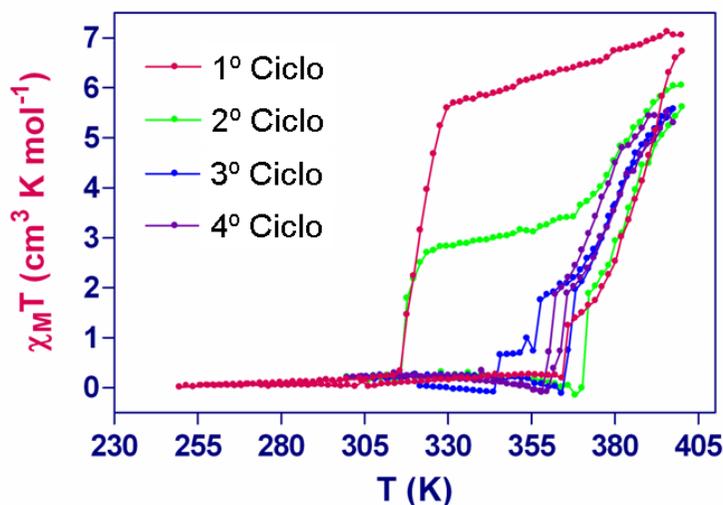


Figura 2.15: Dependencia de $\chi_M T$ con la temperatura para el compuesto 28

Al llevar a cabo varios ciclos de medida, la variación de $\chi_M T$ vs T difiere notablemente, de la observada en la primera medida. En el primer ciclo se pasa de una situación de [HS-HS] a una de baja espín [LS-LS]. En el segundo ciclo se observa un tramo horizontal que corresponde aproximadamente al 50 % de inversión entre ambos estados, que puede ser debido a la formación de un 50 % de mezcla [HS-HS] y [LS-LS] o la existencia de una especie 100 % [HS-LS].

Este comportamiento podría corresponder a una deshidratación parcial del compuesto. Así, al calentar a 400 K, parte de las moléculas de disolvente se eliminan modificando la estructura cristalina del compuesto y afectando de manera notable a la cooperatividad de la transición de espín.

A partir del tercer ciclo, si bien la transición de espín se mantiene a temperaturas muy altas, la cooperatividad de la misma decrece notablemente, desapareciendo la histéresis térmica observada inicialmente. Así pues, parece ser, que al calentar la muestra repetidas veces, ésta se desolvata cada vez más hasta perder todas las moléculas de disolvente con la consiguiente pérdida de la cooperatividad. Este hecho demuestra que existe una relación directa entre cooperatividad y moléculas de disolvente. Estudios de termogravimetría muestran una deshidratación parcial de la muestra a una temperatura de 123 °C (400 K), lo que vendría a confirmar esta hipótesis. Estudios más detallados tanto

para estudiar la reversibilidad como para determinar la naturaleza del estado intermedio después del segundo ciclo se van a completar en un futuro cercano. Asimismo, se va a estudiar el efecto de distintos contraiones y disolventes sobre las propiedades de transición de espín de los compuestos dinucleares.

2.4.3 Complejo $[\text{Cu}_2(\text{pmhpm})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (29)

Al hacer reaccionar el ligando *pmhpm* con $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ se obtiene un complejo que contiene, solamente, dos ligandos puente *pmhpm*. Este complejo se forma debido a la capacidad mucho más coordinante del anión NO_3^- comparada con la del anión ClO_4^- . Como vamos a ver a continuación, el uso de aniones NO_3^- tiene importantes consecuencias no solo desde el punto de vista estructural, sino también magnético.

2.4.3.1 Estructura cristalina del compuesto 29

La estructura de este complejo se representa en la figura 2.16. Los parámetros cristalinos así como las distancias y ángulos de enlace más importantes de dicho compuesto se muestran en la tabla 2.13.

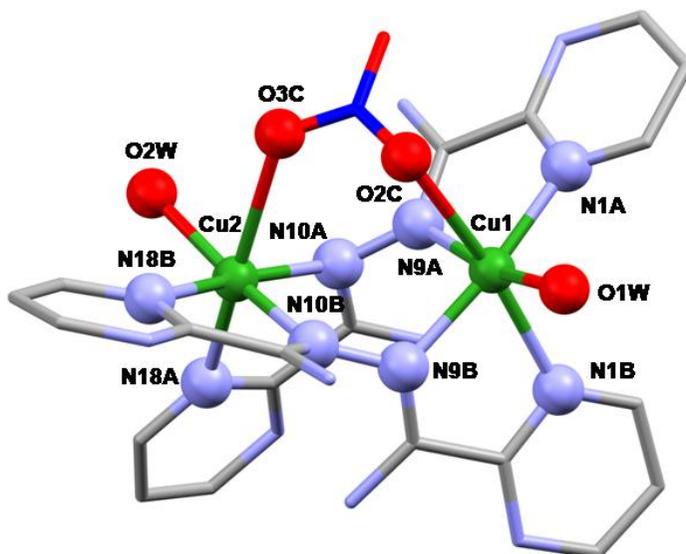


Figura 2.16: Estructura del compuesto 29 (C en gris, N en azul, O en rojo, Cu en verde)

[Cu₂(pmhpm)₂(NO₃)(H₂O)₂] (NO₃)₃ (H₂O)₂	
Formula	C _{19.50} H _{21.50} N ₂₀ O _{16.50} Cu ₂
M _r (g/mol ⁻¹)	927
Sistema cristalino	triclinico
Grupo espacial	P-1
a [Å]	10.996
b [Å]	11.635
c [Å]	16.459
α [°]	78.958
β [°]	76.476
γ [°]	62.722
V [Å ³]	1811
Z	2
ρ _{calcd} [g/cm ³]	1.700
μ (mm ⁻¹)	1.273
R1a [I>2σ (I)]	0.0487
wR2b [I>2σ (I)]	0.1413

Distancias de enlace más significativas (Å)			
Cu1-N1A	1.998	Cu2-N18A	2.278
Cu1-N1B	2.267	Cu2-N18B	1.995
Cu1-N9A	1.993	Cu2-N10A	2.013
Cu1-N9B	1.995	Cu2-N10B	1.989
Cu1-O1W	1.991	Cu2-O2W	1.994
Cu1-O2C	2.605	Cu2-O3C	2.621
Cu1-Cu2 intra	3.904	Cu-Cu inter	7.184
Ángulos de enlace más significativos (°)			
N1A-Cu1-N9A		79.91	
N1B-Cu1-N9B		77.17	
N18A-Cu2-N10A		76.87	
N18B-Cu2-N10B		79.82	
N1A-Cu1-N9B		170.16	
N10A-Cu2-N18B		170.13	

a)

b)

Tabla 2.13: a) Parámetros cristalinos de **29**; b) Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace más significativos de **29**

Como se puede observar en la figura 2.15, la estructura del compuesto **29** consiste en moléculas dinucleares catiónicas $[\text{Cu}_2(\text{pmhpm})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, en las que los dos átomos de Cu^{II} están unidos por dos ligandos puente *pmhpm* bis-bidentado, sin desprotonar, junto con dos moléculas de agua de cristalización y tres iones nitrato que no están coordinados a los átomos de Cu^{II} y que no se han incluido en la figura por claridad.

Los átomos de Cu^{II} presentan una geometría de coordinación octaédrica distorsionada formada por un átomo de nitrógeno de los grupos diazina, un átomo de nitrógeno del anillo de pirimidina, un átomo de oxígeno del ión nitrato y un átomo de oxígeno de la molécula de agua. Las distancias promedio Cu-N oscilan entre 1.993-2.267 Å para el átomo de Cu1 y 1.989-2.278 Å para el átomo de Cu2. La distancia entre el átomo de cobre y el átomo de oxígeno del ión nitrato es 2.605 Å para Cu1 y 2.621 Å para Cu2 y la distancia con el átomo de oxígeno de la molécula de agua es 1.991 Å en Cu1 y 1.994 Å en Cu2. Los ángulos de enlace *cis* y *trans* están comprendidos, respectivamente, entre 77.17-104.94° y 167.61-170.16° para Cu1 y 76.87-107.86° y 164.62-170.13° para Cu2. El ángulo diedro entre los planos medios de los anillos de coordinación de cada

ligando se encuentra en el intervalo de 76.48-81.91°. La distancia intramolecular Cu1-Cu2 a través del doble puente diazina es 3.904 Å, mientras que la distancia más corta Cu····Cu intermolecular es de 7.184 Å.

Por último decir que existen interacciones de hidrógeno entre las moléculas de agua de cristalización, los iones nitrato, los átomos de nitrógeno de los ligandos y la molécula de agua coordinada (figura 2.17).

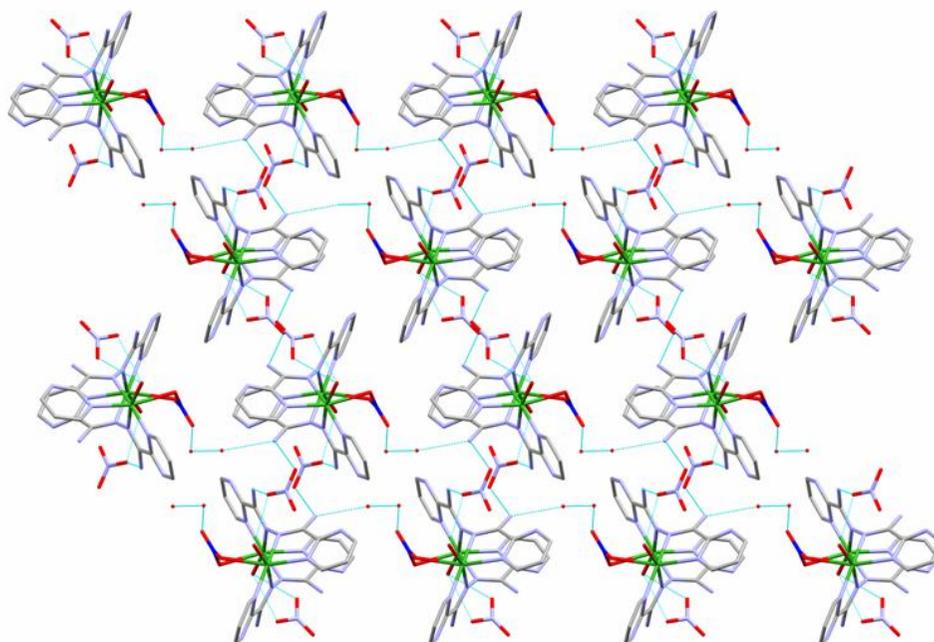


Figura 2.17: Enlaces de hidrógeno para el compuesto **29**

2.4.3.2 Propiedades magnéticas del compuesto **29**

En la figura 2.18 se muestra la representación gráfica de $\chi_M T$ frente a T del complejo dinuclear de cobre(II) (siendo χ_M la susceptibilidad magnética molar por unidad de Cu_2 y T la temperatura).

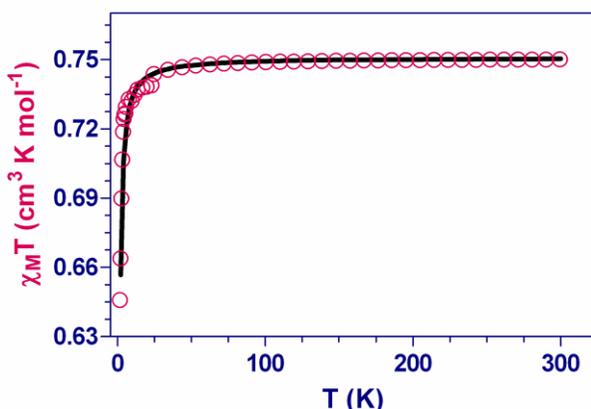


Figura 2.18: Dependencia de $\chi_M T$ con la temperatura para el compuesto 29

A temperatura ambiente, $\chi_M T$ es $0.75 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, valor que concuerda con el esperado para dos iones Cu^{II} aislados magnéticamente con $g = 2.00$ ($\chi_M T = 0.75 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$). Al disminuir la temperatura, $\chi_M T$ permanece prácticamente constante y luego disminuye bruscamente por debajo de 25 K hasta un valor mínimo de $0.65 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$.

Los datos de susceptibilidad se ajustaron, de acuerdo con la estructura, a la ecuación teórica para un complejo dinuclear de cobre(II).

$$\chi_M = \frac{2Ng^2\beta^2}{KT} \frac{e^{J/KT}}{1 + 3e^{J/KT}}$$

Del mejor ajuste de los datos experimentales a esta ecuación por mínimos cuadrados se han obtenido los siguientes valores:

	$J(\text{cm}^{-1})$	g
(29)	-0.63	2.001

Tabla 2.14: Datos magnéticos del compuesto 29

En este caso el ángulo diedro entre los planos medios de los anillos de coordinación de cada ligando se encuentra en el intervalo de $76.48\text{-}81.91^\circ$, ligeramente mayor de 80° , y concordante con el acoplamiento antiferromagnético débil que se

observa. La mayor torsión observada es probablemente debida a la existencia de un anión nitrato coordinado, que provoca no solo cambios estructurales, sino también de comportamiento magnético, ya que su compuesto análogo de tres hebras (**24**) presenta un acoplamiento ferromagnético (ángulos de torsión en el intervalo 62.25-73.71°).

Después de analizar todos los datos correspondientes a los compuestos dinucleares con ligandos puente 2-pirimidincarboxamida azina se puede extraer la siguiente conclusión: Todos los compuestos presentan interacciones magnéticas muy débiles, a través del puente diazina, las cuales pueden ser de naturaleza ferromagnética o antiferromagnética. Esto es debido a que el ángulo diedro entre los planos medios de los anillos de coordinación de cada ligando (α) están muy cercanos al punto de cruce para pasar de interacciones antiferromagnéticas a ferromagnéticas. Es razonable pensar, de acuerdo con los resultados experimentales, que existe un intervalo de valores de α para el punto de cruce antiferro-/ferromagnetismo en compuestos isoestructurales con diferentes iones metálicos. Esto explicaría porqué algunos compuestos presentan interacción antiferromagnética y el resto ferromagnética para valores similares de α . Se tiene previsto realizar un exhaustivo estudio teórico mediante DFT sobre sistemas modelo para confirmar esta hipótesis.

2.4.5 Complejo $[\text{Cu}_3(\text{bpmt})_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (**30**)

A partir del ligando *pmhpm*, se puede obtener el ligando *Hbpmt*. Dicho ligando posee una gran cantidad de posiciones de coordinación a los iones metálicos, por lo que es buen candidato para formar estructuras extendidas de gran nuclearidad.

Al hacer reaccionar el ligando *Hbpmt* con $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ se obtiene, como primer resultado, un complejo trinuclear que lleva nitrato tanto coordinado como actuando de contraión.

2.4.5.1 Estructura cristalina del compuesto **30**

La estructura de **30** consiste en complejos catiónicos trinucleares de cobre(II) $[\text{Cu}_3(\text{bpmt})_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{NO}_3)_2]^{2+}$, dos aniones nitrato y dos moléculas de agua de cristalización

(figura 2.19). Los parámetros cristalinos y las distancias y ángulos de enlace más importantes se muestran en la tabla 2.15.

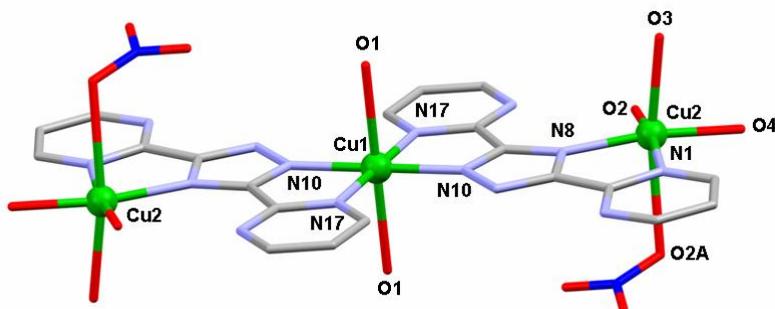


Figura 2.19: Vista de la estructura del compuesto **30** (C en gris, N en azul, O en rojo, Cu en verde)

[Cu₃(bpmt)₂(H₂O)₈(NO₃)₂](NO₃)₂(H₂O)₂		Distancias de enlace más significativas (Å)	
Formula	C ₁₀ H ₁₈ N ₉ O ₁₂ Cu _{1.5}	Cu2-N1	2.024
M _r (g/mol ⁻¹)	552	Cu1-N17	2.042
Sistema cristalino	Triclínico	Cu2-N8	2.009
Grupo espacial	P-1	Cu1-N10	1.969
a [Å]	6.644	Cu2-O2A	2.721
b [Å]	8.193	Cu2-O4	1.986
c [Å]	17.838	Cu2-O2	1.921
α [°]	87.90	Cu2-O3	2.262
β [°]	88.81	Cu1-O1	2.437
γ [°]	86.29	Cu1-Cu2	6.016
V [Å ³]	968	Cu2-Cu2	12.032
Z	2	Ángulos de enlace más significativos (°)	
ρ _{calcd} [g/cm ³]	1.892	N17-Cu1-N10	82.05
μ (mm ⁻¹)	1.748	N1-Cu2-N8	80.34
R1a [>2σ (I)]	0.0551		
wR2b [>2σ (I)]	0.1001		

a)

b)

Tabla 2.15: a) Parámetros cristalinos de **30**; b) Distancias (Å) y ángulos (°) más significativos de **30**

En esta estructura existen dos átomos de Cu^{II} diferentes desde un punto de vista cristalográfico. El átomo de Cu1 situado sobre un centro de inversión, presenta un entorno

de coordinación octaédrico distorsionado por alargamiento debido al efecto Jahn-Teller de tipo CuN_4O_2 que esta formado por cuatro átomos de nitrógeno de dos ligandos *bpmt* (unidos por el átomo de nitrógeno N17 del anillo de pirimidina y por el N10 del anillo de triazol) y dos moléculas de agua en posición *trans*. Las distancias de enlace Cu1-N17 y Cu1-N10 son 2.042 y 1.969 Å respectivamente, mientras que la distancia con los átomos de oxígeno de las moléculas de agua es 2.437 Å. El ángulo de mordedura del ligando es 80.34° y el resto de los ángulos *cis* oscilan en el rango de 88.42 - 99.66° . El átomo de Cu2 tiene una esfera de coordinación octaédrica distorsionada por alargamiento de tipo CuO_4N_2 , formada por dos átomos de nitrógeno del ligando *bpmt* (el átomo de nitrógeno N7 del otro anillo de pirimidina y el N8 del anillo de triazol), un átomo de oxígeno de un anión nitrato y tres moléculas de agua. Las distancias de enlace Cu2-N1 y Cu2-N8 son 2.024 y 2.009 Å, respectivamente, la distancia al átomo de oxígeno del anión nitrato al Cu^{II} es 2.721 Å y las de los átomos de oxígeno de las moléculas de agua coordinada se encuentran en el intervalo 1.986-2.262 Å. El ángulo de mordedura del ligando es de 82.05° , mientras que el resto de ángulos *cis* oscila en el intervalo de 81.40 - 100.6° y los ángulos *trans* oscilan en el intervalo de 169.84 - 172.94° . Por tanto, el ligando actúa en una forma bis-bidentada puente, dando lugar a una distancia Cu1-Cu2 de 6.016 Å.

Existen interacciones de hidrógeno entre trímeros a través de los aniones nitrato, las moléculas de agua coordinadas y los átomos de nitrógeno no coordinados del ligando. Además existen interacciones con las moléculas de agua de cristalización y aniones nitrato no coordinados dando lugar a un sistema 3D (figura 2.20).

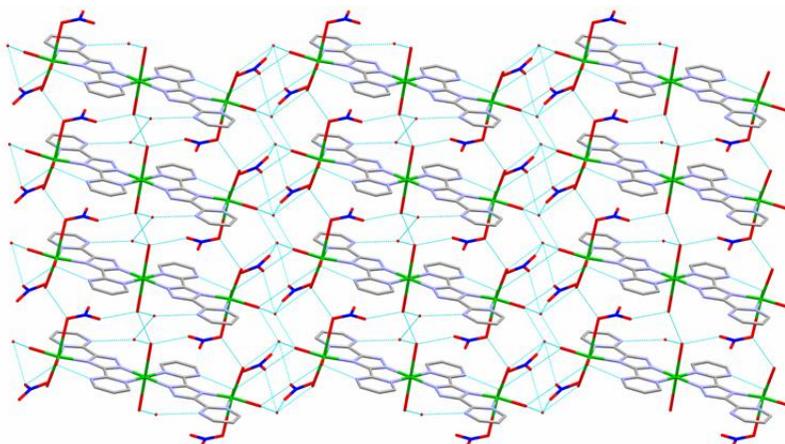


Figura 2.20: Sistema 3D formado por los enlaces de hidrógeno existentes en el compuesto 30

Por último decir que existen interacciones π - π entre los anillos de pirimidina de diferentes ligandos con distancias aproximadas de 3.2 Å.

2.4.5.2 Propiedades magnéticas del compuesto 30

En la figura 2.21, se muestra la dependencia de $\chi_M T$ vs T (donde χ_M es la susceptibilidad magnética por unidad de Cu_3) para el compuesto 30.

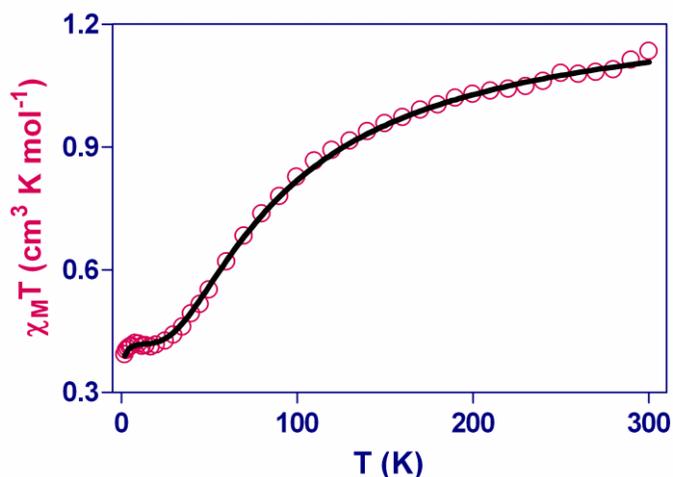


Figura 2.21: Dependencia de $\chi_M T$ vs T para el compuesto 30

El valor de $\chi_M T$ a temperatura ambiente, $1.13 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, es similar al esperado para tres iones Cu^{II} aislados magnéticamente con $g = 2.12$ ($1.26 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$). A medida que disminuye la temperatura, $\chi_M T$ disminuye primero, poco a poco hasta los 120 K y, después, bruscamente hasta alcanzar un mínimo de $0.39 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ a 2 K. Este comportamiento indica un acoplamiento antiferromagnético entre los tres iones Cu^{II} a través de los ligandos puente *bpmt*, dando lugar a un estado fundamental doblete ($S = 1/2$).

Las propiedades magnéticas de este compuesto se interpretan según un modelo de trímero lineal donde $S_1 = S_2 = S_3 = 1/2$, $g = g_1 = g_2$ y $J = J_{12} = J_{23}$ y se considera insignificante la interacción entre los iones Cu^{II} más externos. El Hamiltoniano que describe el sistema es:

$$H = -J(S_1S_2 + S_2S_3) + g\beta H(S_1 + S_2 + S_3)$$

De este Hamiltoniano se obtiene la siguiente ecuación para la susceptibilidad magnética:

$$\chi_M = \frac{Ng^2\beta^2}{4KT} \frac{1 + e^{J/2KT} + 10e^{3J/2KT}}{1 + e^{J/2KT} + 2e^{3J/2KT}}$$

Las interacciones intermoleculares se tuvieron en cuenta mediante la aproximación de campo molecular (zJ'). Del mejor ajuste de los datos experimentales a la ecuación teórica se obtuvieron los siguientes valores:

	$J(\text{cm}^{-1})$	g	zJ'
(30)	-64.0	2.12	-0.053

Tabla 2.16: Datos magnéticos del compuesto **30**

El compuesto **30** presenta un acoplamiento antiferromagnético moderado que indica, que el ligando *Hbpmt* es un eficiente transmisor de la interacción de canje magnética. Actualmente se está llevando a cabo el estudio de reactividad de este ligando frente a otros iones metálicos y complejos.

2.5 CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

En este capítulo se ha sintetizado con éxito el ligando 2-pirimidincarboxamida azina (*pmhpm*). La reacción entre este ligando y sales $M^{II}(\text{ClO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($M^{II} = \text{Ni}^{II}, \text{Co}^{II}, \text{Cu}^{II}, \text{Mn}^{II}$) da lugar a la obtención de una serie de complejos dinucleares de tipo helicato de fórmula general $[\text{M}_2(\text{pmhpm})_3](\text{ClO})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{CH}_3\text{CN}$.

Todos los compuestos presentan interacciones magnéticas muy débiles, a través del puente diazina, las cuales pueden ser de naturaleza ferromagnética ($J = +1.49 \text{ cm}^{-1}$ para **24** y $J = +1.21 \text{ cm}^{-1}$ para **27**) o antiferromagnética ($J = -2.87 \text{ cm}^{-1}$ para **25** y $J = -1.08 \text{ cm}^{-1}$ para **26**). Esto es debido a que el ángulo diedro entre los planos medios de los anillos de coordinación de cada ligando (α) están muy cercanos al punto de cruce para pasar de interacciones antiferromagnéticas a ferromagnéticas. Es razonable pensar, de acuerdo con los resultados experimentales, que existe un intervalo de valores de α para el punto de cruce antiferro/ferromagnetismo en compuestos isoestructurales con diferentes iones metálicos. Esto explicaría porqué algunos compuestos presentan interacción antiferromagnética y el resto ferromagnética para valores similares de α . Se tiene previsto realizar un exhaustivo estudio teórico mediante DFT sobre sistemas modelo para confirmar esta hipótesis.

Por otro lado, cuando la reacción se lleva a cabo con sales de tipo $M^{II}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, el anión NO_3^- induce notables cambios en la estructura de los materiales obtenidos. La reacción con $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, da lugar a un complejo dinuclear de fórmula $[\text{Cu}_2(\text{pmhpm})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ donde los iones Cu^{II} están unidos por dos ligandos *pmhpm* y un ión NO_3^- . En este caso, los ángulos diedros entre los planos que contienen a los centros metálicos, $76.48\text{-}81.91^\circ$, son ligeramente superiores a los que presentaba **24**, y el acoplamiento entre los iones Cu^{II} observado es antiferromagnético muy débil ($J = -0.63 \text{ cm}^{-1}$).

Finalmente, se ha conseguido obtener un compuesto dinuclear de hierro(II) de fórmula $[\text{Fe}_2(\text{pmhpm})_3](\text{ClO}_4)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$. El estudio de las propiedades magnéticas está aún en curso si bien los resultados preliminares indican que dicho complejo sufre el fenómeno de transición de espín.

Esta transición de espín tiene lugar de forma abrupta, a temperaturas próximas a la ambiente y presenta una notable histéresis térmica (~ 60 K). No obstante, al realizar varios ciclos de medida, se observa una pérdida gradual de la histéresis. Esto probablemente se deba a una deshidratación del material, pues al perder alguna o todas las moléculas de disolvente presentes en la estructura, las interacciones interdinucleares desaparecen, lo que afecta directamente a la cooperatividad de la transición de espín. Estudios más detallados tanto para estudiar la reversibilidad como para determinar la naturaleza del estado intermedio después del segundo ciclo se van a completar en un futuro cercano. Asimismo, se va a estudiar el efecto de distintos contraiones y disolventes sobre las propiedades de transición de espín de los compuestos dinucleares.

A partir del ligando 3,5-bis(pirimidin-2-yl)-1,2,4-triazol (*Hbpmt*) se ha conseguido sintetizar un compuesto trinuclear de cobre(II) $[\text{Cu}_3(\text{bpmt})_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$, en el que el ligando desprotonado *bpmt* actúa de forma bis-bidentada puente. Este compuesto presenta una interacción antiferromagnética moderada, por lo que dicho ligando transmite de manera eficiente la interacción de canje. Debido a la gran versatilidad en lo que respecta a modos de coordinación que presenta este ligando, en la actualidad se está estudiando su reactividad frente a diferentes iones y/o complejos metálicos, introduciendo otros ligando puente, para obtener complejos polinucleares con interesantes estructuras y propiedades magnéticas. En concreto, con el ión metálico Fe^{II} , podría dar lugar a la obtención de sistemas moleculares con transición de espín. Todas estas posibilidades se encuentran actualmente en proceso de estudio.

2.6 BIBLIOGRAFÍA

¹ **a)** L. K. Thompson, X. Zhiqiang, E. Goeta, J. A. K. Howard, H. J. Clase, D. O. Miller, *Inorg. Chem*, **1998**, 37, 3217; **b)** X. Zhiqiang, L. K. Thompson, D. O. Miller, H. J. Clase, J. A. K. Howard, A. E. Goeta, *Inorg. Chem*, **1998**, 37, 3620; **c)** Z. Xu, L. K. Thompson, C. J. Matthews, D. O. Miller, A. E. Goeta, C. Wilson, J. A. K. Howard, M. Ohba, H. Okawa, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 69; **d)** X. Zhiqiang, S. White, L. K. Thompson, D. O. Miller, M. Ohba, H. Okawa, C. Wilson, J. A. K. Howard, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 1751; **e)** X. Zhiqiang, L. K. Thompson, D. A. Black, C. Ralph, D. O. Miller, M. A. Leech, J. A. K. Howard, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 2042.

² **a)** W. R. Browne, C. M. O'Connor, H. P. Hughes, R. Hage, O. Walter, M. Doering, J. F. Gallaguer, J. G. Vos, *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.*, **2002**, 4048; **b)** D. Mulhern, S. Brooker, H. Görls, S. Rau, J. G. Vos, *Dalton. Trans.*, **2006**, 51; **c)** Q-G. Zhai, X-Y. Wu, J. M. Chen, C-Z. Lu, W-B. Yang, *Crystal Growth & Desing*, **2006** 6, 9, 2126; **d)** M-X. Peng, C-J Li, M-L. Tong, *Inorg. Chem. Comm.*, 11, **2008**, 707.

³ J. F. Geldard, F. Lions, *Journal of organic Chemistry*, **1965**, 30, 318

⁴ M. Traisnel, *J. Heterocyclic. Chem.*, **1999**, 36, 149

⁵ X. Zhiqiang, L. K. Thompson, D. O. Miller, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 3985

⁶ H. Sakiyama, *Inorg. Chim. Acta.*, **2007**, 360, 715

⁷ **a)** A. Sugahara, M. Enomoto, N. Kojima, *Journal of physics, Conference series*, 217, **2010**, 012128; **b)** B. Weber, W. Bauer, J. Obel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 2098; **c)** J-F. Létard, L. Capes, G. Chastanet, N. Molier, S. Létard, J-A. Real, O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, 313, 115; **d)** H. Daubric, C. Cantin, C. Thomas, J. Kliava, J-F. Létard, O. Kahn, *Chem. Phys.*, **1999**, 244, 75; **e)** L. Zhang, G-C. Xu, H-B. Xu, T. Zhang, Z-M. Wang, M. Yuan, S. Gao, *Chem. Coomun.*, **2010**, 46, 2554.

**3. COMPLEJOS CON EL LIGANDO
PUENTE ANIÓNICO 5-PIRIMIDIL-
TETRAZOLATO (pmtz)**

3.1 INTRODUCCIÓN

Los ligandos derivados de tetrazolato han sido ampliamente utilizados en Química de la Coordinación, no solo por la variedad estructural de sus compuestos, que van desde moléculas discretas (0D) hasta sistemas tridimensionales (3D), sino también por el interés que presentan en áreas de investigación tales como fotoluminiscencia, almacenamiento de hidrógeno, aplicaciones energéticas, magnetismo molecular, etc.¹

El ligando aniónico 5-pirimidiltetrazolato (pmtz), que tiene seis átomos de nitrógeno básicos (dos en el anillo de pirimidina y cuatro en el anillo de tetrazolato), presenta una gran variedad en cuanto a modos de coordinación se refiere (figura 3.1). La estructura de los compuestos y los modos de coordinación del ligando *pmtz* dependen, entre otros factores, de las preferencias estereoelectrónicas del metal y de las propiedades de los ligandos auxiliares (número de átomos dadores y de su disposición relativa). Esta variedad en los modos de coordinación permite obtener compuestos de coordinación con interesantes propiedades luminiscentes,² zeolíticas³ y magnéticas.⁴

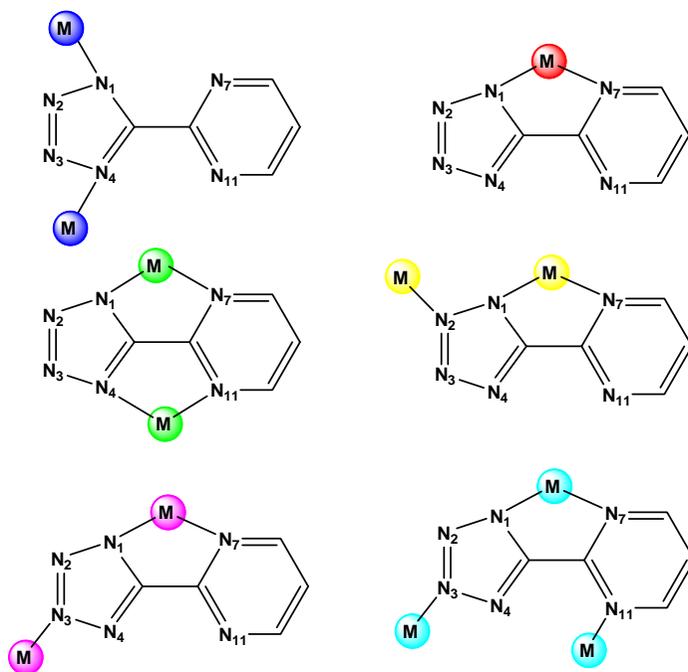


Figura 3.1: Representación de algunos de los modos de coordinación observados en el ligando *pmtz*.

Hay que señalar que hasta ahora, solo existen unos pocos complejos polinucleares con el ligando *pmtz* e iones paramagnéticos.⁴ En todos los casos la interacción entre los iones metálicos a través del ligando *pmtz* es antiferromagnética, conduciendo, en algunos casos, a ordenamientos magnéticos tridimensionales y comportamiento de iman molecular (antiferroimanes por “*spin canting*” homo- y heterometálicos y ferrimanes homometálicos).⁴ Uno de estos imanes moleculares, [Co(*pmtz*)₂], que presenta una estructura 2D, es un antiferroiman por “*spin canting*” con una T_c = 15 K. Este imán se puede conseguir siguiendo dos estrategias diferentes: (i) vía hidrotermal a partir del ligando y una sal metálica de cobalto(II) o (ii) vía hidrotermal utilizando complejos mononucleares como precursores, de fórmula [M(*pmtz*)₂(H₂O)₂].⁵ Siguiendo esta segunda estrategia, y con objeto de obtener complejos bimetalicos de estructura análoga a la del complejo [Co(*pmtz*)₂], se han hecho reaccionar vía hidrotermal dos complejos precursores mononucleares de fórmulas [Co(*pmtz*)₂(H₂O)₂] y [Ni(*pmtz*)₂(H₂O)₂] (figura 3.2). En estas condiciones, dichos complejos mononucleares pierden las moléculas de aguas axiales y se coordinan a uno de los átomos de nitrógeno libres del ligando *pmtz* (en concreto al N3), dando lugar a un compuesto bidimensional bimetalico [CoNi(*pmtz*)₄]_n. Su estructura y sus propiedades magnéticas se estudian en este capítulo.

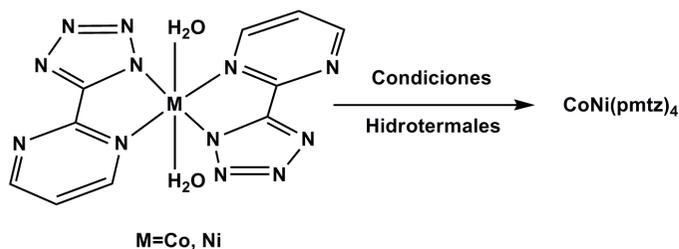


Figura 3.2: Esquema de síntesis seguido para la obtención del compuesto [CoNi(*pmtz*)₄]

Hay que subrayar, que los complejos polinucleares con iones paramagnéticos que contienen como ligando el *pmtz*, presentan estructuras muy complicadas y, por ello, no se ha podido determinar el valor de la constante de acoplamiento magnética.

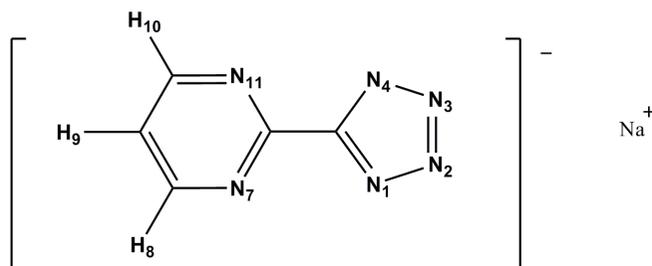
Con objeto de conocer la eficacia de los distintos modos de coordinación del ligando puente *pmtz* para transmitir la interacción de canje magnética entre los iones metálicos, se ha estudiado la reacción del ligando *pmtz* con los iones Ni^{II} y Cu^{II} en

presencia de aminas como coligandos, obteniéndose complejos que presentan diferentes modos de coordinación. Se ha realizado un estudio experimental y teórico de las propiedades magnéticas de estos compuestos.

3.2 SÍNTESIS DE LOS PRECURSORES

3.2.1 Síntesis de la sal sódica del ligando 5-pirimidil-tetrazolato, Napmtz·H₂O

Sobre un vaso de precipitado se añaden 2-ciano-pirimidina (5 g, 48 mmoles) y azida sódica (3.1 g, 48 mmoles) en metanol (50 ml). La mezcla de reacción se agita vigorosamente a temperatura ambiente hasta la completa disolución de los sólidos. La disolución incolora resultante se deja evaporar y se obtienen cristales incoloros en forma de agujas correspondientes a la sal sódica del ligando. Rendimiento: 63%. Análisis calculado para C₅H₃N₆Na(H₂O): C, 31.92; H, 2.68; N, 44.67. Encontrado: C, 31.66; H, 2.76; N, 44.58. IR (KBr, cm⁻¹): 3419, ν(OH); 3087, ν(CH); 1578, ν(C=C); 1450, 1396 ν(CN). ¹H RMN (DMSO, ppm): 8.79 (d, H₈ y H₁₀), 7.37 (t, H₉).



3.2.2 Síntesis del complejo [Co(pmtz)₂(H₂O)₂]

A una disolución de CoCl₂·6H₂O (0.140 mg, 0.59 mmoles) en agua (10 ml) se le añade una disolución de Napmtz (0.2 g, 1.18 mmoles) en agua (10 ml). Inmediatamente, se forma un precipitado de color amarillo pálido, el cual, tras dos horas de agitación, se filtra y se deja secar. Rendimiento: 70%. Análisis calculado para C₁₀H₁₀N₁₂O₂Co: C, 30.86; H, 2.56; N, 43.19. Encontrado: C, 30.75; H, 2.56; N, 44.09. IR (KBr, cm⁻¹): 3189, ν(OH); 3073, ν(CH); 1591, ν(C=C); 1458, 1408 ν(CN).

3.2.3 Síntesis del complejo $[\text{Ni}(\text{pmtz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$

La síntesis se ha llevado de la misma manera que en el caso anterior pero usando $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como sal metálica, obteniéndose un sólido de color rosa. Rendimiento: 73%. Análisis calculado para $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_{12}\text{O}_3\text{Ni}$: C, 29.51; H, 2.97; N, 41.30. Encontrado: C, 29.64; H, 2.43; N, 41.62. IR (KBr, cm^{-1}): 3179, $\nu(\text{OH})$; 3075, $\nu(\text{CH})$; 1591, $\nu(\text{C}=\text{C})$; 1454, 1408, $\nu(\text{CN})$.

3.3 SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS

3.3.1 Síntesis del polímero $\{\text{CoNi}(\text{pmtz})_4\}_n$ (31)

Una mezcla homogénea de $[\text{Co}(\text{pmtz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (0.389 g, 1 mmol) y $[\text{Ni}(\text{pmtz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (0.407 g, 1 mmol) en agua (10 ml) fue añadida a un vaso de teflón, se cerró y se introdujo en una célula de digestión Parr. Se tuvo durante veinticuatro horas a una temperatura de 190 °C bajo presión autógena. Posteriormente, se llevo a cabo un enfriamiento de cuatro horas hasta que se alcanzó la temperatura ambiente. Se obtienen unos cristales amarillo pálido que corresponden con el complejo **33** y que se encuentran impurificados con cristales de color rosa y cristales de color amarillo intenso. Los cristales se separaron manualmente del resto. Rendimiento: 90%. SEM: relación Co: Ni = 1:1. Análisis calculado para $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_{24}\text{NiCo}$: C, 34.02; H, 1.71; N, 47.61. Encontrado: C, 33.87; H, 1.69; N, 47.98. IR (KBr, cm^{-1}): 3092, $\nu(\text{CH})$; 1589, $\nu(\text{C}=\text{C})$; 1455, 1404, $\nu(\text{CN})$.

3.3.2 Síntesis del complejo $[\text{Cu}_2(\text{pmtz})(\text{tren})_2](\text{ClO}_4)_3$ (32)

A una disolución de Napmtz (0.103 g, 0.588 mmoles) en agua (20 ml) se le añade gota a gota una disolución de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.436 g, 1.176 mmoles) y tren (tren = tris(2-aminoetil)amina) (0.176 ml, 1.176 mmoles) en acetonitrilo (20 ml). La mezcla de reacción se agita durante 30 minutos a 50 °C. Transcurrido dicho tiempo el sólido azul que se forma, se filtra y se recristaliza en una mezcla metanol/agua (2:1). La disolución de color azul se deja evaporar, obteniéndose unos cristales azul intenso aptos para difracción de rayos X. Rendimiento: 70%. Análisis calculado para $\text{C}_{17}\text{H}_{39}\text{N}_{14}\text{O}_{12}\text{Cu}_2\text{Cl}_3$: C, 23.60; H, 4.54; N, 22.67. Encontrado: C, 23.42; H, 4.68; N, 22.49. IR (KBr, cm^{-1}): 3555, 3305, $\nu(\text{NH}_2)$; 3090, $\nu(\text{CH})$; 1594, $\nu(\text{C}=\text{C})$; 1472, 1406 $\nu(\text{CN})$; 1087, $\nu(\text{ClO}_4)$.

3.3.3 Síntesis del complejo $[\text{Ni}_2(\text{pmtz})(\text{tren})_2](\text{ClO}_4)_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (33)

A una disolución de Napmtz (0.103 g, 0.588 mmoles) en agua (10 ml) se le añade una disolución de $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.43 g, 1.176 mmoles) y tren (0.176 ml, 1.176 mmoles) en metanol (40 ml). La mezcla de reacción se agita durante 30 minutos a 50 °C.

Transcurrido dicho tiempo el sólido morado que se corresponde con el complejo $[\text{Ni}(\text{tren})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)$ se elimina por filtración y la disolución de color violeta se deja evaporar obteniéndose unos cristales violetas aptos para difracción de rayos X. Rendimiento: 20%. Análisis calculado para $\text{C}_{17}\text{H}_{41}\text{N}_{14}\text{O}_{13}\text{Ni}_2\text{Cl}_3$: C, 23.38; H, 4.73; N, 22.45. Encontrado: C, 23.40; H, 5.26; N, 22.45. IR (KBr, cm^{-1}): 3339, 3293, $\nu(\text{NH}_2)$; 3092, $\nu(\text{CH})$; 1587, $\nu(\text{C}=\text{C})$; 1481, 1406 $\nu(\text{CN})$; 1081, $\nu(\text{ClO}_4)$.

3.3.4 Síntesis del complejo $[\text{Cu}_4(\text{pmtz})_4(\text{tmda})_4](\text{ClO}_4)_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (34)

Sobre una disolución de Napmtz (0.103 g, 0.588 mmoles) en agua (20 ml) se añade tmda (tmda = N, N, N', N'- tetrametilenetilendiamina) (0.089 ml, 0.588 mmoles) y a continuación una disolución de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.218 g, 0.588 mmoles) en metanol (10 ml). La mezcla de reacción se deja agitando durante 30 minutos. Transcurrido dicho tiempo se filtra el sólido violeta formado, que corresponde al complejo $[\text{Cu}(\text{tmda})_2](\text{ClO}_4)_2$, y la disolución de color azul se deja evaporar. Se obtienen cristales violetas correspondientes al complejo $[\text{Cu}(\text{tmda})_2](\text{ClO}_4)_2$ y cristales azulados de **39**, que se separan manualmente. Rendimiento: 10%. Análisis calculado para $\text{C}_{44}\text{H}_{108}\text{N}_{32}\text{O}_{32}\text{Cu}_4\text{Cl}_4$: C, 26.51; H, 5.46; N, 22.48. Encontrado: C, 26.69; H, 5.41; N, 22.16. IR (KBr, cm^{-1}): 3448, $\nu(\text{OH})$; 1578, $\nu(\text{C}=\text{C})$; 1473, 1398 $\nu(\text{CN})$; 1094, $\nu(\text{ClO}_4)$.

3.3.5 Síntesis de la cadena $\{\text{Ni}_2(\text{pmtz})_2(\text{ampa})_2\}_n(\text{SCN})_{2n}$ (35)

A una disolución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.291 g, 1 mmol) se añade ampa (ampa = bis(3-aminopropil)amina) (0.141 ml, 1 mmol) y se mantiene en agitación durante 5 minutos. A continuación se añade, respectivamente, una disolución de Napmtz (0.176 g, 1 mmol) en agua (5 ml) y una disolución de KSCN (0.097 mg, 1 mmol) en agua (5 ml). La mezcla se mantiene en agitación a 60 °C durante 30 minutos. Transcurrido dicho tiempo la disolución de color azul se enfría a temperatura ambiente, se filtra y se deja evaporar, obteniéndose unos cristales azul púrpura aptos para difracción de rayos X. Rendimiento: 75%. Análisis calculado para $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{N}_{20}\text{Ni}_2\text{S}_2$: C, 36.48; H, 5.10; N, 35.45. Encontrado: C, 36.45; H, 5.30; N, 35.29. IR (KBr, cm^{-1}): 3299, 3237, $\nu(\text{NH}_2)$; 3091, $\nu(\text{CH})$; 2052, $\nu(\text{SCN})$; 1584, $\nu(\text{C}=\text{C})$; 1455 $\nu(\text{CN})$.

3.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.4.1 Complejo $\{\text{CoNi}(\text{pmtz})_4\}_n$ (31)

Cuando se hacen reaccionar los complejos mononucleares $[\text{Co}(\text{pmtz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ y $[\text{Ni}(\text{pmtz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ bajo condiciones hidrotermales en relación estequiométrica 1:2, éstos pierden las moléculas de agua de las posiciones axiales y dan lugar a la formación del primer ejemplo de compuesto bimetálico con el ligando *pmtz*, de fórmula $[\text{CoNi}(\text{pmtz})_2]$.

3.4.1.1 Estructura cristalina del compuesto 31

La unidad asimétrica de este compuesto así como el entorno de coordinación de los metales se muestra en la figura 3.3. Los parámetros cristalinos y las distancias y ángulos de enlace más significativos se muestran en la tabla 3.1.

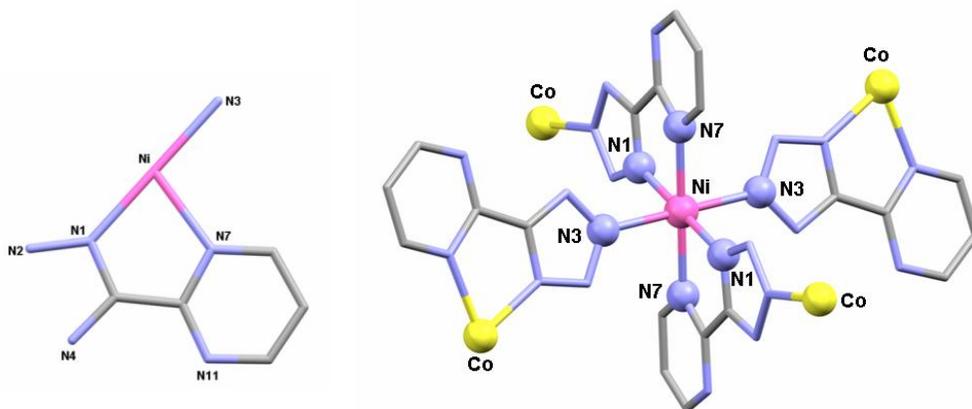


Figura 3.3: a) Vista de la unidad asimétrica de 31. b) Vista del entorno de los metales y del modo de coordinación del ligando. (C en gris, N en azul, Co en amarillo, Ni en rosa)

La estructura consiste en capas neutras paralelas de tipo (4, 4) que contienen iones Co^{II} y Ni^{II} y ligandos *pmtz* en proporción estequiométrica 1:2. En la estructura, cada ión está localizado en un centro de inversión y muestra una geometría octaédrica distorsionada (MN_6), donde los seis átomos de nitrógeno pertenecen a cuatro ligandos diferentes (figura 3.3b). Cuatro de las posiciones de coordinación están ocupadas, en el mismo plano, por dos ligandos *pmtz*, los cuales adoptan una disposición *trans*. Cada uno

de estos ligandos está coordinado al metal a través de un átomo de nitrógeno del anillo de pirimidina (N7) con una distancia de 2.122 Å y otro del anillo de tetrazol (N1) con una distancia de 2.073 Å. La esfera de coordinación se completa por dos átomos de nitrógeno del anillo de tetrazol (N3) pertenecientes a otros dos ligandos *pmtz* con una distancia de 2.114 Å. La distorsión del poliedro de coordinación del metal se debe principalmente al pequeño ángulo de mordedura del ligando, que tiene un valor de 78.33°.

{CoNi(pmtz)₄}_n		Distancias de enlace más significativas (Å)	
Formula	C ₁₀ H ₆ N ₁₂ Co _{0.5} Ni _{0.5}	M-N1	2.073
M _r (g/mol ⁻¹)	353	M-N7	2.122
Sistema cristalino	Ortorrómbico	M-N3	2.114
Grupo espacial	Pbca	Ni-Co	6.191
a [Å]	8.243	M-M	9.239
b [Å]	9.239	Ángulos de enlace más significativos (°)	
c [Å]	17.919	N1-M-N7	78.33
α, β, γ [°]	90		
V [Å ³]	1365		
Z	4		
ρ _{calcd} [g/cm ³]	1.719		
μ (mm ⁻¹)	1.361		
R1a [I>2σ (I)]	0.0453		
wR2b [I>2σ (I)]	0.1076		

Tabla 3.1: a) Parámetros cristalinos de **31**; b) Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace más significativos de **31**

Cada ligando está unido a un ión Co^{II} y a un ión Ni^{II} y cada ión Ni^{II} se encuentra unido a cuatro iones Co^{II} a través de cuatro ligandos *pmtz* (figura 3.3b) y viceversa, generando de esta forma capas paralelas al plano *ab* que contienen unidades cuadradas (figura 3.4).

La distancia Co-Ni a través de los anillos de tetrazol tiene un valor de 6.191 Å, mientras que la distancia M-M a través de las diagonales es de 9.239 Å. El ángulo diedro entre el plano de la capa y del ligando *pmtz* es de 89.19°. Los ejes N3-M-N3 de los iones metálicos adyacentes no son paralelos, sino que forman ángulos de 88.30°. En las capas, los grupos pirimidina del ligando se encuentran dirigidos hacia fuera de la capa.

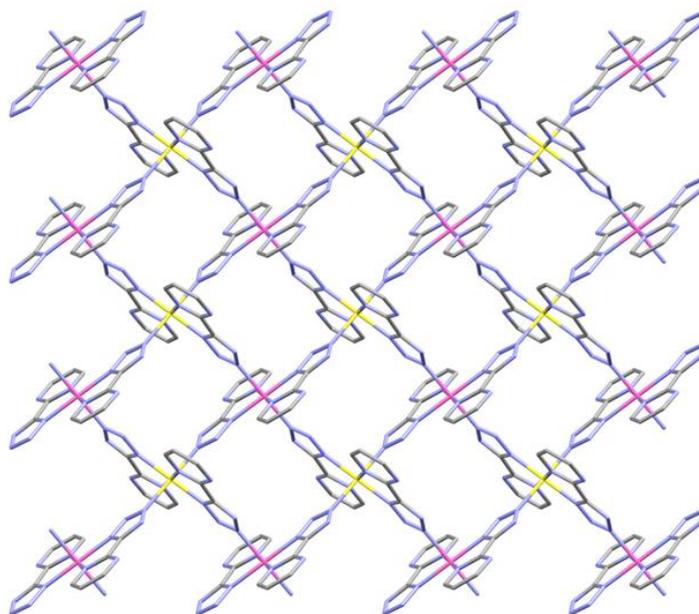


Figura 3.4: Capa polimérica correspondiente al compuesto 31

3.4.1.2 Propiedades magnéticas del compuesto 31

En la figura 3.5 se han representado las propiedades magnéticas de este compuesto en la forma $\chi_M T$ vs T (donde χ_M es la susceptibilidad por unidad CoNi) para dos valores distintos de campo aplicado.

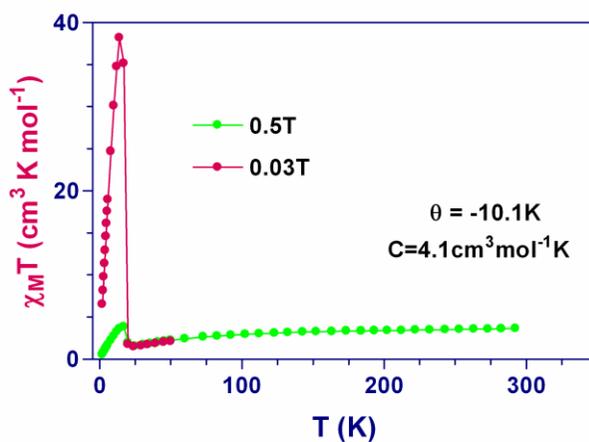


Figura 3.5: Dependencia con la temperatura de $\chi_M T$ para el compuesto 31

El valor de $\chi_M T$ a temperatura ambiente ($3.63 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) es mucho mayor que el calculado para un ión Co^{II} de alto espín ($S = 3/2$) y un ión Ni^{II} ($S = 1$) con $g = 2$ aislados magnéticamente ($2.875 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$), lo cual está de acuerdo, con una contribución orbital importante de los iones Co^{II} octaédricos.⁶ La susceptibilidad magnética en el rango 100-300 K obedece la ley de Curie-Weiss con valores de las constantes de Curie y de Weiss de $C = 4.1 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ y $\theta = -10.1 \text{ K}$, respectivamente. En concordancia con el signo negativo de la temperatura de Weiss, $\chi_M T$ decrece continuamente desde 295 a 25 K alcanzando un valor mínimo de $1.55 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. El descenso continuo en el valor de $\chi_M T$ puede ser atribuido al efecto combinado del acoplamiento espín-órbita de los iones Co^{II} octaédricos con un término fundamental ${}^4T_{1g}$ y al acoplamiento antiferromagnético entre los iones Co^{II} y Ni^{II} a través de los ligandos puente tetrazolato. Si solo se tuviese en cuenta el acoplamiento espín-órbita de los iones Co^{II} , $\chi_M T$ decrecería hasta un valor cercano a $2 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$,⁶ que sumado a la contribución de los iones Ni^{II} ($1 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$), conduciría a un valor aproximado de $3.00 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ a 30 K. Sin embargo, el valor a 30 K es mucho menor ($1.70 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$), lo que confirma la existencia de una interacción antiferromagnética entre los iones Co^{II} y Ni^{II} . Alrededor de 25 K, $\chi_M T$ sufre un incremento muy fuerte hasta alcanzar un máximo a 17 K de $3.9 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ($38.2 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ a 300 G) y después decrece rápidamente en la región de baja temperatura hasta alcanzar un mínimo de $0.56 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ($6.50 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ para 300 G). La dependencia con el campo a bajas temperaturas sugiere la existencia de una transición de fase ferromagnética.⁷ El aumento abrupto de la magnetización por debajo de 25 K en la curva M vs T a un campo de 300 G (figura 3.6a), así como la presencia de señal fuera de fase en la medida de susceptibilidad ac , la cual es independiente de la frecuencia, confirman la existencia de una transición de fase ferromagnética sobre 18 K (figura 3.6b).

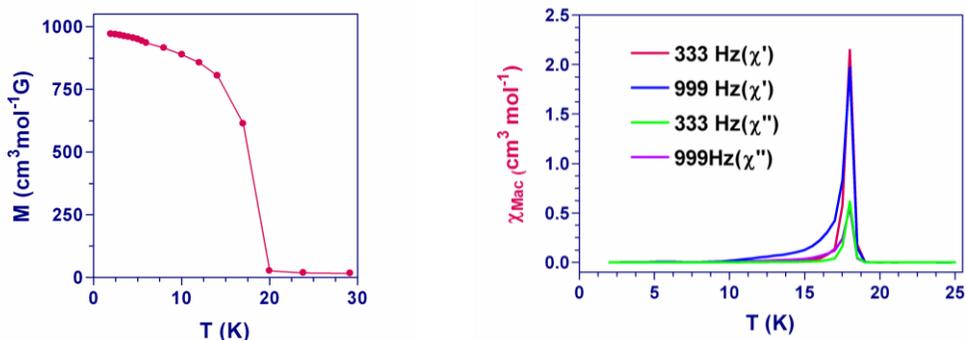


Figura 3.6: a) Dependencia de M vs T a 300 G; b) Susceptibilidad magnética en fase (χ') y fuera de fase (χ'')

En este caso, la interacción antiferromagnética entre los iones metálicos puede originar un ferri-imán o un antiferroimán con *spin-canting* (ferromagnetismo débil). No obstante, la dependencia de la magnetización con el campo esta más en concordancia con lo esperado para un antiferroimán con *spin-canting*, pues la magnetización crece de forma abrupta con el campo hasta alcanzar un valor de $0.15 N\beta$ a $0.1T$ y después muestra una dependencia lineal con el campo hasta alcanzar un valor de $0.73 N\beta$ ($4047 \text{ cm}^3 \text{ G mol}^{-1}$) a 5 T (figura 3.7). Este comportamiento es típico de un antiferroimán con *spin-canting*.

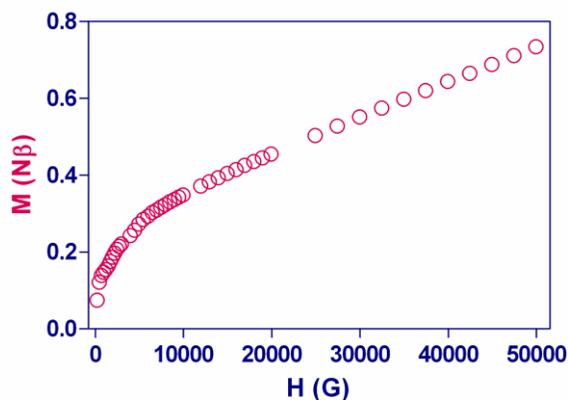


Figura 3.7: Dependencia de la magnetización con el campo a 2 K para **31**

Otras evidencias de este tipo de ordenamiento son el incremento abrupto de $\chi_M T$ por debajo de 25 K y el valor tan alto de $\chi_M T$ en el mínimo. Para el correspondiente comportamiento de ferri-imán, el valor de $\chi_M T$ en el mínimo sería mucho más bajo.

Aun así, se pueden plantear dudas de porqué un sistema que contiene dos iones metálicos acoplados antiferromagnéticamente con diferentes espines no se comporta como un ferri-imán. No obstante, el comportamiento de antiferroimán con *spin-canting* puede explicarse si se tiene en cuenta que el compuesto **31**, por debajo de 30 K , puede ser considerado como un sistema [$S = \frac{1}{2}$ para el Co^{II} y $S = 1$ para el Ni^{II}], en el cual, para una relación $g_{\text{Co}}/g_{\text{Ni}}$ dada (g_{Co} entre $4-4.3$ y g_{Ni} entre $2.1-2.3$), se produce una compensación accidental de los momentos magnéticos. Si los momentos magnéticos compensados en átomos vecinos no se encuentran rigurosamente antiparalelos en el ordenamiento 3D antiferromagnético, se formaría una estructura con *spin canting*.

Hay que señalar que una compensación similar de los momentos magnéticos se ha observado también en una cadena [CoNi].⁸

Dos mecanismos pueden conducir al *spin-canting*: La anisotropía magnética y el canje magnético antisimétrico.⁹ El primero requiere la presencia en el cristal de dos sitios equivalentes para los iones magnéticos, pero la dirección de sus ejes de anisotropía debe ser diferente. Los momentos de centros vecinos no estarán alineados de forma paralela perfecta por lo que formaran un pequeño ángulo entre ellos. En consecuencia, en el momento del ordenamiento antiferromagnético hay un pequeño momento neto. El segundo mecanismo puede ser fenomenológicamente expresado como $dS_A \times S_B$ y tiende a orientar los espines de los centros vecinos de forma perpendicular. Esta expresión nos indica que este mecanismo no es compatible con un centro de inversión entre los centros magnéticos que interactúan. En el compuesto **31** ambos mecanismos son activos, ya que hay una alternancia sistemática de la orientación relativa de los centros metálicos vecinos y, además, éstos no se relacionan por un centro de simetría.

A 2 K, este compuesto muestra un ciclo de histéresis magnética con un campo coercitivo de 300 G y una magnetización remanente de $837 \text{ cm}^3 \text{ G mol}^{-1}$, valores típicos de un imán débil (figura 3.8).

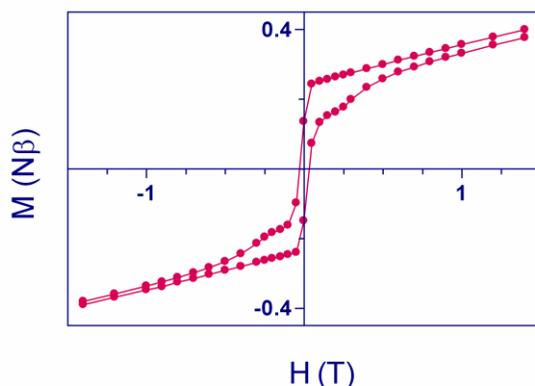


Figura 3.8: Ciclo de histéresis magnético para el compuesto **31**

El ángulo *canting* se relaciona con la magnetización remanente (M_r) y de saturación (M_s) a través de la expresión $\sin \alpha = M_r/M_s$.

Para iones Co^{II} octaédricos, a 2 K solo están poblados los dobletes de Kramers del estado fundamental con $S_{\text{eff}} = 1/2$ y $g \approx 4$,¹⁰ mientras que los iones Ni^{II} octaédricos tienen $S = 1$ y $g \approx 2$. Por tanto la magnetización de saturación para el compuesto **31** a 2 K sería $M_s \approx 4N\beta = 22340 \text{ cm}^3 \text{ G mol}^{-1}$, mientras que la $M_r = 837 \text{ cm}^3 \text{ G mol}^{-1}$. A partir de los valores de M_r y M_s se obtiene un valor del ángulo *canting* de 2.4° .

Los valores de magnetización remanente (M_r), campo coercitivo (H_c) y el ángulo *canting* (α) son menores que los observados para el compuesto isoestructural de Co^{II} , mientras que la temperatura crítica es mayor.^{4a} La disminución en M_r , H_c y α es probablemente una consecuencia del menor contenido de Co^{II} , muy anisotrópico, en **31** con respecto al compuesto isoestructural de cobalto(II). El incremento de la temperatura crítica puede ser debido a que la constante de acoplamiento J_{CoNi} es mayor que la constante de acoplamiento J_{CoCo} . Este hecho ha sido observado previamente para cadenas isomorfas $[\text{CoNi}]$ y $[\text{CoCo}]$.^{8,11}

En principio, el método de síntesis del compuesto **31** no nos permite saber como están distribuidos los iones en la estructura. Sin embargo, el incremento de la temperatura crítica con respecto al compuesto isoestructural de cobalto(II) confirma que hay una alternancia en la distribución de los iones Co^{II} y Ni^{II} en la estructura.

3.4.2 Complejos $[\text{Cu}_2(\text{pmtz})(\text{tren})_2](\text{ClO}_4)_3$ (32), $[\text{Ni}_2(\text{pmtz})(\text{tren})_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (33), $[\text{Cu}_4(\text{pmtz})_4(\text{tmda})_4](\text{ClO}_4)_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (34) y $\{\text{Ni}_2(\text{pmtz})_2(\text{ampa})_2\}_n(\text{SCN})_{2n}$ (35)

Con el objeto de obtener compuestos de coordinación en los que el ligando puente *pmtz* adopte distintos modos de coordinación se han utilizado distintas poliaminas como ligandos auxiliares. Las propiedades de coordinación de las aminas (número y disposición de los átomos dadores de nitrógeno) inducen distintos modos de coordinación en el ligando *pmtz*. Así, cuando se utiliza tris(2-aminoetil)amina (*tren*) como coligando (*tren*, en el caso de iones Cu^{II} bloquea cuatro posiciones de la esfera de coordinación, dejando libre solamente una posición de coordinación), la reacción entre *Napmtz* con $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y *tren* en estequiometría 1:1:1, da lugar a la formación de un compuesto mononuclear $[\text{Cu}(\text{tren})(\text{pmtz})](\text{ClO}_4)$, donde el ligando *pmtz* está monocoordinado al ión

Cu^{II} a través del átomo de nitrógeno (N1) del anillo de tetrazolato (ver figura 3.1 página 243).

Sin embargo, si la reacción se lleva a cabo con una estequiometría 1:2 (exceso de Cu(tren)²⁺) se forma un compuesto dinuclear [Cu₂(pmtz)(tren)₂](ClO₄)₃ (**32**) con un nuevo modo de coordinación imidazolato puente kN₁:kN₄ para el ligando. Al hacer reaccionar *Napmtz* con Ni(ClO₄)₂·6H₂O y *tren* en estequiometría 1:2:2 se obtiene un compuesto dinuclear [Ni₂(pmtz)(tren)₂](ClO₄)₃ (**33**). En este caso, el ligando *tren* deja libre dos posiciones *cis* en la esfera de coordinación del Ni^{II} debido a su mayor tendencia a formar complejos octaédricos y a su mayor “rigidez orbital”, por lo que el ligando *pmtz* se coordina dando lugar a un modo de coordinación bis-quelato puente k²N₁N₇:k²N₄N₁₁ simétrico.

El uso de *tmda* (*tmda* = *N,N,N,N'*, tetrametiletilendiamina) como ligando terminal quelato favorece la formación de complejos cíclicos o cadenas en vez de complejos mononucleares. Esto es debido a que el impedimento estérico producido por los grupos metilos de la amina impide que se coordinen dos aminas al mismo ión Cu^{II} en posición *cis*. Así, la reacción de *Napmtz* con Cu(ClO₄)₂·6H₂O y *tmda* da lugar a la formación de un complejo tetranuclear cíclico de formula [Cu₄(pmtz)₄(tmda)₄](ClO₄)₄ (**34**), en donde el ligando adopta un modo de coordinación puente bis-quelato k²N₁N₇:k²N₄N₁₁ asimétrico. Esta reacción también se ha llevado a cabo con el ión metálico Ni^{II}, pero no se ha conseguido obtener ningún complejo en forma cristalina. Este hecho podría ser debido a la rigidez de la esfera de coordinación de los iones Ni^{II} comparada con la plasticidad de la esfera de coordinación de los iones Cu^{II}.

Finalmente, utilizando *ampa* (*ampa* = bis(3-aminopropil)amina) como coligando, que bloquea tres posiciones en la esfera de coordinación del Ni^{II} en disposición *mer*, se obtiene una cadena de formula {Ni₂(pmtz)₂(ampa)₂}_n(SCN)_{2n} (**35**), donde el ligando adopta un modo de coordinación puente quelato tridentado kN₁N₇:kN₃. La misma experiencia realizada con Cu^{II} no condujo a la obtención de cristales aptos para difracción de rayos X.

3.4.2.1 Complejo $[\text{Cu}_2(\text{pmtz})(\text{tren})_2](\text{ClO}_4)_3$ (**32**)

3.4.2.1.1 Estructura cristalina del compuesto **32**

La estructura de **32** se muestra en la figura 3.9, mientras que sus parámetros cristalinos, así como las distancias y ángulos de enlace más relevantes se muestran en la tabla 3.2.

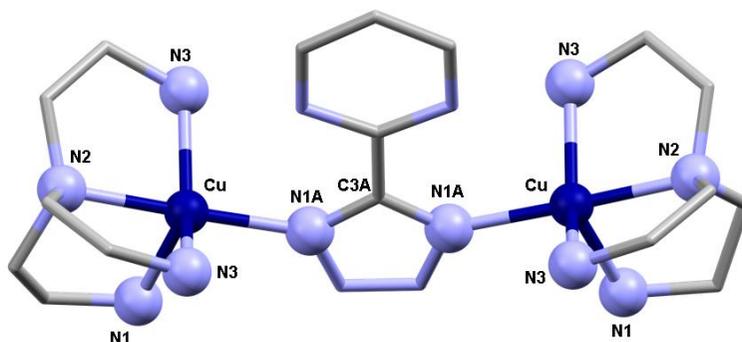


Figura 3.9: Vista de la estructura del compuesto **32**. Los aniones perclorato se han omitido por claridad. (C en gris, N en azul claro, Cu en azul oscuro)

$[\text{Cu}_2(\text{pmtz})(\text{tren})_2](\text{ClO}_4)_3$		Distancias de enlace más significativas (Å)	
Formula	$\text{C}_{17}\text{H}_{39}\text{N}_{14}\text{O}_{12}\text{Cl}_3\text{Cu}_2$	Cu-N1A	1.990
M_r (g/mol^{-1})	865	Cu-N1	2.151
Sistema cristalino	Tetragonal	Cu-N2	2.029
Grupo espacial	P-421m	Cu-N3	2.067
a, b [Å]	11.914	Cu-Cu intra	6.039
c [Å]	12.014	Cu-Cu inter	9.710
α, β, γ [°]	90	Ángulos de enlace más significativos (°)	
V [Å ³]	1705	Cu-N1A-C3A	130.53
Z	2		
ρ_{calcd} [g/cm^3]	1.685		
μ (mm^{-1})	1.557		
R1a [$ >2\sigma$ (I)]	0.041		
wR2b [$ >2\sigma$ (I)]	0.103		

Tabla 3.2: a) Parámetros cristalinos para **32**; b) Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace para **32**

La estructura consiste en unidades dinucleares catiónicas $[\text{Cu}_2(\text{pmtz})(\text{tren})_2]^{3+}$ con simetría C_{2v} y tres aniones perclorato. Los iones Cu^{II} están unidos a través de un ligando *pmtz* que actúa con un nuevo modo de coordinación puente imidazol $\text{kN}_1:\text{kN}_4$ simétrico.

A causa de la simetría C_{2v} , ambas mitades de la unidad dinuclear catónica se encuentran simétricamente relacionadas a través de un C_2 y de dos planos de reflexión, uno que contiene al ligando *pmtz*, y otro que es perpendicular a éste y que pasa por el baricentro de los anillos de pirimidina y tetrazolato. El eje C_2 se encuentra en la intersección de los dos planos especulares.

Los iones Cu^{II} presentan un entorno de coordinación CuN_5 con una geometría fundamentalmente bipirámide trigonal distorsionada, que ha sido calculada con el programa SHAPE¹² (Pirámide cuadrada esférica 2.28, Bipirámide trigonal 1.34, Octaedro vacante 3.37). En dicha geometría, el eje axial está constituido por los átomos Cu, N1A y N2 con distancias de enlace Cu-N1A de 1.990 Å y Cu-N2 de 2.029 Å. Las posiciones ecuatoriales están ocupadas por los otros tres átomos de nitrógeno del ligando *tren* (N1 y N3) con distancias de 2.067 y 2.151 Å, respectivamente. La distancia Cu-Cu intranuclear es de 6.039 Å mientras que la distancia Cu-Cu internuclear más corta es de 9.710 Å. El ángulo de enlace C3A-N1A-Cu del anillo de tetrazolato es de 130.53°.

3.4.2.1.2 Propiedades magnéticas del compuesto 32

Las propiedades magnéticas de este compuesto en la forma χ_M frente a T y $\chi_M T$ frente a T (donde χ_M es la susceptibilidad magnética por unidad de Cu_2) se dan en la figura 3.10a y 3.10b respectivamente.

A temperatura ambiente, el valor de $\chi_M T$ de 0.82 $\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ (figura 3.10b) concuerda con el esperado para dos iones Cu^{II} ($S = 1/2$, $g = 2.14$) que no interactúan magnéticamente (0.86 $\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$). A medida que la temperatura disminuye, $\chi_M T$ también lo hace, primero levemente hasta 50 K, y después significativamente. Este comportamiento está de acuerdo con una interacción antiferromagnética entre los iones Cu^{II} a través del ligando puente aniónico *pmtz*. La presencia de un máximo a 28 K en la curva de la susceptibilidad magnética confirma la existencia del acoplamiento antiferromagnético. El hecho de que exista una cola en la curva χ_M vs T a muy bajas

temperaturas se debe, probablemente, a la presencia de una pequeña cantidad de impureza mononuclear.

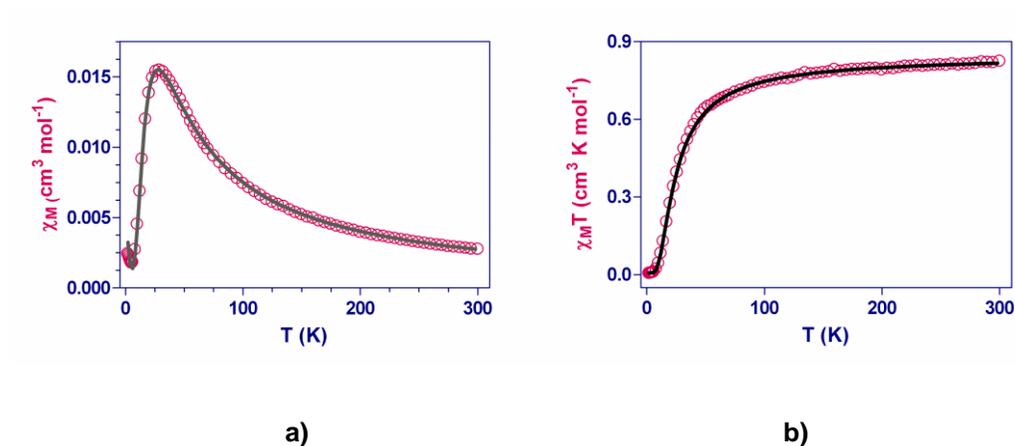


Figura 3.10: a) Dependencia de χ_M vs T para **32**. b) Dependencia de $\chi_M T$ vs T para **32**

Los datos se han ajustado a la ecuación teórica para un dímero de cobre(II) utilizando el siguiente Hamiltoniano:

$$H = -J\hat{S}_1\hat{S}_2$$

Además, se ha incluido un parámetro (ρ) que da cuenta de la presencia de impureza mononuclear.

Del mejor ajuste por mínimos cuadrados se han obtenido los siguientes valores:

	J (cm ⁻¹)	g	ρ
(32)	-31.1	2.14	0.007

Tabla 3.3: Datos magnéticos obtenidos para el compuesto **32**

3.4.2.2 Complejo $[\text{Ni}_2(\text{pmtz})(\text{tren})_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (33)

3.4.2.2.1 Estructura cristalina del compuesto 33

La estructura del compuesto consiste en unidades dinucleares catiónicas $[\text{Ni}_2(\text{pmtz})(\text{tren})_2]^{3+}$, tres iones perclorato y una molécula de agua que no se han incluido en la figura 3.11 por claridad. Los parámetros cristalinos, así como una selección de las distancias y ángulos de enlace se muestran en la tabla 3.4.

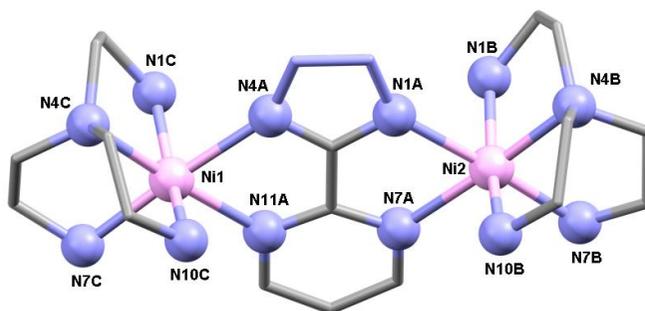


Figura 3.11: Vista en perspectiva de la estructura del compuesto 33. (C en gris, N en azul, Ni en violeta)

$[\text{Ni}_2(\text{pmtz})(\text{tren})_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$		Distancias de enlace más significativas (Å)			
Formula	$\text{C}_{17}\text{H}_{39}\text{N}_{14}\text{O}_{13}\text{Cl}_3\text{Ni}_2$	Ni1-N4A	2.195	Ni2-N1A	2.155
M_r (g/mol^{-1})	871	Ni1-N11A	2.203	Ni2-N7A	2.199
Sistema cristalino	Ortorrómbico	Ni1-N1C	2.098	Ni2-N1B	2.087
Grupo espacial	$\text{P}2_12_12_1$	Ni1-N4C	2.065	Ni2-N4B	2.053
a [Å]	12.260	Ni1-N7C	2.096	Ni2-N7B	2.071
b [Å]	16.242	Ni1-N10C	2.105	Ni2-N10B	2.114
c [Å]	17.471	Ni1-Ni2 intra	5.680	Ni-Ni inter	7.038
α, β, γ [°]	90.00	Ángulos de enlace más significativos (°)			
V [Å ³]	3458	N4-Ni1-N11	77.72		
Z	4	N1-Ni2-N7	78.30		
ρ_{calcd} [g/cm^3]	1.674				
μ (mm^{-1})	1.399				
R1a [$I > 2\sigma(I)$]	0.072				
wR2b [$I > 2\sigma(I)$]	0.175				

a)

b)

Tabla 3.4: a) Parámetros cristalinos de 33; b) Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace de 33

En la unidad dinuclear, el ligando *pmtz* se coordina a dos iones Ni^{II} con un modo de coordinación bis-quelato puente $k^2\text{N}_1\text{N}_7:k^2\text{N}_4\text{N}_{11}$ casi simétrico. Los iones Ni^{II} presentan un entorno de coordinación octaédrico distorsionado NiN_6 formado por dos átomos de nitrógeno del ligando *pmtz* en posición *cis* (uno perteneciente al anillo de pirimidina y otro al anillo de tetrazolato) con distancias en el intervalo de 2.155-2.203 Å, y cuatro átomos de nitrógeno pertenecientes al ligando *tren* con distancias más pequeñas comprendidas en el intervalo 2.053-2.114 Å.

La distorsión del octaedro NiN_6 es debida, principalmente, al pequeño ángulo de mordedura del ligando que se encuentra en el intervalo 77.72-78.30°. La distancia Ni-Ni intradinuclear es de 5.680 Å, mientras que la distancia más corta Ni-Ni internuclear es de 7.038 Å.

Existen interacciones por enlaces de hidrógeno entre los átomos de nitrógeno (N1B y N7B) de los ligandos *tren* y uno de los átomos de oxígeno de los aniones perclorato con distancias de 2.974 y 2.978 Å. Además existen interacciones entre las unidades dinucleares a través del átomo de nitrógeno N3A del anillo de tetrazolato de una unidad con el átomo de nitrógeno N10C del ligando *tren* perteneciente a la otra unidad, con una distancia N...N de 2.987 Å (figura 3.12).

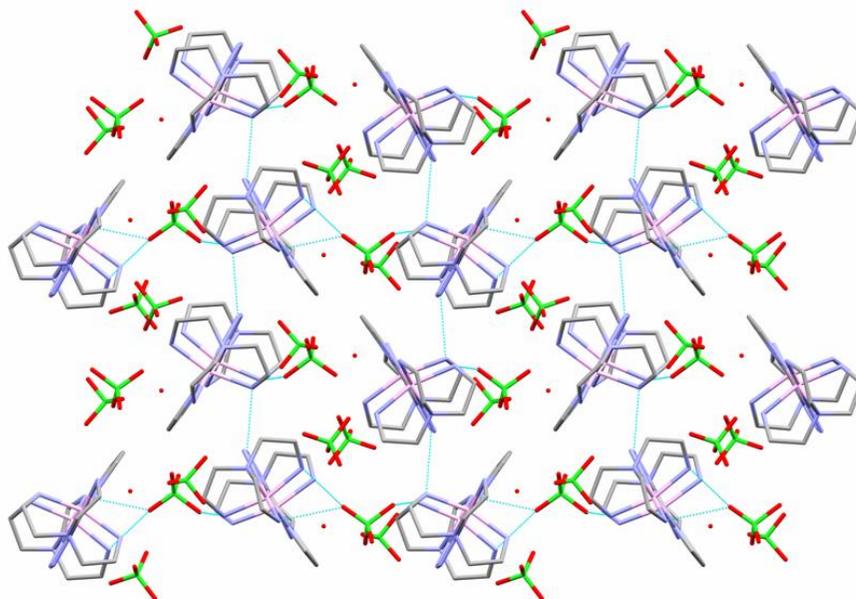


Figura 3.12: Enlaces de hidrógeno entre unidades dinucleares y con los aniones perclorato de 33

3.4.2.2 Propiedades magnéticas del compuesto 33

En la figura 3.13a y 3.13b se muestran las propiedades magnéticas de este compuesto en la forma χ_M vs T y $\chi_M T$ vs T (donde χ_M es la susceptibilidad magnética por unidad Ni_2), respectivamente.

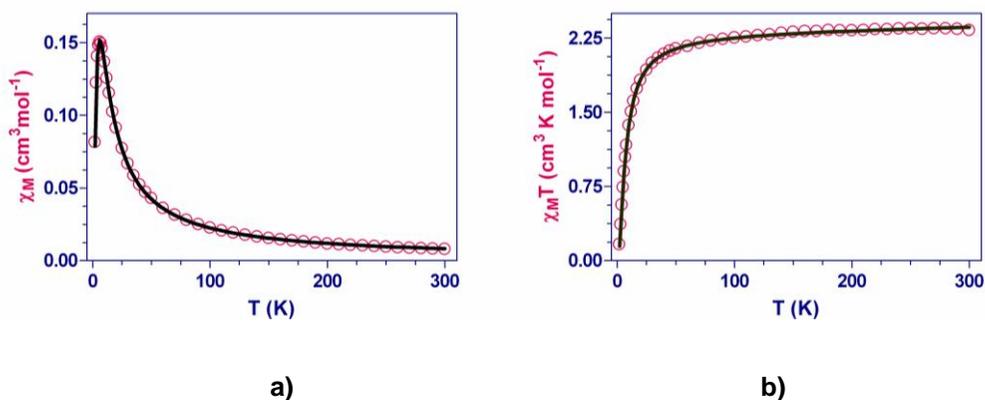


Figura 3.13: a) Dependencia de χ_M vs T. b) Dependencia de $\chi_M T$ vs T para 33

El valor de $\chi_M T$ a temperatura ambiente (figura 3.13b) es $2.33 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, valor que concuerda con el esperado para dos iones Ni^{II} aislados magnéticamente con $g = 2.12$ ($2.25 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$). A medida que decrece la temperatura, $\chi_M T$ disminuye muy poco a poco hasta los 50 K, valor a partir del cual disminuye de forma brusca, lo que indica que existe un acoplamiento antiferromagnético entre los dos iones Ni^{II} . Este acoplamiento antiferromagnético se confirma por el máximo a 6 K que presenta la curva de χ_M (figura 3.13a).

Los datos se han ajustado a la ecuación teórica para un dímero de níquel(II) que se deriva del Hamiltoniano isotrópico:

$$H = -J\hat{S}_1\hat{S}_2$$

Del mejor ajuste por mínimos cuadrados se obtienen los siguientes valores:

	$J (\text{cm}^{-1})$	g
(33)	-4.09	2.12

Tabla 3.5: Valores magnéticos para el compuesto 33

Hay que destacar que el valor de J medido para **33** es mucho menor que el obtenido para compuestos dinucleares de níquel(II) que contienen el ligando puente bipyrimidina, y ligandos periféricos N -coordinados, para los que los valores de J medidos oscilan entre -16.8 y -18.3 cm^{-1} .¹³

3.4.2.3 Complejo $[\text{Cu}_4(\text{pmtz})_4(\text{tmda})_4](\text{ClO}_4)_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (**34**)

3.4.2.3.1 Estructura cristalina del compuesto **34**

En la figura 3.14 se muestra la estructura de este compuesto, que consiste en unidades cuadradas catiónicas $[\text{Cu}_4(\text{pmtz})_4(\text{tmda})_4]^{4+}$ y cuatro aniones perclorato, que no se muestran en la figura por claridad. Los parámetros cristalinos se muestran en la tabla 3.6, mientras que las distancias y ángulos de enlace más significativos del compuesto **34** se muestran en la tabla 3.7.

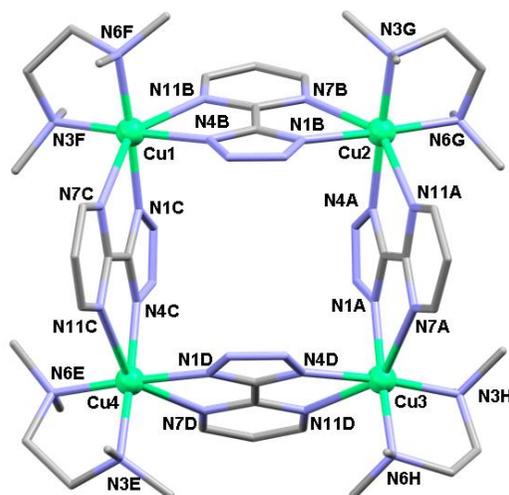


Figura 3.14: Vista de la estructura del compuesto **34**. (C en gris, N en azul, Cu en verde)

En cada unidad tetranuclear hay cuatro iones Cu^{II} cristalográficamente independientes, los cuales se unen a través del ligando puente *pmtz* que presenta un nuevo modo de coordinación bis-quelato puente asimétrico $k^2\text{N}_1\text{N}_7:k^2\text{N}_4\text{N}_{11}$. Las distancias $\text{Cu}-\text{N}_{\text{tz}}$ (N_1 y N_4) están comprendidas en el intervalo 2.001 - 2.025 \AA y son bastante más cortas que las distancias $\text{Cu}-\text{N}_{\text{pm}}$ (N_7 y N_{11}), que están comprendidas en el intervalo de 2.608 - 2.780 \AA .

Distancias de enlace más significativas (Å)							
Cu1-N4B	2.017	Cu2-N4A	2.014	Cu3-N4D	2.025	Cu4-N4C	2.011
Cu1-N11B	2.659	Cu2-N11A	2.780	Cu3-N11D	2.715	Cu4-N11C	2.669
Cu1-N1C	2.015	Cu2-N1B	2.015	Cu3-N1A	2.001	Cu4-N1D	2.004
Cu1-N7C	2.695	Cu2-N7B	2.608	Cu3-N7A	2.704	Cu4-N7D	2.674
Cu1-N3F	2.037	Cu2-N3G	2.056	Cu3-N3H	2.048	Cu4-N3E	2.035
Cu1-N6F	2.028	Cu2-N6G	2.042	Cu3-N6H	2.021	Cu4-N6E	2.042
Cu1-Cu2	5.877	Cu2-Cu3	5.914	Cu3-Cu4	5.913	Cu4-Cu1	5.883
Cu1-Cu3	8.354	Cu2-Cu4	8.324				
Ángulos de enlace más significativos (°)							
N4B-Cu1-N11B		71.90		N4D-Cu3-N11D		71.44	
N1C-Cu1-N7C		71.80		N1A-Cu3-N7A		71.98	
N4A-Cu2-N11A		70.72		N4C-Cu4-N11C		73.28	
N1B-Cu2-N7B		72.01		N1D-Cu4-N7D		71.31	

Tabla 3.6: Distancias (Å) y ángulos (°) más relevantes de 34

[Cu₄(pmtz)₄(tmda)₄](ClO₄)₄·16H₂O	
Formula	C ₄₄ H ₇₆ N ₃₂ O _{15.5} Cl ₄ Cu ₄
M _r (g/mol ⁻¹)	1697
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P21/c
a [Å]	17.378
b [Å]	30.343
c [Å]	17.922
β [°]	112.669
V [Å ³]	8720
Z	4
ρ _{calcd} [g/cm ³]	1.293
μ (mm ⁻¹)	1.152
R1a [I>2σ (I)]	0.083 ^a
wR2b [I>2σ (I)]	0.208

^a Valor obtenido aplicando SQUEEZE

Tabla 3.7: Parámetros cristalinos del compuesto 34

Los iones Cu^{II} presentan un entorno de coordinación octaédrico significativamente distorsionado tetragonalmente, donde las posiciones ecuatoriales están ocupadas por los átomos de nitrógeno del anillo de tetrazolato (N1 y N4), pertenecientes a dos ligandos *pmtz* diferentes, y los átomos de nitrógeno del ligando *tmda* con distancias de enlace en el rango de 2.021-2.056 Å. Las posiciones axiales están ocupadas por los átomos de

nitrógeno de los anillos de pirimidina de dos ligandos diferentes, pero están tan alejados que podría considerarse una coordinación plano cuadrada alrededor de los átomos metálicos. Los ángulos *cis* y *trans* de las posiciones ecuatoriales están cercanos a 90° y 180°, mientras que los ángulos que involucran a las posiciones axiales se desvían bastante de estos valores, encontrándose en los intervalos 70.70-105.61° y 149.14-149.88, respectivamente.

La gran distorsión en la geometría octaédrica es debida, principalmente, al pequeño ángulo de mordedura de los ligandos *pmtz* con valores en el intervalo de 70.72-73.28°. Las distancias Cu-Cu a través del ligando *pmtz* se encuentran en el intervalo 5.877-5.914 Å, mientras que las distancias Cu-Cu diagonales son 8.324 y 8.354 Å, respectivamente.

Cada unidad tris(bidentada) MN₆ muestra quiralidad, y por tanto, los iones Cu^{II} pueden presentar configuraciones absolutas Λ o Δ. Debido a la simetría pseudo-C_{2v} (el eje C₂ sería perpendicular al plano que contiene los cuatro iones Cu^{II} y pasaría a través del baricentro del cuadrado, mientras que los planos especulares contendrían al eje C₂ y pasarían por la mitad de los ligandos *pmtz* opuestos) que presentan las unidades tetranucleares, cada ión metálico se relaciona con uno vecino a través de los planos especulares y, consecuentemente, cada par de iones metálicos vecinos tiene quiralidad opuesta. La presencia de un centro de inversión genera el mismo número de enantiómeros ΛΔΛΔ y ΔΛΛΛ en el cristal, por lo que, finalmente, la estructura es racémica.

Los anillos tetrazolato de los ligandos convergen alternativamente por encima y por debajo del plano del cuadrado y se orientan hacia la normal de dicho plano, mientras que los anillos de pirimidina adoptan, en consecuencia, orientaciones divergentes (figura 3.14). Esta disposición de los ligandos da lugar a una cápsula en forma de bol.

Los ángulos diedros entre los planos de ligandos vecinos se encuentran en el intervalo 82.59-86.06°, mientras que los ángulos diedros entre los planos principales de los ligandos y el plano definido por los átomos de Cu^{II} se encuentran en el intervalo 71.13-73.30°.

Las unidades tetranucleares se empaquetan formando canales a lo largo del eje *c* (ver figura 3.15).

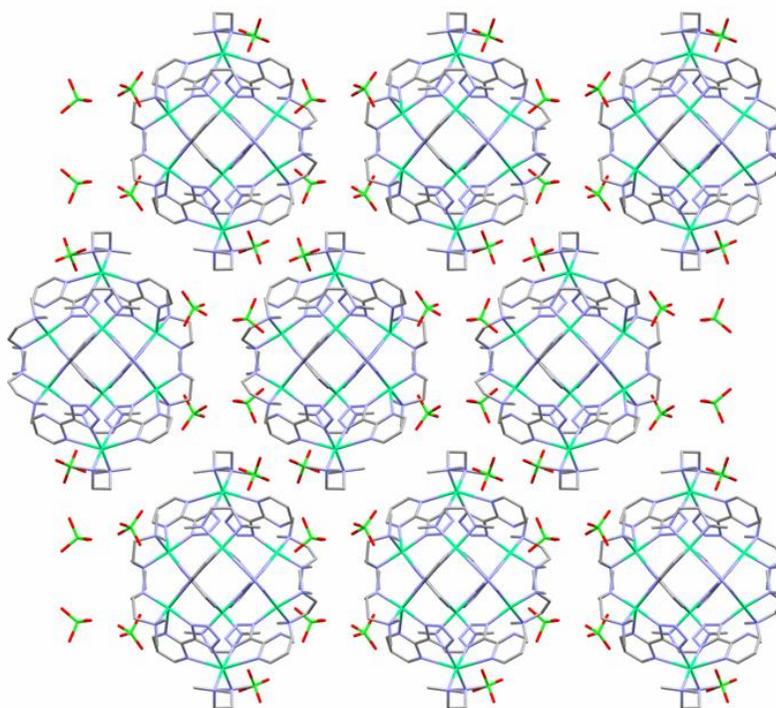


Figura 3.15: Vista del empaquetamiento de **34** a lo largo del eje c.

3.4.2.3.2 Propiedades magnéticas del compuesto **34**

La dependencia con la temperatura de χ_M y $\chi_M T$ vs T (χ_M es la susceptibilidad molar por unidad Cu_4) en el intervalo 2-300 K para el compuesto **34** se muestra en la figura 3.16.

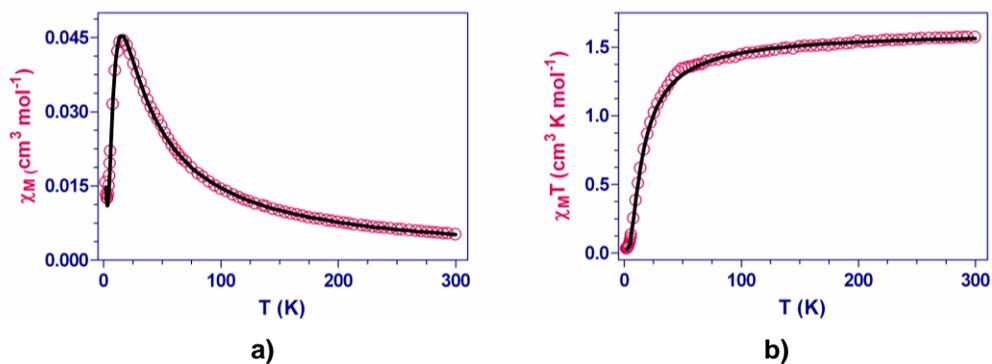


Figura 3.16 a) Dependencia de χ_M vs T. b) Dependencia de $\chi_M T$ vs T para **34**

El valor de $\chi_M T$ (figura 3.16b) a temperatura ambiente de $1.57 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ concuerda con el esperado para cuatro iones Cu^{II} aislados desde un punto de vista magnético con $g = 2.08$ ($1.62 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$). Conforme disminuye la temperatura, $\chi_M T$ decrece suavemente hasta 50 K y, por debajo de dicho valor, decrece abruptamente. Este comportamiento es típico de una interacción antiferromagnética entre los iones Cu^{II} y se confirma con el máximo a 17 K existente en la curva de χ_M (figura 3.16a). La cola que aparece a bajas temperaturas en la curva χ_M vs T se debe, probablemente, a la presencia de impureza mononuclear.

Para analizar los datos magnéticos se va a considerar que todas las interacciones Cu-Cu en los lados del cuadrado son iguales, pues las distancias y ángulos de enlace, aunque no son iguales, sí que son muy cercanos (figura 3.17). Por ello, se ha utilizado el siguiente Hamiltoniano isotrópico:

$$H = -J(\hat{S}_1\hat{S}_2 + \hat{S}_2\hat{S}_3 + \hat{S}_3\hat{S}_4 + \hat{S}_4\hat{S}_1) - j(\hat{S}_1\hat{S}_3 + \hat{S}_2\hat{S}_4)$$

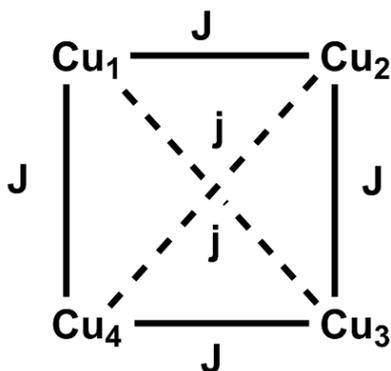


Figura 3.17: Esquema de las constantes de acoplamiento consideradas para el compuesto **34**

Debido a que el parámetro j se espera que tenga un valor muy pequeño con respecto al valor de J , y para evitar la presencia de muchos parámetros que ajustar, se ha fijado un valor de $j = 0$. Además se ha incluido un parámetro que tiene en cuenta la presencia de impureza mononuclear.

La simulación de los datos magnéticos se ha llevado a cabo utilizando el programa MAGMUN.¹⁴ Del mejor ajuste se han obtenido los siguientes valores:

	J (cm ⁻¹)	g	ρ
(34)	-14.1	2.08	0.018

Tabla 3.8: Datos magnéticos obtenidos para el compuesto 34

El valor de la constante de acoplamiento magnético de **34** es menor que el observado para complejos polinucleares de cobre(II) con ligandos bipyrimidina puente de tipo bis-quelato, que conectan posiciones ecuatoriales de pirámides de base cuadrada u octaedros distorsionados tetragonalmente, cuyos valores de $-J$ caen en el intervalo 139-238 cm⁻¹.¹⁵

3.4.2.4 Complejo $\{Ni_2(pmtz)_2(ampa)_2\}_n(SCN)_{2n}$ (35)

3.4.2.4.1 Estructura cristalina del compuesto 35

Un fragmento de este compuesto, sin las moléculas de tiocianato, se muestra en la figura 3.18. Sus parámetros cristalinos, así como las distancias y ángulos más significativos se muestran en la tabla 3.9.

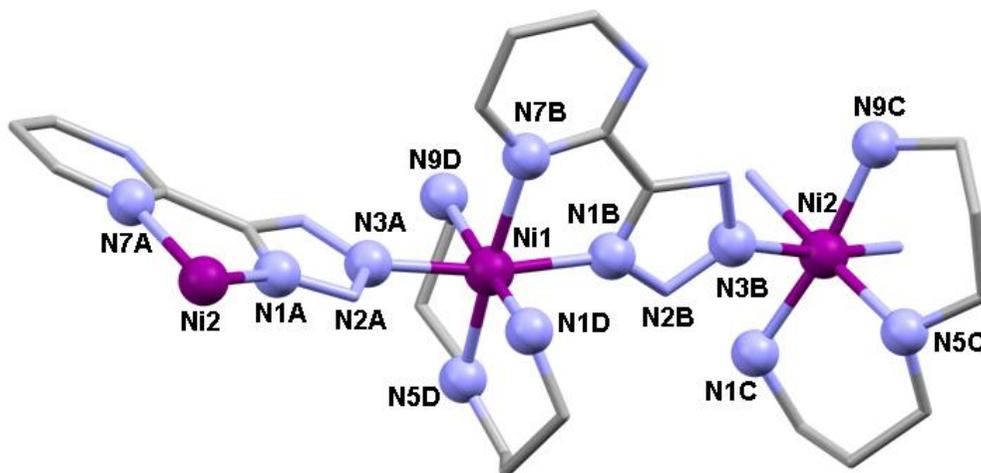


Figura 3.18: Perspectiva de la coordinación de los dos átomos de Ni^{II} del compuesto **35**. (C en gris, N en azul, Ni en púrpura). Las moléculas de tiocianato se han omitido.

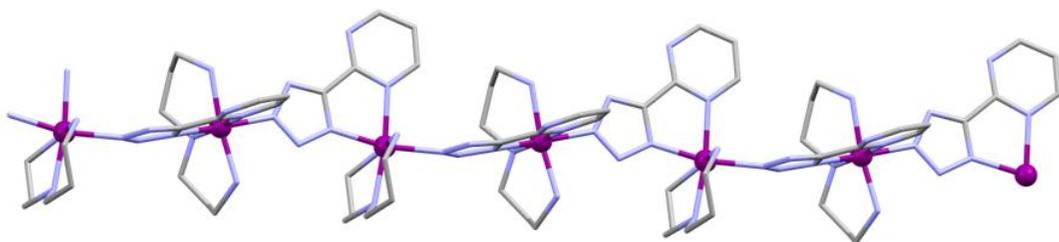
$\{\text{Ni}_2(\text{pmtz})_2(\text{ampa})_2\}_n(\text{SCN})_{2n}$		Distancias de enlace más significativas (Å)			
Formula	$\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{N}_{20}\text{S}_2\text{Ni}_2$	Ni1-N1B	2.088	Ni2-N1A	2.073
M_r (g/mol ⁻¹)	790	Ni1-N7B	2.185	Ni2-N7A	2.191
Sistema cristalino	Monoclínico	Ni1-N3A	2.146	Ni2-N3B	2.137
Grupo espacial	Cc	Ni1-N1D	2.080	Ni2-N1C	2.084
a [Å]	23.008	Ni1-N5D	2.106	Ni2-N5C	2.111
b [Å]	9.016	Ni1-N9D	2.086	Ni2-N9C	2.086
c [Å]	17.759	Ni1-Ni2	6.223	Ni2-Ni1	6.203
β [°]	113.55	Ángulos de enlace más significativos (°)			
V [Å ³]	3377	N1B-Ni1-N7B	77.27		
Z	4	N1A-Ni2-N7A	76.83		
ρ_{calcd} [g/cm ³]	1.554	Ni1-N1B-N2B	139.30		
μ (mm ⁻¹)	1.291	Ni2-N1A-N2A	137.94		
R1a [$ I > 2\sigma(I) $]	0.051	Ni1-N3A-N2A	121.18		
wR2b [$ I > 2\sigma(I) $]	0.118	Ni2-N3B-N2B	123.12		

a)

b)

Tabla 3.9: a) Parámetros cristalinos de **35**; b) Distancias (Å) y ángulos (°) más relevantes de **35**

La estructura de este compuesto consiste en cadenas catiónicas $\{\text{Ni}_2(\text{pmtz})_2(\text{ampa})_2\}_n^{2+}$ y aniones tiocianato (figura 3.19).


Figura 3.19: Estructura de **35** en donde se han omitido los aniones tiocianato por claridad

En las cadenas, los ligandos *pmtz* se unen a los iones Ni^{II} a través de un modo de coordinación quelato puente tridentado $\text{kN}_7\text{N}_7:\text{kN}_3$ análogo al observado en los compuestos bidimensionales $[\text{M}(\text{pmtz})_2]$ ($\text{M} = \text{Co}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{II}}$).^{4a} Hay dos átomos de Ni^{II} cristalográficamente independientes que presentan una geometría de coordinación octaédrica distorsionada, siendo el pequeño ángulo de mordedura del ligando (77.27° y 76.83°) la principal causa de dicha distorsión.

Como consecuencia de que los átomos de nitrógeno del ligando *ampa* adoptan una configuración *mer* en la esfera de coordinación del ión Ni^{II} , los átomos de nitrógeno N1 y N7 de la parte quelato del ligando *pmtz*, así como el N3 de un ligando *pmtz* coordinado a un átomo de Ni^{II} vecino, que completan la esfera de coordinación del Ni^{II} , se ven forzados a adoptar la misma configuración *mer* (figura 3.18). Las distancias Ni-N están comprendidas en el intervalo 2.073-2.191 Å, siendo las más largas las correspondientes a N7 y N3, que corresponden a un átomo de nitrógeno del anillo de pirimidina y a un átomo de nitrógeno de un anillo de tetrazolato enlazado al otro ión Ni^{II} . Los ángulos Ni-N1-N2 y Ni-N3-N2 son bastante asimétricos con valores de 137.94°, 139.30° y 121.18°, 123.12° respectivamente. Las distancias Ni-Ni a lo largo de la cadena son 6.203 y 6.223 Å, y la distancia más corta Ni-Ni intercadena es de 8.376 Å.

Uno de los dos aniones tiocianato forma enlaces de hidrógeno con uno de los grupos amino de un ligando *ampa* con una distancia dador-aceptor de 3.069 Å.

3.4.2.4.2 Propiedades magnéticas del compuesto 35

En la figura 3.20 se muestra la dependencia de χ_M y $\chi_M T$ vs T (χ_M es la susceptibilidad magnética por átomo de Ni^{II}) frente a la temperatura.

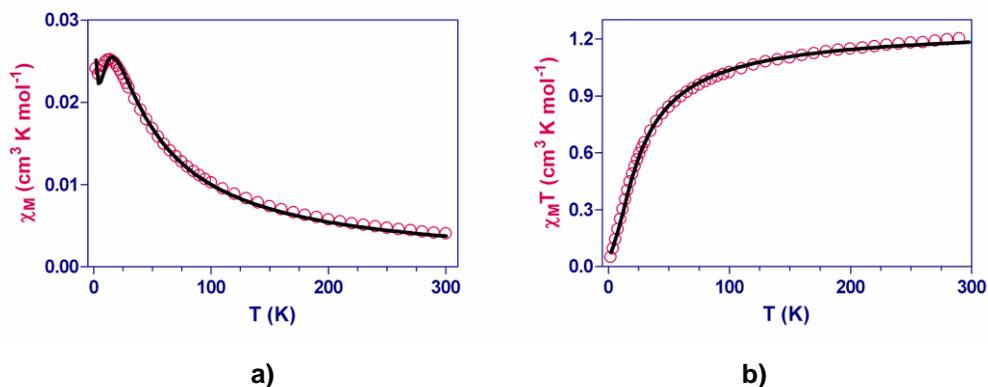


Figura 3.20: a) Dependencia de χ_M vs T. b) Dependencia de $\chi_M T$ vs T para 35

El valor de $\chi_M T$ (figura 3.20b) a temperatura ambiente ($1.21 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) es el esperado para un ión Ni^{II} aislado con $g = 2.18$ ($1.19 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$).

Al disminuir la temperatura se observa una disminución constante en el valor de $\chi_M T$, primero levemente hasta 100K y después bruscamente, comportamiento que corresponde con un acoplamiento antiferromagnético entre los iones Ni^{II}. Este comportamiento se confirma por la existencia de un máximo a 14 K en la curva de χ_M vs T (figura 3.20a). La subida a bajas temperaturas, en la curva χ_M vs T se debe a la existencia de impureza mononuclear.

Los datos magnéticos se han ajustado utilizando la ecuación de Weng¹⁶ para una cadena con acoplamiento antiferromagnético entre iones igualmente espaciados con $S = 1$ (en **35** las distancias Ni-Ni son 6.203 y 6.223 Å, y se han considerado iguales). Esta expresión se ha derivado a partir del Hamiltoniano isotrópico

$$H = -J \sum_i (S_i S_{i+1})$$

Además, se ha introducido un parámetro (ρ) que tiene en cuenta la impureza mononuclear. Del mejor ajuste por mínimos cuadrados se han obtenido los siguientes valores:

	J (cm ⁻¹)	g	ρ
(35)	-8.70	2.18	0.012

Tabla 3.10: Datos magnéticos obtenidos para el compuesto **35**

Como era de esperar, el ajuste de los datos magnéticos con la expresión analítica para una cadena alternante AF/AF,¹⁷ con espines locales $S = 1$, derivada del Hamiltoniano

$$H = -J_1 \left[\sum_{i=1}^N S_{2i} S_{2i-1} + \alpha \sum_{i=1}^N S_{2i} S_{2i-1} \right] \text{ con } \alpha = J_2 / J_1$$

da lugar a valores prácticamente idénticos a los obtenidos con el modelo no alternante. Hay que destacar que para valores de α cercanos a uno y $D/|J_1|$ menores de uno, como es este caso (los valores absolutos de D para complejos mononucleares de níquel(II) se encuentran en el intervalo 3-6 cm⁻¹), la influencia de la anisotropía local es muy pequeña y es por ello, por lo que no se ha considerado en el análisis de los datos magnéticos.¹⁷

3.4.3 Conclusiones magneto-estructurales de los compuestos **32**, **33**, **34** y **35**

Los datos estructurales y magnéticos para los compuestos **32-35** parecen indicar que:

1. La magnitud de la interacción de canje transmitida por el ligando *pmtz*, en su modo de coordinación bis-quelato puente, es mucho menor que la transmitida por la bupirimidina con un modo de coordinación análogo.
2. El valor de los ángulos Cu-N_{tz}-C, del modo de coordinación de tipo imidazolil puente (grupo tetrazolato), afecta significativamente a la magnitud de la interacción de canje, de modo que a medida que dicho ángulo se hace mayor, también es más fuerte la interacción antiferromagnética. Así el compuesto **32** con un ángulo Cu-N_{tz}-C mayor que **34**, presenta también una mayor interacción antiferromagnética (-31.1 cm^{-1} vs. -14.1 cm^{-1}).
3. El modo de coordinación quelato tridentado puente (adoptado por el *pmtz* en **37**) parece ser más efectivo en la transmisión del acoplamiento antiferromagnético que el modo de coordinación bis-quelato puente adoptado por el ligando *pmtz* en **33**.

3.4.4 Cálculos computacionales de los compuestos **32**, **33**, **34** y **35**

Con objeto de dar explicación a cada uno de estos puntos y establecer la dependencia existente entre la constante de acoplamiento y determinados parámetros estructurales, se han llevado a cabo cálculos DFT sobre las propias estructuras de los compuestos, así como sobre modelos que se han construido para dicho fin.

En relación al primer punto, hay que destacar que el factor principal que afecta a la magnitud del valor del *gap* (Δ) entre los SOMOs (orbitales moleculares ocupados por un único electrón) en un complejo dinuclear, es la diferencia de energía entre los orbitales moleculares de los ligandos involucrados en la formación de dichos SOMOs (δ): cuanto mayor es el valor de δ , más grande es el valor de Δ (ver figura 3.21).

El valor de δ para el ligando *pmtz* es mucho más pequeño que el de la bipyrimidina (2324 cm^{-1} vs 14457 cm^{-1}) por lo que se espera un valor de Δ muy pequeño para los complejos dinucleares con el ligando puente *pmtz*. Debido a que la magnitud de la interacción de canje antiferromagnética es proporcional a Δ^2 ,¹⁸ los complejos con el ligando puente *pmtz* van a presentar un acoplamiento antiferromagnético más débil que en el caso de la bipyrimidina, lo que está en concordancia con los datos experimentales.

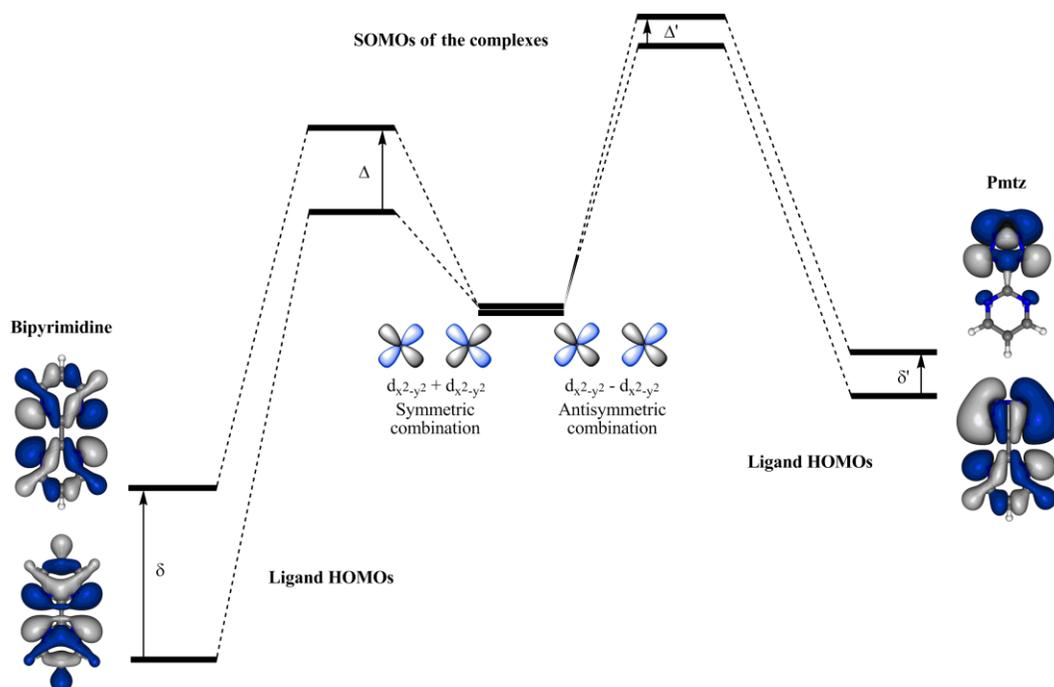


Figura 3.21: Diagrama de la construcción de los SOMOs a partir del ligando *pmtz* y la bipyrimidina. Δ representa la diferencia de energía de los SOMOs y δ representa el *gap* entre los orbitales de los ligandos implicados en su formación

Como ya se ha indicado, los átomos de Cu^{II} del compuesto **34** exhiben una coordinación octaédrica distorsionada tetragonalmente, con el orbital magnético dx^2-y^2 directamente orientado hacia los átomos de nitrógeno de sendos anillos tetrazolato (del ligando *pmtz*) y de la *tmda*, y donde los átomos de nitrógeno de la pirimidina ocupan las posiciones axiales con unas distancias de enlace Cu-N_{pm} bastante largas, en el intervalo 2.608-2.704 Å. Por lo tanto, la vía de canje magnético de tipo imidazolato es la única responsable del acoplamiento magnético observado en **34**.

Si se tienen en cuenta todas las vías posibles de transmisión (figura 3.22), hay cuatro principales (correspondiendo con los lados del cuadrado) y dos secundarias (las diagonales), en base a parámetros puramente geométricos.

Los valores calculados por DFT para las vías principales muestran que hay tres valores de la constante de acoplamiento magnética prácticamente iguales ($J_1 = J_2 = -6.3 \text{ cm}^{-1}$ y $J_3 = -6.0 \text{ cm}^{-1}$) y una con un valor sensiblemente menor ($J_4 = -2.7 \text{ cm}^{-1}$), que coincide con la vía que tiene un valor medio de los ángulos Cu-N_{tz}-C más pequeño. Este hecho parece indicar que el acoplamiento antiferromagnético disminuye a medida que lo hace el ángulo Cu-N_{tz}-C. El valor calculado para el acoplamiento magnético según las vías secundarias ($j, j' \ll 0.1 \text{ cm}^{-1}$) pone de manifiesto que estas vías de transmisión no son operativas, lo que justifica el hecho de no haberlas tenido en cuenta en el tratamiento experimental de los datos.

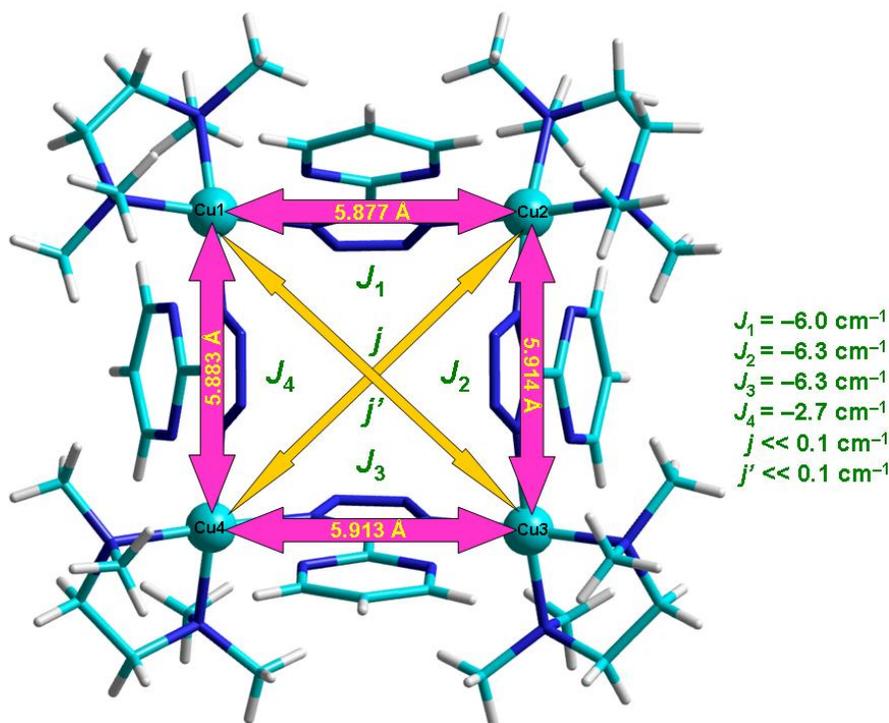


Figura 3.22: Cálculo de las constantes de acoplamiento magnéticas para el compuesto **36**

Respecto al punto 2, se han llevado a cabo cálculos computacionales a nivel DFT sobre un modelo construido a partir del compuesto **34**. Dicho modelo (A) consiste en un fragmento dinuclear simétrico en el cual los átomos de nitrógeno de los ligandos *pmtz*

vecinos y los ligandos *tmda* han sido sustituidos por moléculas de amoníaco, con distancias fijas Cu-N de 2.0 Å (figura 3.23). En este modelo el orbital magnético dx^2-y^2 se encuentra en un plano estrictamente perpendicular al del *pmtz*. Los valores de J se han calculado variando los ángulos α (ángulo Cu-N_{tz}-C) en el intervalo 100-140°.

Para $\alpha = 120^\circ$ se obtiene un valor de J de -1.1 cm^{-1} , que es cercano al valor calculado ($J_4 = -2.7 \text{ cm}^{-1}$) para el fragmento del compuesto **34** que tiene ángulos α pequeños (Figura 3.22), lo que demuestra que el modelo propuesto es adecuado. Como se puede observar en la figura 3.23, el acoplamiento antiferromagnético decrece con la disminución de α al pasar de 140° ($J = -17.6 \text{ cm}^{-1}$) a 120° ($J = -1.1 \text{ cm}^{-1}$). De 120 a 105° la interacción de canje magnética llega a ser ferromagnética muy débil, y por debajo de 105° la interacción vuelve a ser antiferromagnética otra vez, debido a la cercanía del átomo de nitrógeno de la pirimidina (1.957 Å).

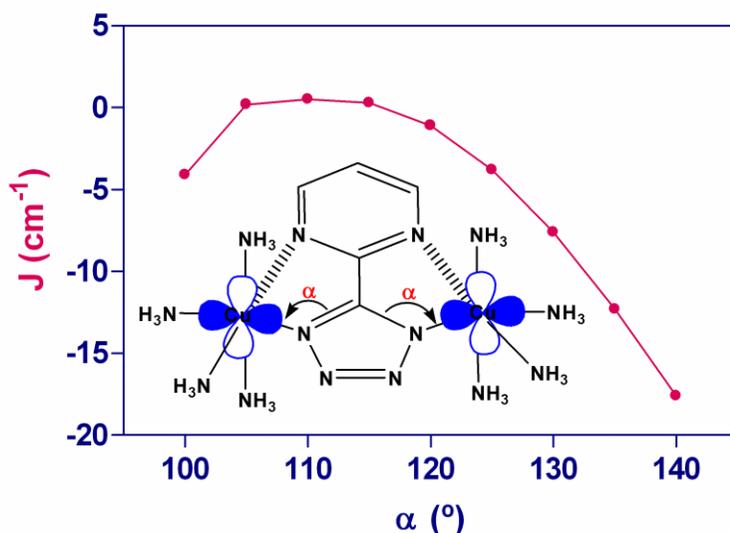


Figura 3.23: Valores de J calculados para el modelo dado en la figura en función de los ángulos Cu-N_{tz}-C

Los datos magneto-estructurales del compuesto **32** confirman esta tendencia. Este compuesto tiene un ángulo Cu-N_{tz}-C ($\alpha = 130.5^\circ$) mayor que los encontrados para el compuesto **34** (valor medio alrededor de 122°) y, por tanto, **32** presenta un acoplamiento antiferromagnético mayor (-31.1 cm^{-1} vs. -14.1 cm^{-1} para **34**).

Los valores calculados para J en ambos casos siguen la misma tendencia, habiéndose obtenido -14.2 cm^{-1} en **32** y el conjunto de valores $J_1 = J_2 = -6.3 \text{ cm}^{-1}$, $J_3 =$

-6.0 cm^{-1} , y $J_4 = -2.7 \text{ cm}^{-1}$ en **34**, lo que está en perfecto acuerdo con la evolución teórica para los valores de la constante de acoplamiento magnético mostrada en la figura 3.16 para el modelo propuesto.

Debido a que otros factores estructurales, como la distorsión en el plano ecuatorial de la esfera de coordinación del ión Cu^{II} , la distancia Cu-Cu, etc, pueden afectar a la magnitud del acoplamiento antiferromagnético, la dependencia teórica de J con respecto al ángulo Cu- N_{tz} -C no es más que una tendencia cualitativa con un valor predictivo relativo. Hay que señalar también, que la sustitución, en el modelo, del anillo de pirimidina por un átomo de hidrógeno o un grupo carboxilato (para un valor de α de 120°), no produce un cambio significativo en el acoplamiento magnético, siendo en ambos casos el valor de J de -1.5 cm^{-1} .

A pesar de que existe una buena concordancia entre el signo y la magnitud de la constante de acoplamiento experimental y teórica para los compuestos **32** y **34**, el valor de la constante obtenida por los cálculos DFT es casi la mitad del valor experimental. Esto puede ser debido a las limitaciones propias del método de cálculo (ver apartado 1.4.2.3) o bien a que existan cambios estructurales importantes cuando la muestra se enfría a 2 K (las estructuras de **32** y **34** deben de ser flexibles). Si estos cambios no son despreciables, pueden dar lugar a una variación significativa en la magnitud de la constante de acoplamiento magnético.

Como era de esperar, la distribución de la densidad de espín para el estado fundamental singlete de **32** y **34** (figura 3.24), muestra que la densidad de espín se deslocaliza principalmente a través de la vía σ que implica a los orbitales magnéticos dz^2 de los átomos de Cu^{II} (en el caso de **34**, los orbitales magnéticos son dx^2-y^2) y los orbitales híbridos sp^2 de los átomos de nitrógeno del anillo de tetrazolato.

Para **32**, la densidad de espín deslocalizada sobre los átomos de nitrógeno puente es alrededor de $0.13 e^-$, y la densidad media en los átomos de Cu^{II} es de $0.59 e^-$ (ver tabla 3.11). Para **34**, la densidad de espín deslocalizada en los átomos de nitrógeno puente es pequeña ($0.08 e^-$) y, por tanto, la densidad de espín se encuentra principalmente en el metal (valor medio de $0.64 e^-$).

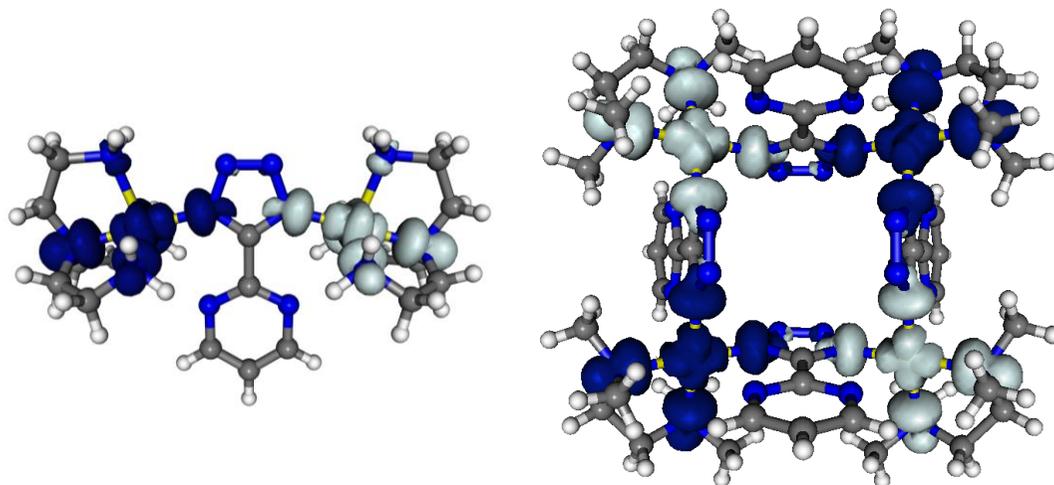


Figura 3.24: Distribución de la densidad de espín calculada para el estado singlete BS para **32** (izq) y **34** (drcha). Los valores positivos se dan en gris y los negativos en azul.

	(32)	(33)	(34)	(35)	(B)	(C)	(D)	(E)
J_{exp}^a	-31.1	-4.09	-14.1	-8.7				
J_{calc}^a	-14.2	-2.9	-6.0, -2.7 -6.3	-6.8 -7.2	-16.9 ^b	-51.5	+64.0	+1.3 ^d
σ_{M1}	+0.6421	+1.6313	+0.5940	+1.6544	+0.5629	+0.5799	+53.08	+0.5830
σ_{M2}	-0.6409	-1.6243	-0.5924	-1.6582	-0.5629	-0.5672	+53.08	+0.5830
σ_{Cu3}			+0.5909					
σ_{Cu4}			-0.5927					
σ_{Ni3}				+1.6562				
σ_{N1}	+0.0805	+0.0429	+0.0697 ^c	+0.0543 ^c	+0.0879 ^c	-0.0767		
σ_{N4}	-0.0800	-0.0446	-0.0697 ^c	-0.0523	-0.0879 ^c			
σ_{N7}	< 0.0001	+0.0267	< 0.0002 ^c	+0.0452 ^c	-0.0675 ^c	-0.1007		
σ_{N11}	< 0.0001	-0.0271	< 0.0002 ^c	-0.0461	+0.0675 ^c			
σ_{N2}							+0.0927	+0.0779
σ_{N3}				+0.0491 ^c		+0.0764	+0.0927	0.0779

^a en cm^{-1} . ^b Para un valor de $\alpha = 100^\circ$. ^c Valores medios. ^d Para $\beta = 130^\circ$ y $\gamma = 100^\circ$.

Tabla 3.11: Densidades de espín (en e^-) y valores de J para **32**, **33**, **34**, **35**, **B**, **C**, **D** y **E**.

Para conocer realmente la eficacia que, los diferentes modos de coordinación del ligando puente *pmtz*, presentan en relación a la transmisión de la interacción de canje, se han construido una serie de modelos de complejos amoniacaes de cobre(II) en los que se ha variado el modo de coordinación, manteniendo en todos los casos el resto de parámetros geométricos constantes, esto es, distancias de enlace Cu-N y ángulos Cu-N_{iz}-

C, para poder así evaluar adecuadamente este efecto. El primer modelo (B) que se ha utilizado es el compuesto $[\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_4(\text{pmtz})]^{3+}$, donde los iones Cu^{II} tienen una geometría plano cuadrada y el ligando presenta un modo de coordinación bis-quelato puente. La totalidad del complejo es plano (por lo que el orbital magnético dx^2-y^2 es coplanar con el ligando *pmtz*), siendo en este caso el ángulo α de 100° , y las distancias de enlace Cu-N_{tz} y Cu-N_{pm} son 2.000 y 1.957 Å, respectivamente.

El valor calculado de la constante de acoplamiento (-16.9 cm^{-1}) es mayor que el calculado para el compuesto **32** (-14.2 cm^{-1}), lo que sugiere que la vía a través de la pirimidina también es activa en la transmisión de la interacción de canje. En concordancia con esto, el análisis de la distribución de la densidad de espín (figura 3.25) muestra que ésta se deslocaliza sobre los átomos de nitrógeno del anillo de tetrazolato y del anillo de pirimidina, aunque es más efectiva la vía a través del anillo de tetrazolato ($0.080 e^-$ vs $0.065 e^-$, tabla 3.11).

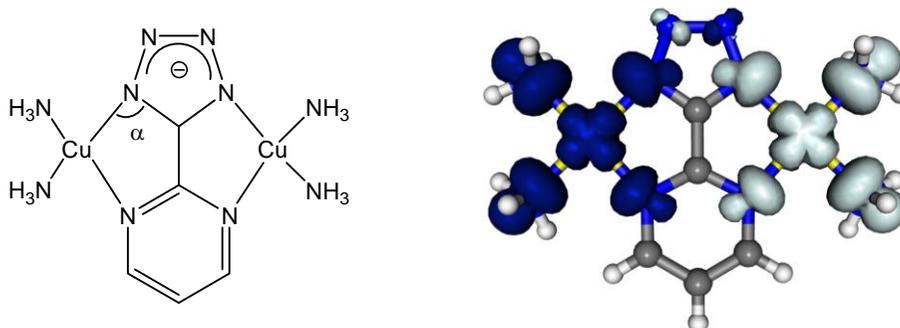


Figura 3.25: Representación del modelo **B** y de la distribución de la densidad de espín para el estado singlete. Los valores de densidad positivos son de color gris y los negativos azules.

Hubiera sido interesante, a efectos comparativos, disponer de los datos estructurales y magnéticos de un complejo dinuclear de cobre(II) donde el ligando *pmtz* exhibiese un modo de coordinación bis-quelato puente, pero, desafortunadamente, no ha sido posible obtener cristales del compuesto $[\text{Cu}_2(\text{pmtz})(\text{tmda})_2](\text{ClO}_4)_3$. No obstante, el valor de la constante de acoplamiento magnético de **33** (complejo dinuclear de níquel(II) con un modo de coordinación del *pmtz* bis-quelato puente) es muy cercano al experimental (-2.9 cm^{-1} vs -4.9 cm^{-1}). Como era de esperar, la mayor parte de la densidad de espín (figura 3.26), se encuentra localizada sobre los átomos de Ni^{II} ($+1.631$

e^- y $-1.624 e^-$), y mucho más débilmente sobre los átomos de nitrógeno directamente unidos al metal. En cualquier caso, la deslocalización es significativamente mayor sobre los átomos de nitrógeno del grupo tetrazolato ($+0.043 e^-$ y $-0.045 e^-$) que sobre los del anillo de pirimidina ($+0.027 e^-$ y $-0.027 e^-$).

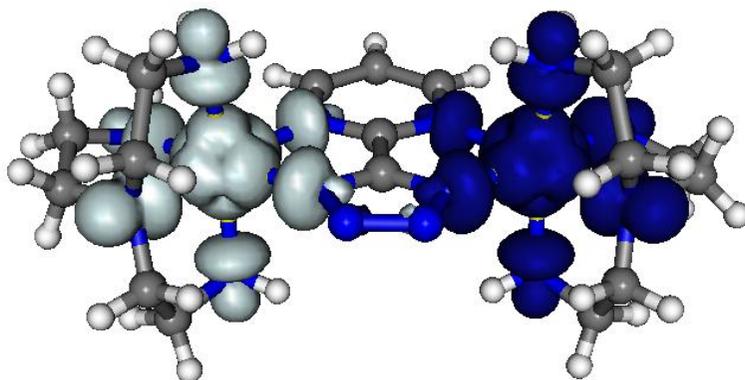


Figura 3.26: Distribución de la densidad de espín para el compuesto **35** (los valores positivos de densidad de espín están en gris y los negativos en azul)

En relación al tercer punto, el cálculo de la constante de acoplamiento magnética por DFT del compuesto **35**, se ha llevado a cabo a partir de un modelo que consiste en un fragmento trinuclear de dicho compuesto (figura 3.27). Los cálculos DFT predicen un antiferromagnetismo moderado con valores de la constante de -6.8 cm^{-1} y -7.2 cm^{-1} para las distancias Ni-Ni de 6.203 \AA y 6.223 \AA , respectivamente. Dichos valores están de acuerdo con el obtenido experimentalmente (-8.7 cm^{-1}). Estos resultados apuntan a que el modo de coordinación quelato tridentado puente del compuesto **35** es más efectivo que el de bis-quelato puente de **33**.

Como se esperaba, la mayor parte de la densidad de espín (figura 3.27 y tabla 3.11) se encuentra en los átomos de Ni^{II} y se deslocaliza, principalmente, sobre los átomos de nitrógeno del ligando *pmtz* (N1, N7 y N3).

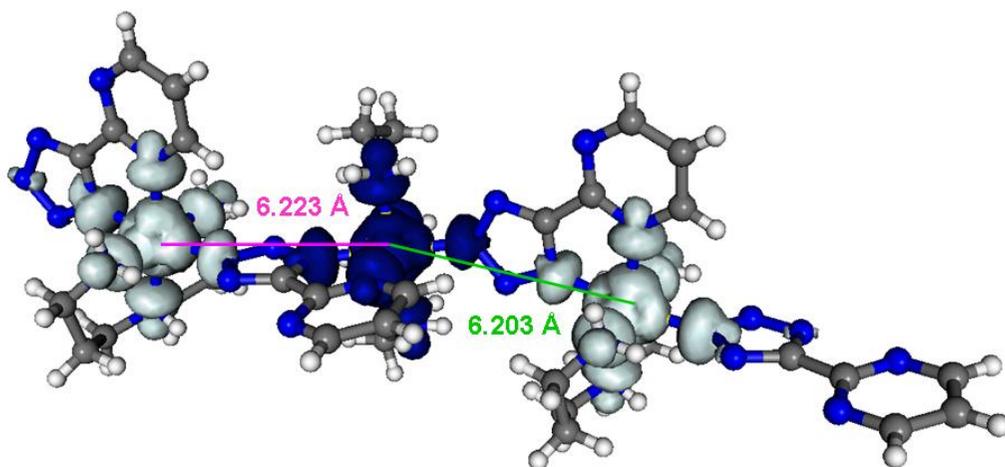


Figura 3.27: Distribución de la densidad de espín para el compuesto **35** (valores positivos de densidad de espín en gris y negativos en azul)

Aunque no se ha obtenido experimentalmente, se ha construido un segundo modelo (C), de fórmula $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{pmtz})\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{3+}$ (ver figura 3.28), donde el ligando *pmtz* actúa con un modo de coordinación quelato puente tridentado $k^2\text{N}_1\text{N}_7:k\text{N}_3$. El valor de la constante de acoplamiento calculada es -51.2 cm^{-1} , lo que confirma que, efectivamente, este modo de coordinación es mucho más efectivo en la transmisión del acoplamiento antiferromagnético que el modo de coordinación bis-quelato puente (modelo B).

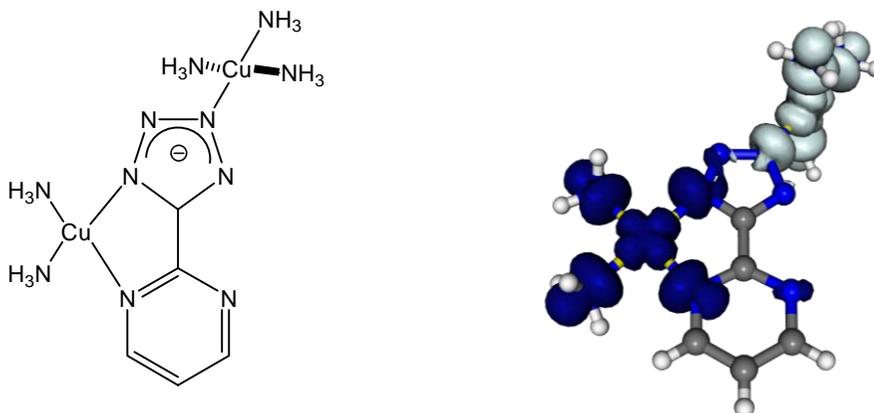


Figura 3.28: Representación del modelo **C** y de la distribución de la densidad de espín (densidades de espín positivas en gris y negativas en azul)

Por tanto, a modo de resumen, de los valores de J calculados para los distintos modelos (con ángulos α iguales) se puede establecer (figura 3.29) que el modelo A, con un modo de coordinación de tipo imidazoil puente, ($J = -1.1 \text{ cm}^{-1}$) es menos efectivo que el modelo B, de tipo bis-quelato puente, ($J = -16.9 \text{ cm}^{-1}$) y éste a su vez que el modelo C, con un modo de coordinación tridentado puente, ($J = -51.2 \text{ cm}^{-1}$).

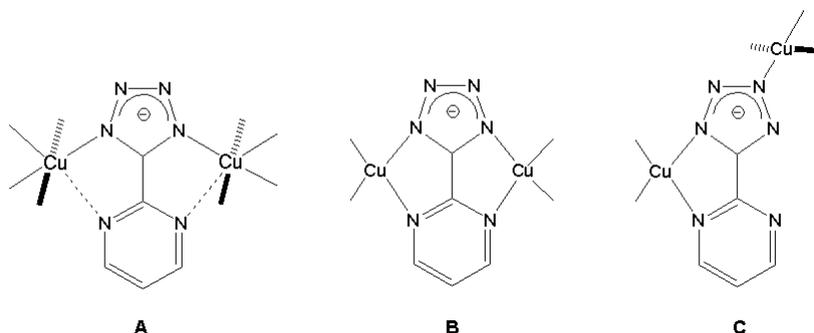


Figura 3.29: Modos de coordinación para los modelos A, B y C

Finalmente, para cubrir el mayor número de potenciales modos de coordinación puente del ligando *pmtz*, se ha considerado un nuevo modelo (D) que consiste en un compuesto dinuclear de fórmula $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3(\text{pmtz})(\text{Cu}(\text{NH}_3)_3)]^{3+}$ (figura 3.30a y 3.30b), en el que el ligando *pmtz* presenta el modo de coordinación de tipo pirazoil $\text{kN}_2:\text{kN}_3$. Aquí, el ligando *pmtz* adopta un modo de coordinación exo-bidentado puente que ha sido previamente observado en un complejo de Co^{III} .^{2b} El valor de la constante de acoplamiento calculada para D es $+64.0 \text{ cm}^{-1}$, por lo que este modo de coordinación conduce a un cambio sustancial en el comportamiento magnético de este tipo de complejos, al presentar un acoplamiento ferromagnético relativamente elevado.

Se ha considerado también un hipotético dímero del compuesto anterior $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{pmtz})_2\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ (E). Los cálculos demuestran que este modo de coordinación puede presentar un acoplamiento ferro- o antiferromagnético dependiendo de parámetros como los ángulos β y γ (ver figura 3.30c y 3.30d). Así, para $\beta = \gamma = 120^\circ$, se observa un débil acoplamiento antiferromagnético ($J = -4.0 \text{ cm}^{-1}$), mientras que al cerrar el ángulo γ , y abriéndose en consecuencia el ángulo β , se observa una disminución del acoplamiento antiferromagnético. Así, para valores angulares de $\gamma = 100^\circ$ y $\beta = 130^\circ$ se obtiene un valor de la constante de acoplamiento de $+1.3 \text{ cm}^{-1}$, y para $\gamma = 80^\circ$ y $\beta = 140^\circ$, $J = +16 \text{ cm}^{-1}$.

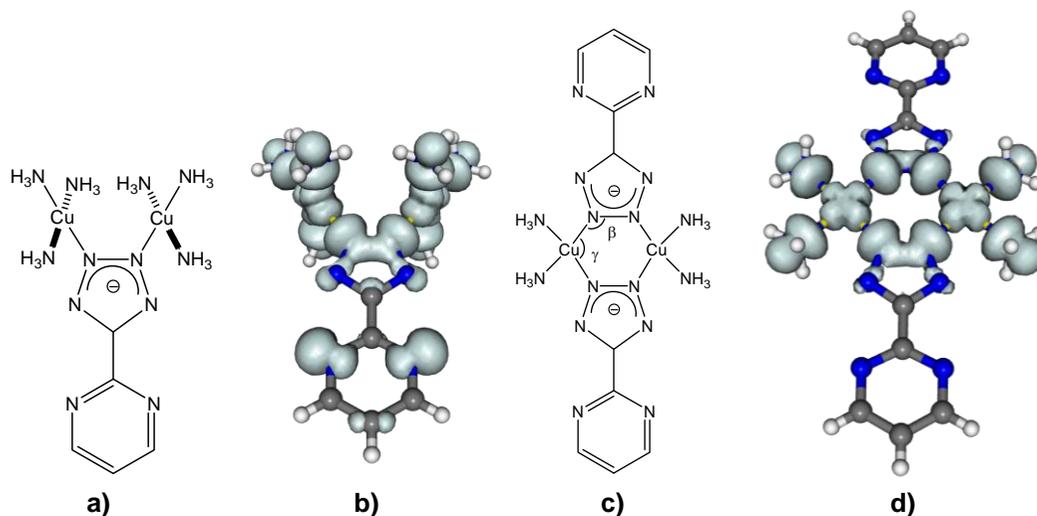


Figura 3.30: **a)** Representación del modelo **D**; **b)** Distribución de la densidad de espín para $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3(\text{pmtz})(\text{Cu}(\text{NH}_3)_3)]^{3+}$ (**D**); **c)** Representación del modelo **E**; **d)** Distribución de la densidad de espín para $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{pmtz})_2\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ (**E**).

De esta forma queda patente la versatilidad del ligando *pmtz* en relación a las propiedades magnéticas exhibidas por los complejos que lo contienen, pudiendo obtenerse, en principio, complejos ferro- y antiferromagnéticos, en función del modo de coordinación que presente dicho ligando.

3.5 CONCLUSIONES

El ligando versátil *pmtz*, con seis átomos de nitrógeno dadores, reacciona con los iones Cu^{II} y Ni^{II} en presencia de aminas bi y tridentadas para formar complejos con el ligando puente *pmtz*. Dependiendo de las preferencias estereoelectrónicas del ión metálico y de las propiedades de coordinación de las aminas (denticidad y disposición relativa de los átomos dadores), se obtienen complejos donde el ligando *pmtz* presenta diferentes modos de coordinación: (i) un modo de coordinación bis-quelato puente $k^2N_1N_7:k^2N_4N_{11}$ asimétrico en el complejo tetranuclear $[\text{Cu}_4(\text{pmtz})_4(\text{tmda})_4](\text{ClO}_4)_4$ (**34**), (ii) un nuevo modo de coordinación puente imidazolato $kN_1:kN_4$ en el complejo dinuclear $[\text{Cu}_2(\text{pmtz})(\text{tren})_2](\text{ClO}_4)_3$ (**32**), (iii) un modo de coordinación bis-quelato puente $k^2N_1N_7:k^2N_4N_{11}$ simétrico en el compuesto $[\text{Ni}_2(\text{pmtz})(\text{tren})_2](\text{ClO}_4)_3$ (**33**) y (iv) un modo de coordinación quelato puente tridentado $kN_1N_7:kN_3$ para formar la cadena $\{\text{Ni}_2(\text{pmtz})_2(\text{ampa})_2\}_n(\text{SCN})_{2n}$ (**35**).

Estos compuestos exhiben un acoplamiento antiferromagnético desde débil a moderado. Los cálculos DFT han demostrado que esto es debido a la pequeña diferencia de energía entre los orbitales moleculares del ligando involucrados en la formación de los SOMOs (Δ).

Los datos magneto-estructurales de los compuestos **32** y **34** muestran que la magnitud de la interacción antiferromagnética depende del ángulo $\text{Cu-N}_{\text{tz}}\text{-C}$ (a mayor ángulo mayor antiferromagnetismo), lo cual ha sido verificado por cálculos DFT.

Los resultados experimentales de **32**, **33**, **34** y **35**, así como los cálculos teóricos, han demostrado que el modo de coordinación quelato puente tridentado es más efectivo en la transmisión del antiferromagnetismo que el modo de coordinación bis-quelato puente y este a su vez que el tipo imidazolato puente.

Finalmente, cálculos teóricos han mostrado que pueden obtenerse interacciones ferromagnéticas para complejos dinucleares de cobre(II) si el modo de coordinación del ligando es de tipo pirazol puente $kN_2:kN_3$, con ángulos $\text{Cu-N}_2\text{-N}_3$ menores de 100° .

Por otro lado se ha conseguido preparar un complejo bimetálico bidimensional $[\text{CoNi}(\text{pmtz})_4]$ con el ligando puente *pmtz* por vía hidrotermal a partir de los correspondientes complejos mononucleares $[\text{Ni}(\text{pmtz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ y $[\text{Co}(\text{pmtz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$. El compuesto **31** es el primer antiferroimán con *spin canting* (ferroimán débil) bimetálico. Aunque los iones metálicos son diferentes, sus momentos magnéticos son iguales a baja temperatura. En este compuesto la anisotropía local de los iones metálicos y el canje magnético antisimétrico son los responsables del *spin-canting*.

3.6 BIBLIOGRAFÍA

¹ **a)** J. Tao, Z. J. Ma, R. B. Huang, L. S. Zheng, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 6133; **b)** C. Jiang, Z. P. Yu, S. Wang, C. Jiao, J. M. Li, Z. Y. Wang, Y. Cui, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 3662; **c)** R. G. Xiong, X. Xue, H. Zhao, X. Z. You, B. F. Abrahams, Z. Xue, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 3800; **d)** L. Z. Wang, Z. R. Qu, H. Zhao, X-S. Wang, X-G. Xiong, Z-L. Xue, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 3969; **e)** A. Mautner, C. Gspan, K. Gatterer, M. A. S. Goher, A. M. Abu-Youssef, E. Bucher, W. Sitte, *Polyhedron*, **2004**, 23, 1217; **f)** C. Jiang, X-J. Mo, E-Q. Gao, Z. He, W. J. Li, C. H. Yan, *Inorg. Chem. Commun.*, **2004**, 7, 353; **g)** T. Wu, B-H. Yi, D. Li, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 4130; **h)** T-T. Luo, H-L. Tsai, S. L. Yang, Y. H. Liu, R. D. Yadav, C-C. Su, C-H. Ueng, L-G. Lin, K-L. Lu, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2005**, 44, 6063; **i)** P. Lin, W. Clegg, R. W. Harrington, R. A. Henderson, *Dalton Trans.*, **2005**, 2388. **j)** T. Wu, M. Chen, D. Li, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 2132; **k)** T. Wu, R. Zhou, D. Li, *Inorg. Chem. Commun.*, **2006**, 9, 341; **l)** X. He, C-Z. Lu, D-Q. Yuan, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 5760; **m)** X-M. Zhang, Y-F. Zhao, H-S. Wu, S. R. Batten, S. W. Ning, *Dalton Trans.*, **2006**, 3170; **n)** M. A. M. Abu-Youssef, F. A. Mautner, A. A. Massoud, L. Oehrstroem, *Polyhedron*, **2007**, 26, 1531; **o)** A. Rodríguez-Diéguez, E. Colacio, *Chem. Commun.*, **2006**, 4140; **p)** M. Dinca, A. F. Yu, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 8904; **q)** M. Dinca, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 11172; **r)** M. Dinca, W. S. Han, Y. Liu, A. Dailly, C. M. Brown, J. R. Long, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1419; **s)** M. Dinca, A. Dailly, Y. Liu, C. M. Brown, D. A. Neumann, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 16876; **t)** Z. Li, M. Li, X-P. Zhou, T. Wu, S. W. Ning, *Cryst. Growth Design*, **2007**, 7, 1992; **u)** T. M. Klapötke, C. M. Sabaté, M. Rasp, *Dalton Trans.*, **2009**, 1825.

² **a)** A. Rodríguez-Diéguez, A Salinas-Castillo, S. Galli, N. Masciocchi, J. M. Gutiérrez-Zorrilla, P. Vitoria, E. Colacio, *Dalton Trans.* **2007**, 1821; **b)** A. Rodríguez-Diéguez, A. J. Mota, J. M. Seco, M. A. Palacios, A. Romerosa, E. Colacio, *Dalton Trans.* **2009**, 9578.

³ J-Y. Zhang, A-L. Cheng, Q. Yue, W-W. Sun, E-Q. Gao, *Chem. Commun.*, **2008**, 847.

-
- ⁴ **a)** A. Rodríguez, R. Kivekäs, E. Colacio, *Chem. Commun.*, **2005**, 5228; **b)** J-R. Li, Q. Yu, C. E. Sañudo, Y. Tao, W-C. Song, X-H. Bu, *Chem Mater.*, **2008**, 20, 1218; **c)** P. Dong, Q-K. Zhang, F. Wang, S-C. Chen, X-Y. Wu, Z-G. Zhao, C-Z. Lu, *Cristal Growth & Design*, **2010**, 10, 3218; **d)** O. Sengupta, P. S. Mukherjee, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 8583.
- ⁵ **a)** *Magnetism: Molecules to Materials*, Vol. I-V, (eds. J.S. Miller, M. Drillon), Wiley-VCH, Weinheim, **2001-2005**; **b)** O. Khan, *Adv. Inorg. Chem.*, **1995**, 43, 179; **c)** O. Khan, *Acc. Chem. Res.*, 2000, 33, 647; **d)** L.M. Beltran, J.R. Long, *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 325; **e)** M. Sorai, M. Nakano, Y. Miyazaki, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 976; **f)** C. Przychodsen, T. Korzeniak, R. Podgajni, B. Sieklucka, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 2234; **g)** M. Clemente-León, E. Coronado, C. J. Gómez-García, A. Soriano-Portillo, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 5653.
- ⁶ **a)** J. M. Herrera, A. Bleuzen, Y. Dromzée, M. Julve, F. Lloret, M. Verdaguer, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 7052; **b)** A. Rodríguez, H. Sakiyama, N. Masciochi, S. Galli, N. Gálvez, F. Lloret, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 8399.
- ⁷ J-R. Li, Q. Yu, Y. Tao, X-H. Bu, J. Ribas, S. R. Batten, *Chem. Commun.*, **2007**, 2290.
- ⁸ E. Coronado, F. Sapiña, M. Drillon, L. J. de Jongh, *J. Appl. Phys.*, **1990**, 67, 6001.
- ⁹ F. Palacio, *Molecular Magnetism: From Molecular Assemblies to the Devices*, p. 5, NATO ASI Ser., Kluwer, Dordrecht **1995**.
- ¹⁰ R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer-Verlag, **1986**
- ¹¹ E. Coronado, M. Drillon, P. R. Nugteren, L. J. de Jongh, D. Beltrán, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 3907.
- ¹² M. Llunell, D. Casanova, J. Cirera, J. M. Bofill, P. Alemany, S. Alvarez, M. Pinsky, D. Avnir, SHAPE v1.1b., Barcelona, **2005**.
- ¹³ J. Suarez-Valera, H. Sakiyama, J. Cano, E. Colacio, *Dalton. Trans.*, **2007**, 249

¹⁴ MAGMUN4.0/OW0L is available as a combined package free of charge from the authors at <http://www.ucs.mun.ca/lthomp/>. MAGMUN has been developed by Dr. Zhiqiang Xu and Laurence K. Thompson (Memorial University), and OW01.exe, by Dr. O. Waldmann (University of Bern). The software calculates the total spin state values (S) and their associated energies (E) using the Kambe approach⁵⁸ and then substitutes the S and E values into the van Vleck equation to generate the variable-temperature susceptibility profile (degenerate states are accounted for).

¹⁵ J. Suárez-Varela, A. J. Mota, H. Aouryaghal, J. Cano, A. Rodríguez-Diéguez, D. Luneau, E. Colacio, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 8143.

¹⁶ C. Y. Weng, Ph.D. Thesis, Carnegie Institute of Technology, **1968**.

¹⁷ J. J Borrás-Almenar, E. Coronado, J. Curely, R. Georges, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 2699.

¹⁸ P. J. Hay, J. C. Thiebault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 4884.

**4. COMPLEJOS CON LOS LIGANDOS
PUENTE PIRIMIDINA-2-
CARBOXAMIDAOXIMA (Hpmox) Y
BIPIRIDINA-2-CARBOXAMIDAOXIMA
(Hbipyox)**

4.1 INTRODUCCIÓN

Los ligandos de tipo oximato gozan de una gran tradición en química de la coordinación y en magnetismo molecular, ya que presentan una gran habilidad para formar complejos polinucleares homo- y heterometálicos en los cuales el ligando puente oximato transmite de forma eficiente la interacción de canje magnético.¹ Entre ellos, merecen ser destacadas, las 2-piridiloximas y las salicilaloximas sustituidas (figura 4.1), a partir de las cuales se han obtenido una gran variedad de complejos polinucleares con estructuras muy atractivas e interesantes propiedades magnéticas, entre las que se incluyen comportamiento de SMM^{1c,2} y SCM.³

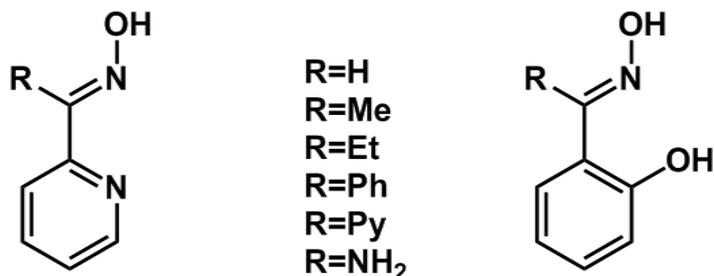


Figura 4.1: Formula estructural general de las 2-piridiloximas y saliciloximas

Hay que señalar que los ligandos de tipo carboxamida oxima ($R = \text{NH}_2$) han sido, relativamente, poco utilizados para obtener complejos polinucleares⁴ a pesar de la versatilidad que, en principio, poseen para adoptar diferentes modos de coordinación de tipo puente.

En vista de ello, se ha decidido preparar dos nuevos ligandos de tipo carboxamida (figura 4.2), bipyridina-2-carboxamida oxima (*Hbipyox*) y pirimidina-2-carboxamida oxima (*Hpmax*), y estudiar su reactividad frente a iones Ni^{II} con objeto de obtener complejos polinucleares que pudiesen presentar un estado fundamental con alto espín y alta anisotropía magnética (los complejos mononucleares de níquel(II) poseen de por sí una significativa anisotropía local), dos requisitos necesarios para que un complejo polinuclear se comporte como molécula imán.⁵

Hay que señalar que aunque se han preparado muchos complejos polinucleares homometálicos con ligandos de tipo 2-piridinoximato, solo unos pocos contienen iones Ni^{II} .⁶

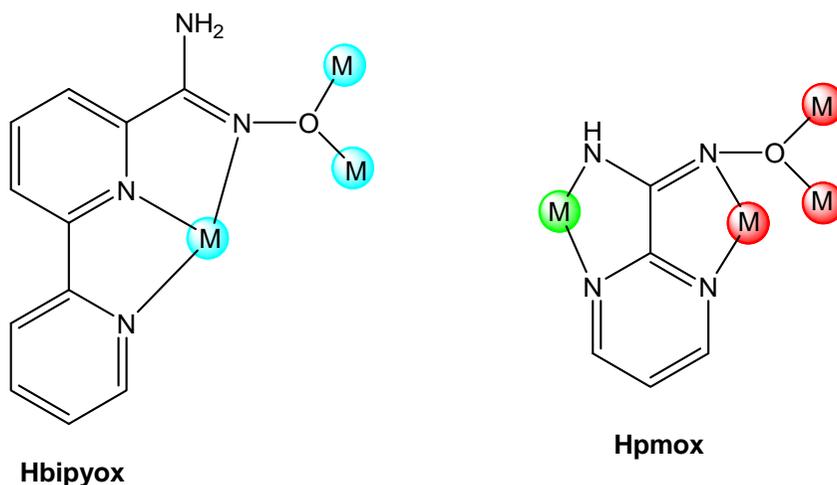


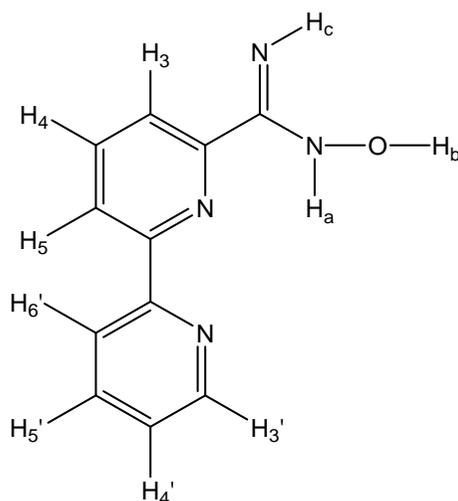
Figura 4.2: Esquema de los posibles modos de coordinación de los ligandos *Hbipyox* (izq) y *Hpcox* (dcha)

Los ligandos *Hbipyox* y *Hpcox* presentan, con respecto a los de tipo 2-piridiloxima, un átomo de nitrógeno endocíclico adicional en el anillo aromático o anillos aromáticos, así como un grupo amino exocíclico que, potencialmente, pueden establecer enlaces de hidrógeno o coordinarse a los iones Ni^{II} , para generar complejos polinucleares con nuevas topologías magnéticas.

4.2 SÍNTESIS DE LOS PRECURSORES

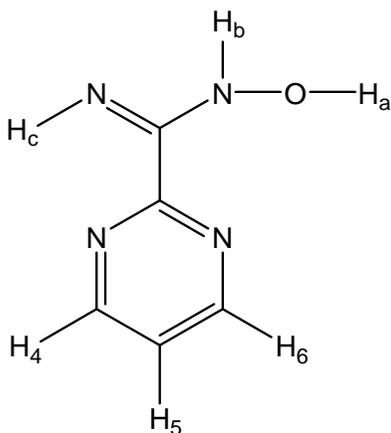
4.2.1 Síntesis del ligando puente bipyridina-2-carboxamidaoxima (Hbipyox)

El intermedio 2-cianobipiridina se ha sintetizado siguiendo un procedimiento en dos etapas descrito previamente en bibliografía.⁷ La síntesis del ligando se ha llevado a cabo basándose en el procedimiento descrito por Lagrenée y colaboradores:⁸ A una disolución de 2-cianobipiridina (2.52 g, 13.9 mmoles) en etanol (60 ml) enfriada a 0°C, se le añade poco a poco clorhidrato de hidroxilamina (0.966 g, 13.9 mmoles) y carbonato potásico (1.921 g, 13.9 mmoles). La mezcla se agita durante cinco minutos bajo argón y después a reflujo toda la noche. El líquido resultante se concentra a vacío apareciendo un sólido blanco, el cual se extrae sucesivas veces en una mezcla diclorometano/metanol (4:1). Los diferentes extractos se combinan, se evaporan y el sólido obtenido se recristaliza en una mezcla etanol/hexano (1:1) dando lugar a un sólido amarillo pálido que se corresponde con el ligando. Rendimiento: 72%. Análisis calculado para C₁₁H₁₀N₄O: C, 61.67; H, 4.71; N, 26.15. Encontrado: C, 61.30; H, 4.98; N, 25.82. IR (KBr, cm⁻¹): 3464, 3359, ν(NH₂); 1581, ν(C=C); 1470 ν(CN). ¹H RMN (DMSO, ppm): 9.97 (s, H_C), 8.74 y 8.61 (m, H₃ y H_{3'}), 8.39 (d, H_{6'}), 8.03 y 7.81 (m, H₄, H_{4'} y H₅), 7.47 (dd, H_{5'}), 6.18 y 5.94 (m, H_a y H_b).



4.2.2 Síntesis del ligando puente pirimidina-2-carboxamidaoxima (Hpmox)

La síntesis del ligando se ha llevado a cabo siguiendo el procedimiento propuesto por Fish *et al.*⁹ Sobre una disolución de 2-cianopirimidina (2 g, 19 mmoles) en metanol (50 ml) se añade clorhidrato de hidroxilamina (1.31 g, 19 mmoles). A continuación se añade trietilamina (1.92 g, 19 mmoles) y la mezcla de reacción se mantiene en agitación durante toda la noche. El sólido de color blanco que aparece se filtra, se lava con metanol y se deja secar al aire. Rendimiento: 99%. Análisis calculado para C₅H₆N₄O: C, 43.48; H, 4.38; N, 40.56. Encontrado: C, 43.22; H, 4.04; N, 40.06. IR (KBr, cm⁻¹): 3422, 3330, $\nu(\text{NH}_2)$; 1565, $\nu(\text{C}=\text{C})$; 1473 $\nu(\text{CN})$. ¹H RMN (DMSO, ppm): 10.15 (s, H_c), 8.83 (d, H₄ y H₆), 7.48 (t, H₅), 5.81 (bs, H_a y H_b).



4.3 SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS

4.3.1 Síntesis del complejo $[\text{Ni}_4(\text{bipyox})_4(\text{Cl})_2(\text{MeOH})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{MeOH}$ (36)

El ligando Hbipyox (0.100 g, 0.47 mmoles), perclorato amónico (0.055g, 0.47 mmoles) y cloruro de níquel (0.061 g, 0.47 mmoles) se añaden sobre 30 ml de metanol. A continuación se añade hidróxido de tetraetilamonio (0.147 g, 1 mmol) y la mezcla de reacción se deja agitando durante dos horas. Transcurrido dicho tiempo se filtra el sólido naranja que se ha formado y la disolución se deja evaporar a temperatura ambiente obteniéndose unos cristales marrones oscuros aptos para difracción de rayos X. Rendimiento: 10%. Análisis calculado para $\text{C}_{50}\text{H}_{60}\text{N}_{16}\text{O}_{18}\text{Ni}_4\text{Cl}_4$: C, 38.75; H, 3.90; N, 14.46. Encontrado: C, 38.94; H, 3.68; N, 14.87. IR (KBr, cm^{-1}): 3443, 3360, $\nu(\text{NH}_2)$; 1604, $\nu(\text{C}=\text{C})$; 1461 $\nu(\text{CN})$; 1091 $\nu(\text{ClO}_4)$.

4.3.2 Síntesis del complejo $[\text{Ni}_4(\text{bipyox})_4(\text{N}_3)_2(\text{MeOH})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{MeOH}$ (37)

El ligando Hbipyox (0.100 g, 0.47 mmoles), perclorato amónico (0.055g, 0.47 mmoles), cloruro de níquel (0.061 g, 0.47 mmoles) y azida sódica (0.061 g, 1 mmol) se añaden sobre 30 ml de metanol. A continuación se añade hidróxido de tetraetilamonio (0.147 g, 1 mmol) y la mezcla de reacción se deja agitando durante dos horas. Transcurrido dicho tiempo la disolución se deja evaporar a temperatura ambiente obteniéndose unos cristales negros aptos para difracción de rayos X. Rendimiento: 10%. Análisis calculado para $\text{C}_{48}\text{H}_{52}\text{N}_{22}\text{O}_{16}\text{Ni}_4\text{Cl}_2$: C, 38.47; H, 3.50; N, 20.56. Encontrado: C, 38.16; H, 3.07; N, 20.51. IR (KBr, cm^{-1}): 3456, 3360, $\nu(\text{NH}_2)$; 2038, $\nu(\text{N}_3)$; 1604, $\nu(\text{C}=\text{C})$; 1461 $\nu(\text{CN})$; 1078 $\nu(\text{ClO}_4)$.

4.3.3 Síntesis del complejo $[\text{Ni}_4(\text{pmox})_4(\text{pz})_2(\text{PhCOO})_2(\text{MeOH})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 7\text{MeOH}$ (38)

El ligando Hpmax (0.138 g, 1 mmol), perclorato amónico (0.117 g, 1 mmol), cloruro de níquel (0.130g, 1 mmol), pirazina (0.080, 1 mmol) y benzoato sódico (0.144 g, 1

mmol) se añaden sobre 30 ml de metanol. A continuación se añade hidróxido de tetraetilamonio (0.294 g, 2 mmoles) y la mezcla de reacción se deja agitando durante dos horas. Transcurrido dicho tiempo se filtra el sólido rojo que se ha formado y la disolución se deja evaporar a temperatura ambiente obteniéndose unos cristales marrones aptos para difracción de rayos X. Rendimiento: 10%. Análisis calculado para $C_{51}H_{74}N_{20}O_{25}Ni_4Cl_2$: C, 36.62; H, 4.46; N, 16.75. Encontrado: C, 37.24; H, 4.68; N, 16.87. IR (KBr, cm^{-1}): 3472, 3342, $\nu(NH_2)$; 1600, $\nu(C=C)$; 1471 $\nu(CN)$; 1095 $\nu(ClO_4)$.

4.3.4 Síntesis del complejo $[Ni_2Mn(pmxo)_6](ClO_4) \cdot 9H_2O$ (39)

A una disolución del ligando Hpmox (0.080 g, 0.58 mmoles) en agua:metanol (1:1) se le añade trietilamina (0.1 ml, 1 mmol). A continuación se le añade una disolución de $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0.050 g, 0.14 mmoles) en la misma mezcla de disolventes. La mezcla de reacción se deja agitando durante 15 minutos y se le añade una disolución de $Mn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0.052 g, 0.14 mmoles) en una mezcla agua:metanol (1:1). Durante el transcurso de la reacción el ión metálico Mn^{II} se oxida de forma espontánea Mn^{III} . La disolución marrón resultante se deja evaporar a temperatura ambiente obteniéndose unos cristales negros aptos para difracción de rayos X. Rendimiento: 52%. Análisis calculado para $C_{30}H_{48}N_{24}O_{19}ClNi_2Mn$: C, 28.67; H, 3.85; N, 26.75. Encontrado: C, 29.12; H, 3.56; N, 27.03. IR (KBr, cm^{-1}): 3399 $\nu(OH)$; 1638, $\nu(C=C)$; 1467 $\nu(CN)$; 1083 $\nu(ClO_4)$.

4.3.5 Síntesis del complejo $[Ni_2Fe(pmxo)_6](ClO_4) \cdot 9H_2O$ (40)

La preparación de este compuesto se llevó a cabo de igual forma que para el compuesto **39**, pero utilizando $Fe(ClO_4)_2 \cdot H_2O$ (0.036 g, 0.14 mmoles) en lugar de $Mn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Durante el transcurso de la reacción el ión metálico Fe^{II} se oxida de forma espontánea a Fe^{III} . Rendimiento: 43%. Análisis calculado para $C_{30}H_{48}N_{24}O_{19}ClNi_2Fe$: C, 28.65; H, 3.85; N, 26.73. Encontrado: C, 29.09; H, 3.72; N, 26.98. IR (KBr, cm^{-1}): 3447, $\nu(OH)$; 1638, $\nu(C=C)$; 1465 $\nu(CN)$; 1086 $\nu(ClO_4)$.

4.3.6 Síntesis del complejo $[Ni_2Tb(pmxo)_6](NO_3) \cdot 11CH_3OH$ (41)

Sobre una disolución del ligando Hpmox (0.100 g, 0.73 mmoles) en metanol (25 ml) se le añade trietilamina (0.1 ml, 1 mmol). A continuación se le añade una disolución de

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.053 g, 0.18 mmoles) en metanol (5 ml). La mezcla de reacción se agita durante 15 minutos y se le añade una disolución de $\text{Tb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ (0.110 g, 0.181 mmoles) en metanol (5 ml). La mezcla de reacción se deja agitando durante 30 minutos. La disolución naranja resultante se deja evaporar a temperatura ambiente y aparecen unos cristales naranjas oscuros aptos para difracción de rayos X. Rendimiento: 10%. Análisis calculado para $\text{C}_{41}\text{H}_{74}\text{N}_{25}\text{O}_{20}\text{Ni}_2\text{Tb}$: C, 32.54; H, 4.93; N, 23.14. Encontrado: C, 32.14; H, 5.39; N, 22.73. IR (KBr, cm^{-1}): 3415, $\nu(\text{NH}_2)$; 1637, $\nu(\text{C}=\text{C})$; 1473 $\nu(\text{CN})$; 1385, $\nu(\text{NO}_3)$.

4.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.4.1 Complejos $[\text{Ni}_4(\text{bipyox})_4(\text{Cl})_2(\text{MeOH})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{MeOH}$ (36) y $[\text{Ni}_4(\text{bipyox})_4(\text{N}_3)_2(\text{MeOH})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{MeOH}$ (37)

La reacción entre el ligando *Hbipyox* en medio básico con NiCl_2 en relación molar 1:1 da lugar a la formación de un compuesto tetranuclear **36**, en el cual el ligando desprotonado actúa de puente entre los iones Ni^{II} . Se pensó en introducir grupos azida puente que pudiesen propagar interacciones ferromagnéticas entre los iones Ni^{II} y, para ello, se llevó a cabo la misma reacción, pero en presencia de una cantidad equimolecular de azida sódica. Sin embargo, no se obtuvo el compuesto deseado sino el compuesto **37**, en el que se produjo la simple sustitución de los ligandos cloro terminales de **36** por ligandos azida.

4.4.1.1 Estructura cristalina del compuesto 36

La estructura del compuesto **36** consiste en unidades catiónicas tetranucleares $[\text{Ni}_4(\text{bipyox})_4(\text{Cl})_2(\text{MeOH})_2]^{2+}$ (a partir de ahora Ni_4^{2+}), dos aniones perclorato (que provienen del perclorato amónico añadido en el proceso de síntesis para favorecer la cristalización) y cuatro moléculas de metanol (figura 4.3a). Los principales parámetros cristalinos, y las distancias y ángulos de enlace más significativos se muestran en la tabla 4.1.

En cada unidad Ni_4^{2+} , los iones Ni^{II} con geometría octaédrica distorsionada, se encuentran unidos por ligandos puente *bipyox*, adoptando una disposición tetraédrica distorsionada. El esqueleto Ni_4^{2+} también puede ser visto como un cubo donde los iones Ni^{II} , que ocuparían los vértices, se encuentran unidos por grupos puente monoatómicos [O-oxima] y diatómicos [NO-oxima], que ocuparían las aristas (figura 4.3b). El ligando *bipyox* se coordina a los iones Ni^{II} a través de los dos átomos de nitrógeno de la biperidina y el átomo de nitrógeno del grupo oximato, que adoptan una disposición *mer*, mientras que el átomo de oxígeno del grupo oximato hace de puente entre dos iones Ni^{II} vecinos. Por tanto, el ligando actúa con un modo de coordinación $k^3\text{N}_1\text{N}_8\text{N}_{15}:\text{kO}_{16}:\text{kO}_{16}$ (ver figura 4.4).

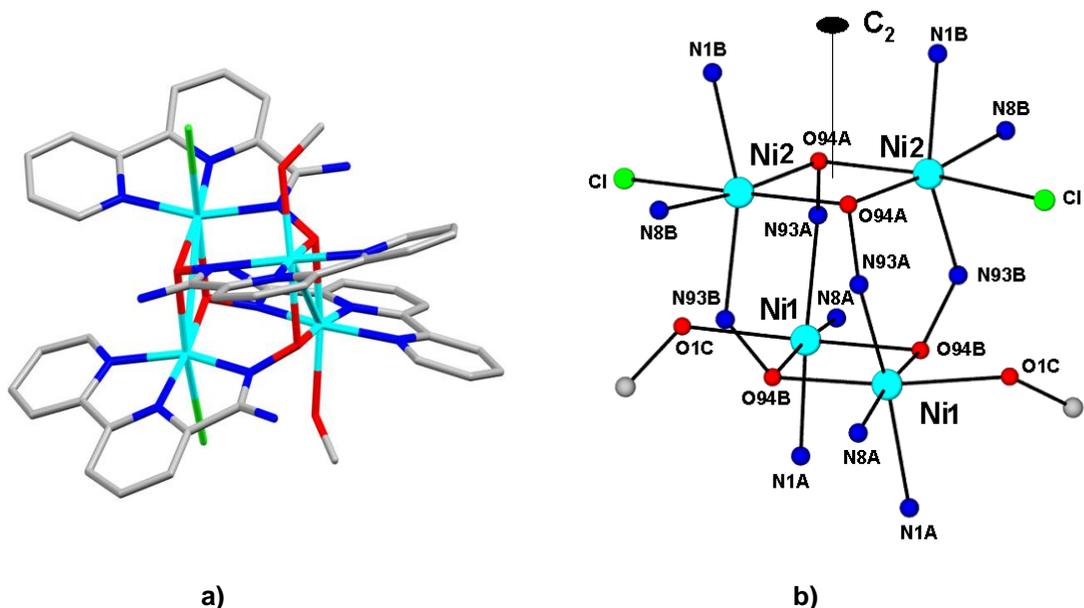


Figura 4.3: a) Perspectiva de la estructura de **36** (los aniones y las moléculas de disolvente no se han incluido); b) Perspectiva del esqueleto Ni₄²⁺ y su entorno de coordinación (C en gris, N en azul, O en rojo, Ni en turquesa, Cl en verde)

[Ni₄(bipyox)₄(Cl)₂(MeOH)₂](ClO₄)₂·4MeOH	
Formula	C ₅₀ H ₅₈ Cl ₄ N ₁₆ Ni ₄ O ₁₈
M _r (g/mol ⁻¹)	1548
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c
a [Å]	17.919
b [Å]	23.847
c [Å]	14.511
β [°]	93.254
V [Å ³]	6190
Z	4
ρ _{calcd} [g/cm ³]	1.661
μ (mm ⁻¹)	1.454
R1a [I>2σ (I)]	0.0657
wR2b [I>2σ (I)]	0.1823

Distancias de enlace más significativas (Å)			
Ni1-N1A	2.103	Ni2-N1B	2.101
Ni1-N8A	1.961	Ni2-N8B	1.965
Ni1-N93A	2.086	Ni2-N93B	2.115
Ni1-O94B	1.980	Ni2-O94A	1.984
Ni1-O94B	2.127	Ni2-O94A	2.142
Ni1-O1C	2.153	Ni2-Cl	2.494
Ni1-Ni1	3.138	Ni1-Ni2	3.609
Ni2-Ni2	3.179		4.039
Ángulos de enlace más significativos (°)			
Ni1-O94B-Ni1	99.60		
Ni2-O94A-Ni2	100.72		

Tabla 4.1: a) Parámetros cristalinos de **36**; b) Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace más significativos de **36**

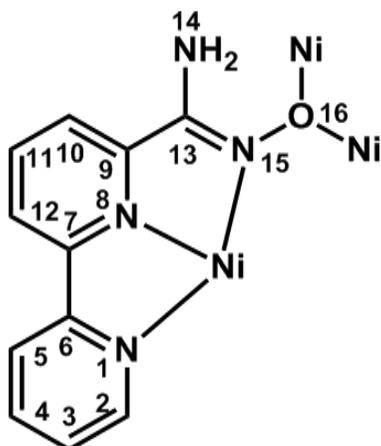


Figura 4.4: Modos de coordinación del ligando *bipyox*

Este modo de coordinación permite la formación de dos anillos $\text{Ni}(\mu\text{-O})_2\text{Ni}$ casi plano cuadrados y cuatro anillos hexagonales irregulares $\text{Ni}(\text{NO})_2\text{Ni}$ dentro de la unidad Ni_4^{2+} , la cual presenta simetría C_2 , (el eje pasa a través del centro de los dos anillos $\text{Ni}(\mu\text{-O})_2\text{Ni}$ plano cuadrados paralelos, figura 4.2b). Estos anillos paralelos están girados aproximadamente 90° uno con respecto al otro como si de un antiprisma de base cuadrada se tratase, de tal modo que los átomos de oxígeno puente de un anillo caen sobre los átomos de Ni^{II} del anillo paralelo. Los átomos de Ni^{II} de un mismo anillo presentan el mismo modo de coordinación, mientras que entre anillos se diferencian por la coordinación de un cloro o una molécula de metanol. Así, en un anillo los iones Ni^{II} presentan un entorno de coordinación $\text{NiN}_3\text{O}_2\text{Cl}$ formado por dos átomos de nitrógeno de la bipyridina (N1B, N8B), uno del grupo oximato (N93B), un átomo de cloro y dos átomos de oxígeno de grupos oximato monoatómicos del mismo fragmento $\text{Ni}(\mu\text{-O})_2\text{Ni}$ en posición *cis* (O94A), mientras que el otro exhibe una esfera de coordinación NiN_3O_3 , formada por dos átomos de nitrógeno de la bipyridina (N1A, N8A), un nitrógeno del grupo oximato (N93A), un átomo de oxígeno de la molécula de metanol (O1C) y dos átomos de oxígeno de dos grupo oximato monoatómicos del mismo fragmento $\text{Ni}(\mu\text{-O})_2\text{Ni}$ en posición *cis* (O94B). La distancia Ni-Ni y los ángulos Ni-O-Ni para el anillo que contiene cloro son 3.179 Å y 100.72° y para el anillo que contiene metanol son 3.138 Å y 99.60° .

Los átomos de nitrógeno del grupo oximato se desvían del anillo plano $\text{Ni}(\mu\text{-O})_2\text{Ni}$ (calculado como el ángulo de torsión Ni-Ni-O-N, τ) 62.92° y 64.01° , para un anillo $\text{Ni}(\mu\text{-O})_2\text{Ni}$, y 62.82° y 63.49° para el otro.

Las distancias Ni-Ni a través de los anillos hexagonales son 3.609 Å (para el anillo hexagonal menos distorsionado) y 4.039 Å (para el anillo hexagonal más distorsionado). Los ángulos de torsión Ni-O-N-Ni para los anillos hexagonales son 38.24 y 39.65° (para el menos distorsionado) y 70.94 y 71.20° (para el más distorsionado).

Finalmente, se establecen interacciones por enlaces de hidrógeno entre los grupos amino y los átomos de cloro con las moléculas de metanol con distancias dador-aceptor de 2.928 y 3.092 Å.

4.4.1.2 Estructura cristalina del compuesto 37

La estructura de este compuesto consiste en unidades tetranucleares catiónicas $[\text{Ni}_4(\text{bipyox})_4(\text{N}_3)_2(\text{MeOH})_2]^{2+}$, dos aniones perclorato y moléculas de metanol. En la figura 4.5 se muestra el esqueleto Ni_4^{2+} y la tabla de parámetros cristalinos, mientras que las distancias y ángulos de enlace más importantes se dan en la tabla 4.2.

Aunque la estructura de **37** es similar a la estructura de **36**, existen diferencias significativas entre ambas:

- En el compuesto **37** hay dos ligandos azida en vez de dos ligandos cloruro.
- Este compuesto tiene un eje pseudo C_2 que pasa a través del centro del anillo hexagonal más distorsionado (figura 4.5)
- Los iones Ni^{II} de un mismo anillo plano cuadrado $\text{Ni}(\mu\text{-O})_2\text{Ni}$ tienen ligandos monocoordinados diferentes (azida y metanol) y, por lo tanto, hay dos entornos de coordinación diferentes (NiN_4O_2 y *mer*- NiN_3O_3) para el mismo anillo plano cuadrado $\text{Ni}(\mu\text{-O})_2\text{Ni}$ (figura 4.5).

Los ángulos Ni-O-Ni de los anillos plano cuadrados son 99.28 y 100.10°, y 99.07 y 100.59°, las distancias Ni-Ni son 3.168 y 3.165 Å, y los ángulos Ni-Ni-O-N (τ) se encuentran en el rango de 62.76-67.53° y 63.20-66.71°, respectivamente. Por otro lado, los ángulos de torsión Ni-O-N-Ni de los anillos hexagonales son 34.15-41.57° y 68.30-73.01°.

Las distancias Ni-Ni a lo largo de los anillos hexagonales son 3.591 y 3.602 Å (para el anillo menos distorsionado) y 4.014 y 4.037 Å (para el anillo más distorsionado). Finalmente existen interacciones intermoleculares entre los ligandos azida y los grupos amino con una distancia dador-aceptor de 3.073 Å.

[Ni₄(bipyox)₄(N₃)₂(MeOH)₂](ClO₄)₂·2MeOH	
Formula	C ₄₈ H ₅₂ Cl ₂ N ₂₂ Ni ₄ O ₁₆
M _r (g/mol ⁻¹)	1499
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	Pbca
a [Å]	13.940
b [Å]	24.292
c [Å]	33.847
α, β, γ [°]	90
V [Å ³]	11461
Z	8
ρ _{calcd} [g/cm ³]	1.737
μ (mm ⁻¹)	1.478
R1a [I>2σ (I)]	0.0291
wR2b [I>2σ (I)]	0.0796

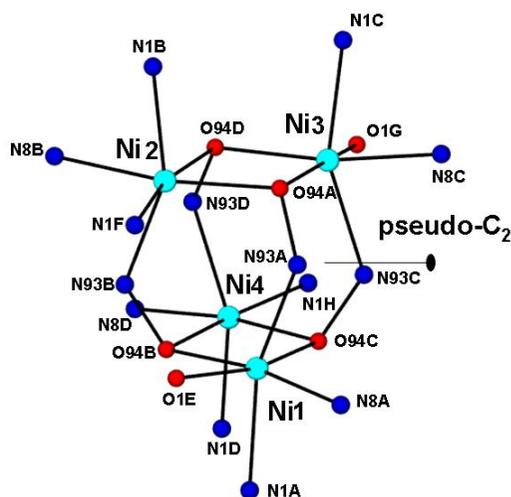


Figura 4.5: Perspectiva del esqueleto Ni₄²⁺ de **37** (C en gris, N en azul, O en rojo, Ni en turquesa)

Distancias de enlace más significativas (Å)							
Ni1-N1A	2.107	Ni2-N1B	2.089	Ni3-N1C	2.113	Ni4-N1D	2.097
Ni1-N8A	1.995	Ni2-N8B	2.010	Ni3-N8C	1.998	Ni4-N8D	2.005
Ni1-N93A	2.080	Ni2-N93B	2.100	Ni3-N93C	2.099	Ni4-N93D	2.115
Ni1-O94B	1.999	Ni2-O94A	2.028	Ni3-O94A	2.101	Ni4-O94B	2.158
Ni1-O94C	2.092	Ni2-O94D	2.146	Ni3-O94D	2.010	Ni4-O94C	2.021
Ni1-O1E	2.151	Ni2-N1F	2.146	Ni3-O1G	2.148	Ni4-N1H	2.115
Ni1-Ni2	3.602	Ni2-Ni3	3.168	Ni3-Ni4	3.591	Ni4-Ni1	3.165
Ni1-Ni3	4.014	Ni2-Ni4	4.037				
Ángulos de enlace más significativos (°)							
Ni1-O94B-Ni4	99.07	Ni2-O94A-Ni3	100.20				
Ni1-O94C-Ni4	100.59	Ni2-O94D-Ni3	99.28				

Tabla 4.2: Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace más significativos de **37**

4.4.1.3 Propiedades magnéticas de los compuestos **36** y **37**

Las propiedades magnéticas de estos compuestos en la forma χ_M y $\chi_M T$ vs T (siendo χ_M la susceptibilidad magnética por unidad Ni_4) se muestran en la figura 4.6 y 4.7, respectivamente.

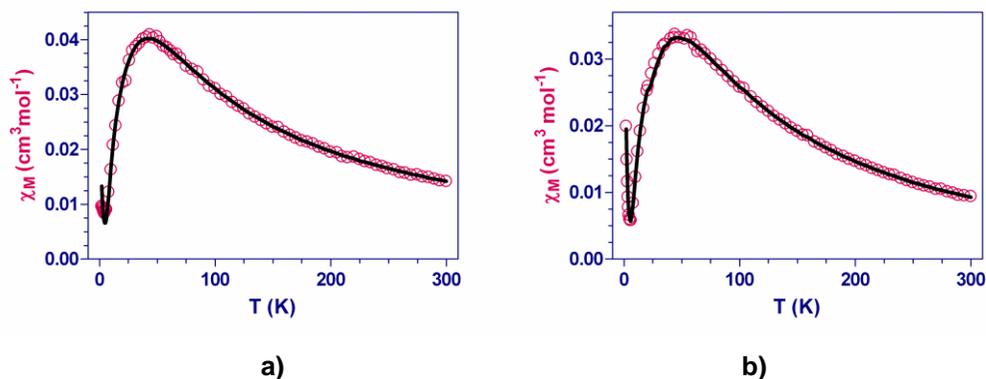


Figura 4.6: a) Dependencia de χ_M vs T para **36**; b) Dependencia de χ_M vs T para **37**

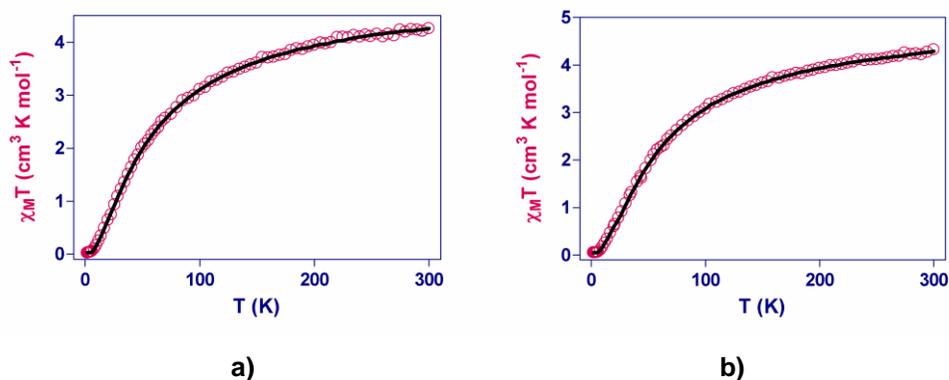


Figura 4.7: a) Dependencia de $\chi_M T$ vs T para **36**; b) Dependencia de $\chi_M T$ vs T para **37**

Los valores de $\chi_M T$ a temperatura ambiente, 4.24 y $4.30 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ para **36** y **37**, son algo menores que el esperado para cuatro iones Ni^{II} aislados magnéticamente con $g = 2.2$ ($4.84 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$). Conforme disminuye la temperatura, $\chi_M T$ decrece, primero, poco a poco y después significativamente hasta alcanzar un valor muy próximo a cero, lo que indica la existencia de una interacción antiferromagnética entre los centros metálicos que conduce a un estado fundamental con $S = 0$ para ambos compuestos.

La representación de χ_M vs T (figura 4.6) muestra un máximo a 43 y 44 K para **36** y **37**, respectivamente, que indica la existencia de una interacción antiferromagnética entre los iones Ni^{II} a través de los puentes oximato. Por debajo del máximo, χ_M decrece a medida que disminuye la temperatura. A muy bajas temperaturas χ_M vuelve a crecer debido a la presencia de impureza mononuclear.

En principio, para ajustar los datos magnéticos experimentales, se pueden considerar seis valores de J diferentes (ver figura 4.8a): J_1 y J_2 que corresponden a las interacciones de canje entre los centros metálicos Ni1/Ni2 y Ni3/Ni4 dentro de los anillos cuadrados $Ni(\mu-O)_2Ni$ a través de los puentes oximato, y J_a, J_b, J_c y J_d que representan la interacción de canje entre las parejas de iones metálicos Ni1/Ni3, Ni1/Ni4, Ni2/Ni3 y Ni2/Ni4 a través de los puentes oximato Ni-N-O-Ni, que son los lados de cada anillo hexagonal (Ni-N-O-Ni-N-O).

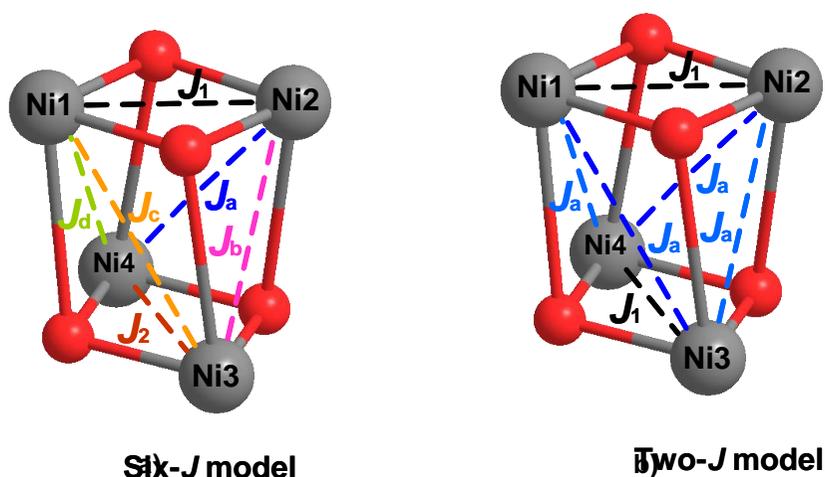


Figura 4.8: a) Modelo de seis J b) Modelo de dos J

El número real de parámetros de acoplamiento magnético, J , a considerar depende de la simetría del compuesto. En **36** y **37** la simetría es C_2 , por lo que habría que considerar cuatro valores de J diferentes. Sin embargo, para evitar la sobreparametrización, se ha considerado un modelo simple de dos J (ver figura 4.8b) donde $J_1 = J_2$ y $J_a = J_b = J_c = J_d$.

Hay que señalar que, como consecuencia de la simplicidad del modelo, los valores de las interacciones de canje entre los iones Ni^{II} pertenecientes a los anillos

cuadrados $\text{Ni}(\mu\text{-O})_2\text{Ni}$ y de las pertenecientes a los anillos hexagonales (Ni-N-O-Ni-N-O) son valores promedios en cada caso. Para investigar la posible influencia de la anisotropía local del Ni^{II} sobre las propiedades magnéticas en el complejo cubano Ni_4 , se han llevado a cabo simulaciones con el programa MAGPACK¹² con el modelo de dos J (los valores de D absolutos se han variado entre 0 y 4 cm^{-1}). En todos los casos, los resultados de las simulaciones muestran claramente que la influencia de D es muy débil. Esto está de acuerdo con resultados previos para cadenas¹⁰ y compuestos dinucleares¹¹ de níquel(II) con interacciones antiferromagnéticas fuertes entre los iones Ni^{II} y valores D/J menores de 1.

En vista de estas consideraciones, los datos magnéticos se han analizado utilizando el Hamiltoniano isotrópico, en el que no se ha tenido en cuenta la anisotropía local de los iones Ni^{II} :

$$H = -J_1(S_1S_2 + S_3S_4) - J_a(S_1S_3 + S_1S_4 + S_2S_3 + S_2S_4)$$

También se ha considerado un parámetro que tiene en cuenta el porcentaje de impureza mononuclear (ρ). Del mejor ajuste por mínimos cuadrados utilizando el programa MAGPACK¹² se han obtenido los siguientes valores:

	$J_1 (\text{cm}^{-1})$	$J_a (\text{cm}^{-1})$	g	$\rho (\%)$
(36)	-5.8	-22.1	2.23	0.5
(37)	-2.4	-22.8	2.24	1

Tabla 4.3: Datos magnéticos para el compuesto 36 y 37

4.4.2 Complejo $[\text{Ni}_4(\text{pmox})_4(\text{pz})_2(\text{PhCOO})_2(\text{MeOH})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 7\text{MeOH}$ (38)

El ligando *Hpmax* solamente puede coordinarse de una manera bidentada a un ión metálico a través de los átomos de nitrógeno del anillo de pirimidina y del grupo oxima. Debido a este modo de coordinación, se necesitan ligandos adicionales para saturar la esfera de coordinación de los iones Ni^{II} .

Teniendo esto en cuenta, se ha llevado a cabo la reacción del ligando *Hpmax* y NiCl_2 en estequiometría 1:1 y añadiendo cantidades equimoleculares de pirazina y

benzoato sódico, los cuales pueden actuar como ligandos monodentados y puente. La reacción da lugar al compuesto tetranuclear de níquel(II) **38**.

4.4.2.1 Estructura cristalina del compuesto **38**

La estructura de este compuesto consiste en unidades tetranucleares catiónicas $[\text{Ni}_4(\text{pmox})_4(\text{pz})_2(\text{PhCOO})_2(\text{MeOH})_2]^{2+}$, dos aniones perclorato (que provienen del perclorato amónico añadido en el proceso de síntesis para facilitar la cristalización de los complejos) y siete moléculas de metanol (figura 4.9a). Los parámetros cristalinos y las distancias y ángulos más significativos se muestran en la tabla 4.4.

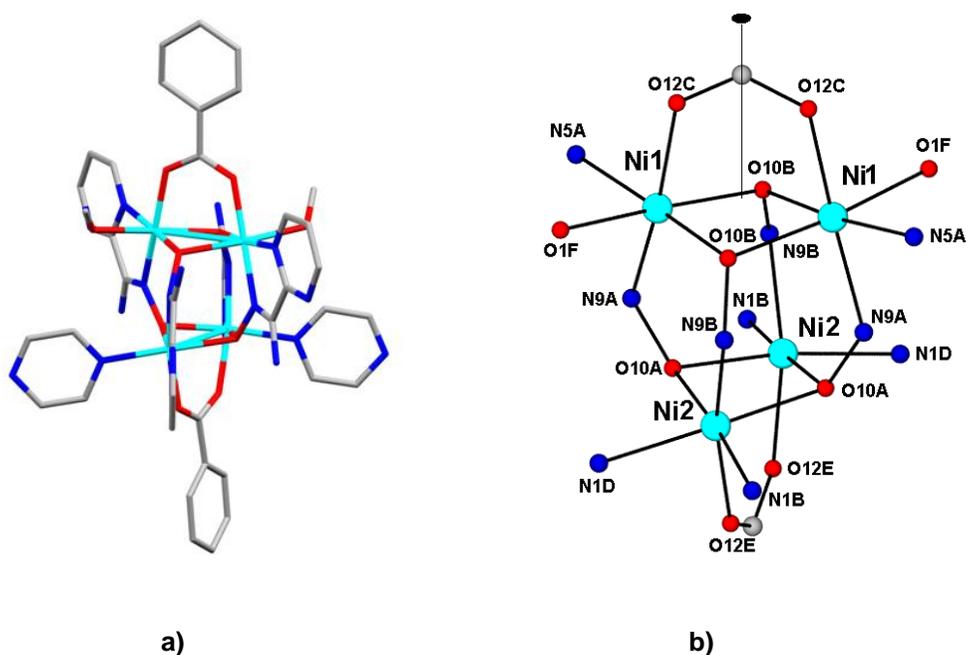


Figura 4.9: a) Perspectiva de la estructura cristalina del compuesto **38** (los aniones y moléculas de disolvente no se han incluido); b) Perspectiva del fragmento Ni_4^{2+} y su entorno de coordinación (C en gris, N en azul, O en rojo, Ni turquesa)

La unidad Ni_4^{2+} es similar a la de **36** y **37**, o sea de tipo cubano en la que los iones Ni^{II} adoptan una disposición tetraédrica distorsionada. En la unidad Ni_4^{2+} , el ligando *pmox* exhibe un modo de coordinación quelato puente $k^2\text{N}_1\text{N}_9:k\text{O}_{10}:k\text{O}_{10}$ (ver figura 4.10).

[Ni ₄ (pmax) ₄ (pz) ₂ (PhCOO) ₂ (MeOH) ₂](ClO ₄) ₂ ·7MeOH		Distancias de enlace más significativas (Å)			
Formula	C ₅₁ H ₇₄ Cl ₂ N ₂₀ Ni ₄ O ₂₅	Ni1-N5A	2.080	Ni2-N1B	2.103
M _r (g/mol ⁻¹)	1545	Ni1-N9A	2.043	Ni2-N9B	.050
Sistema cristalino	Ortorrómbico	Ni1-O10B	2.105	Ni2-O10A	2.016
Grupo espacial	Pnca	Ni1-O10B	2.009	Ni2-O10A	2.108
a [Å]	18.130	Ni1-O12C	2.032	Ni2-O12E	2.034
b [Å]	25.325	Ni1-O1F	2.123	Ni2-N1D	2.120
c [Å]	14.441	Ni1-Ni1	3.015	Ni1-Ni2	3.813
α,β,γ [°]	90	Ni2-Ni2	3.043		4.064
V [Å ³]	6630	Ángulos de enlace más significativos (°)			
Z	4	Ni1-O10B-Ni1	94.19		
ρ _{calcd} [g/cm ³]	1.548	Ni2-O10A-Ni2	95.05		
μ (mm ⁻¹)	2.702				
R1a [I>2σ (I)]	0.0386 ^a				
wR2b [I>2σ (I)]	0.1106				

^a Datos tratados con SQUEEZE

a)

b)

Tabla 4.4: a) Parámetros cristalinos de **38**; b) Distancias (Å) y ángulos más significativos de **38**

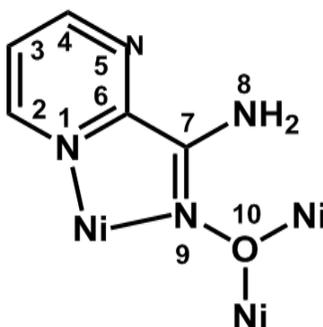


Figura 4.10: Modo de coordinación del ligando *pmax*

La esfera de coordinación octaédrica de los iones Ni^{II} se completa con los ligandos auxiliares benzoato (que establecen puentes con una disposición *syn-syn* (O12C, O12E)) y pirazina (monodentados (N1D)).

La unidad Ni₄²⁺ tiene simetría C₂, con el eje C₂ pasando a través de los átomos de carbono de los grupos carboxilato en disposición *syn-syn* y por el centro de los anillos plano cuadrados Ni(μ-O)₂Ni. En uno de los anillos Ni(μ-O)₂Ni, los iones Ni^{II} presentan un entorno de coordinación NiO₄N₂, formado por un átomo de oxígeno del benzoato (O12C),

un átomo de oxígeno de la molécula de metanol (O1F), dos oxígenos monoatómicos de los grupo oxima (O10B) del mismo fragmento $\text{Ni}(\mu\text{-O})_2\text{Ni}$, un átomo de nitrógeno del grupo oxima (N9A) y un átomo de nitrógeno del anillo de pirimidina (N5A). En el otro anillo la esfera de coordinación es del tipo NiO_3N_3 , con una disposición *fac* de los átomos dadores, formada por un átomo de oxígeno del benzoato (N10A), dos oxígenos monoatómicos puente de los grupo oxima (N10A), un átomo de nitrógeno del anillo de pirimidina (N1B), un nitrógeno del grupo oxima (N9A) y un átomo de nitrógeno del ligando pirazina (N1D) (figura 4.9b).

El hecho de que haya coordinado un grupo benzoato en disposición *syn-syn* a los átomos de Ni^{II} de un mismo anillo plano cuadrado provoca cambios significativos en los parámetros estructurales de dicho anillo con respecto a los compuestos **36** y **37**: (i) las distancias Ni-Ni en el anillo plano cuadrado (3.043 y 3.015 Å) son considerablemente más cortas, (ii) los ángulos Ni-O-Ni (94.19 y 95.05°) son menores y, (iii) el anillo $\text{Ni}(\mu\text{-O})_2\text{Ni}$ se pliega y no es totalmente plano (con un ángulo diedro de 15.9°). Las distancias Ni-Ni a través de los anillos hexagonales son más largas que las observadas en **36** y **37** con valores de 3.813 y 4.064 Å. Los átomos de nitrógeno del grupo oximato se colocan fuera del plano $\text{Ni}(\mu\text{-O})_2\text{Ni}$ con ángulos τ de 56.10 y 59.01° para una unidad, y 55.75 y 58.74 para la otra. Los ángulos de torsión Ni-O-N-Ni de los anillos hexagonales son 41.53 y 41.73, y 68.29 y 69.02°.

Finalmente, existen interacciones por enlaces de hidrógeno entre los grupos amino y los átomos de nitrógeno de los anillos de pirazina con una distancia $\text{N}\cdots\text{N}$ de 3.038 Å.

Hay que señalar que solo dos compuestos similares a **38**, de fórmulas $[\text{Ni}_4(\text{O}_2\text{CMe})_2\{(\text{py})_2\text{CNO}\}_4](\text{SCN})(\text{OH})\cdot 2.2\text{MeOH}\cdot 1.7\text{H}_2\text{O}^{6e}$ y $[\text{Ni}_4(\text{O}_2\text{CMe})_4\{(\text{py})_2\text{C}(\text{Ph})\text{NO}\}_4(\text{MeOH})_2]\cdot 2\text{MeOH}^{6c}$ han sido publicados previamente, ambos por el grupo del profesor Perlepes.

En ellos, los dos grupos acetato que conectan a los iones Ni^{II} de un mismo anillo se colocan en disposición *syn-syn* al igual que lo hacen los benzoatos en **38**.

4.4.2 Propiedades magnéticas del compuesto 38

La dependencia de χ_M y $\chi_M T$ con la temperatura (siendo χ_M la susceptibilidad magnética por unidad Ni_4) para el compuesto **38**, en el rango de temperatura de 2-300 K se muestra en la figura 4.11.

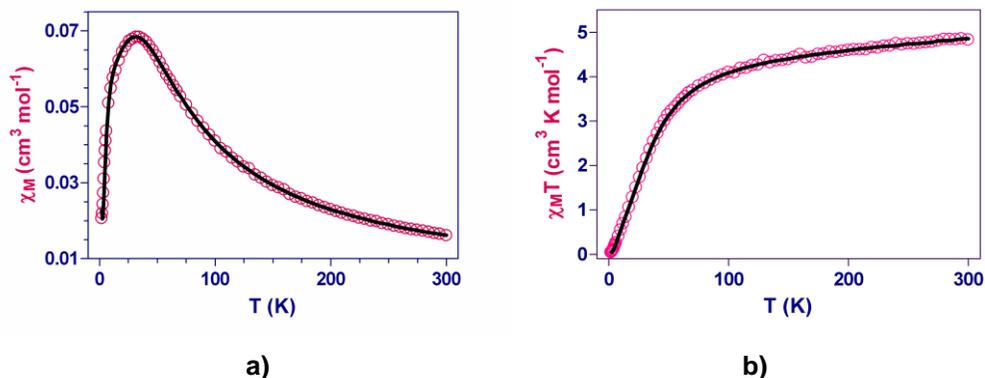


Figura 4.11: a) Dependencia de χ_M vs T para **38**; b) Dependencia de $\chi_M T$ vs T para **38**

A temperatura ambiente el valor de $\chi_M T$ de $4.82 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ concuerda con el esperado para cuatro iones Ni^{II} aislados magnéticamente con $g = 2.1$ ($4.41 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$). Conforme disminuye la temperatura, $\chi_M T$ decrece, primero, poco a poco hasta 70 K y después significativamente hasta hacerse prácticamente nulo, lo que indica la existencia de una interacción antiferromagnética predominante entre los centros metálicos y un estado fundamental $S = 0$.

El máximo existente a 32 K en la curva de χ_M (figura 4.11a) confirma la existencia de un acoplamiento antiferromagnético dominante entre los iones Ni^{II} a través de los puentes oximato.

Para el ajuste de los datos magnéticos se ha considerado el mismo modelo de dos J que para los compuestos **36** y **37**. Del mejor ajuste de los datos experimentales por mínimos cuadrados utilizando el programa MAGPACK¹² se han obtenido los siguientes valores:

	J_1 (cm ⁻¹)	J_a (cm ⁻¹)	g	ρ (%)
(38)	+15.6	-10.8	2.10	0.9

Tabla 4.5: Datos magnéticos para el compuesto **38**

Hay que destacar que **38** representa el primer ejemplo de un complejo homometálico de Ni(II) con puentes oximato donde se ha observado un acoplamiento ferromagnético entre los iones Ni^{II} a través del doble puente μ -O oximato.

4.4.3 Correlaciones magneto-estructurales de los compuestos **36**, **37** y **38**

Los valores de J_a obtenidos para estos compuestos en el rango de $-10.8/-22.8$ cm⁻¹, están de acuerdo con los obtenidos para otros complejos con ligandos derivados de oxima que contienen puentes μ_3 -Ni(O)-(Ni)-N-Ni.⁶ Los valores de J_1 merecen un comentario más detallado. Los ángulos θ (Ni-O-Ni) y τ (ángulo que forma el átomo de nitrógeno del grupo oximato con respecto al plano Ni(μ -O)₂Ni) influirán notablemente en la naturaleza y magnitud de dicha interacción. En compuestos similares formados por iones Cu^{II} y Ni^{II} unidos por puentes alcoxo- y fenoxo-, se ha observado que el acoplamiento antiferromagnético se ve favorecido al aumentar θ y disminuir τ .¹³ Así, para ángulos θ pequeños (90-95°) y ángulos τ grandes (30-40° o superiores) se espera una interacción de canje débilmente antiferromagnética o incluso de naturaleza ferromagnética. Para los compuestos **36** y **37** donde los ángulos θ son pequeños (99.60-100.72° para **36** y 99.07-100.59° para **37**) y los ángulos τ grandes (62.82-64.01 para **36** y 62.76-67.53° para **37**), el valor de J_1 (-5.8 cm⁻¹ para **36** y -2.4 cm⁻¹ para **37**) coincide con lo esperado. Para el compuesto **38**, los valores de θ (94.19 y 95.05°) son significativamente inferiores a los observados en **36** y **37**, y el ángulo τ sigue siendo alto (valor medio de 57.40°), lo que justifica la naturaleza de la interacción de canje ferromagnética observada.

Además en **38**, la magnitud de dicha interacción es considerable ($J_1 = +15.6$ cm⁻¹) por lo que además de los valores de τ y θ pueden existir otros factores que afecten a dicha interacción. Por ejemplo, se ha visto que la coordinación en disposición *syn-syn* de grupos carboxilato con ligandos puente alcoxo-, hidroxio- o aquo, dan lugar a fenómenos de

contra-complementariedad orbital, que conducen a interacciones antiferromagnéticas débiles o ferromagnéticas.¹⁴ En **38**, la presencia de caminos de interacción a través de los puentes benzoato en disposición *syn-syn* puede inducir fenómenos de contra-complementariedad orbital similares, contribuyendo también a la naturaleza ferromagnética de J_1 .

4.4.4 Cálculos computacionales de los compuestos **36**, **37** y **38**

Con objeto de confirmar los valores de J_1 y J_a experimentales, calcular los posibles restantes valores de J para estos compuestos y para demostrar que la interacción ferromagnética en las unidades $\text{Ni}(\mu\text{-O})_2\text{Ni}$ es factible, así como su dependencia con los ángulos θ y τ , se han llevado a cabo cálculos DFT sobre las estructuras de dichos compuestos y modelos construidos para dicho fin.

El esquema de las interacciones y los valores de J calculados para cada compuesto se da en la figura 4.12.

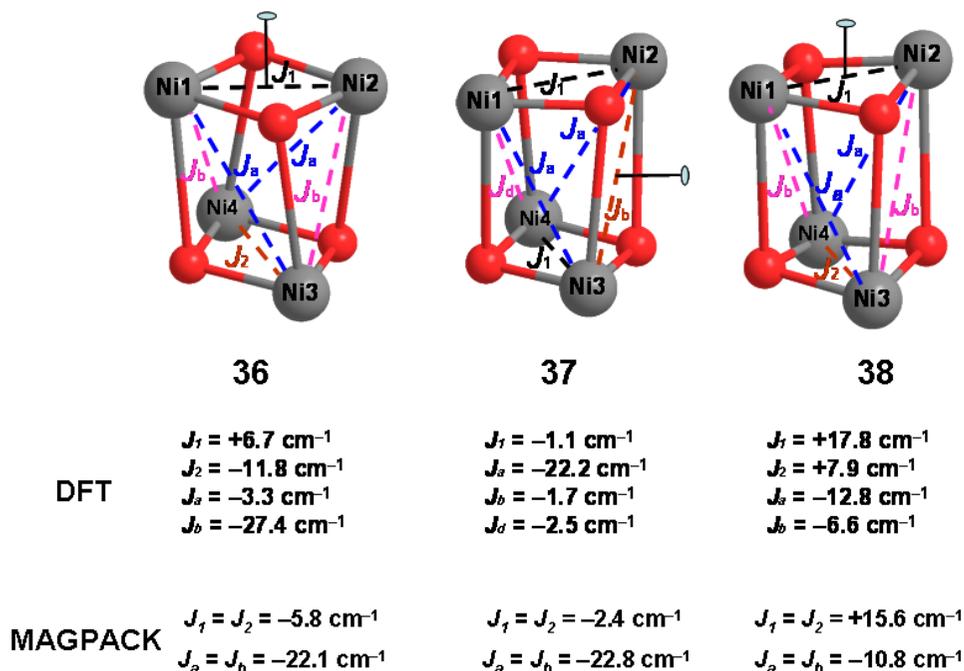


Figura 4.12: Esquema de las interacciones de canje y de los valores de J calculados por DFT para los compuestos **36**, **37** y **38**

Los valores de las constantes de acoplamiento determinadas por cálculos DFT, y más concretamente sus valores medios, concuerdan, tanto en signo como en magnitud, con los obtenidos al ajustar los datos magnéticos experimentales.

Para **36**, las constantes J_1 y J_2 ($+6.7 \text{ cm}^{-1}$ y -11.8 cm^{-1}) calculadas teóricamente son de naturaleza y magnitud diferente. En este compuesto, los valores de τ para los dos unidades $\text{Ni}(\mu\text{-O})_2\text{Ni}$, (valores medios de 63.47° y 63.16°) son prácticamente idénticos y los valores de θ son 99.60° y 100.72° . Parece ser que esta pequeña diferencia en θ , puede ser la responsable de los diferentes valores de J_1 y J_2 .

En **37**, los valores medios de θ para las unidades asimétricas $\text{Ni}(\mu\text{-O})_2\text{Ni}$ son 100.40° y 99.18° , mientras que el valor medio de τ es 64.9° . Estos valores hacen prever una interacción de canje débilmente antiferromagnética, como efectivamente se calcula ($J_1 = -1.1 \text{ cm}^{-1}$).

Para **38**, igual que en **36**, los ángulos $\theta/\tau_{\text{medio}}$ para las dos unidades $\text{Ni}(\mu\text{-O})_2\text{Ni}$ son diferentes, con valores de $94.19^\circ/57.56^\circ$, y $95.05^\circ/57.25^\circ$, respectivamente. Por lo tanto, $J_1 = +17.8 \text{ cm}^{-1}$ correspondería a los primeros valores de ángulos y $J_2 = +7.9 \text{ cm}^{-1}$ con los segundos.

Para establecer una correlación magneto-estructural cuantitativa en este tipo de compuestos, se han llevado a cabo cálculos DFT adicionales sobre un modelo simple que consiste en el compuesto, $[(\text{NH}_3)_4\text{Ni}(\mu\text{-OR})_2\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, que se muestra en la figura 4.13.

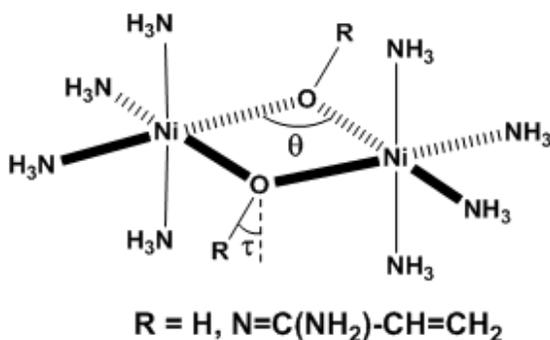


Figura 4.13: Compuesto modelo $[(\text{NH}_3)_4\text{Ni}(\mu\text{-OR})_2\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ para el cálculo de J vs θ y τ dentro del esqueleto Ni_4^{2+}

Se ha calculado el valor de J para dos modelos $\text{Ni}(\mu\text{-O})_2\text{Ni}$ planos (figura 4.12, $R = \text{H}$, modelo OH y $R = \text{N}=\text{C}(\text{NH}_2)\text{CH}=\text{CH}_2$, modelo oxima). A partir de estos modelos se han fijado dos valores de τ (30° y 60°) y se ha hecho variar el ángulo θ entre 80° y 105° para ver como cambia J en función de estos ángulos y en función del tipo de puente. Los resultados se han representado en la figura 4.14.

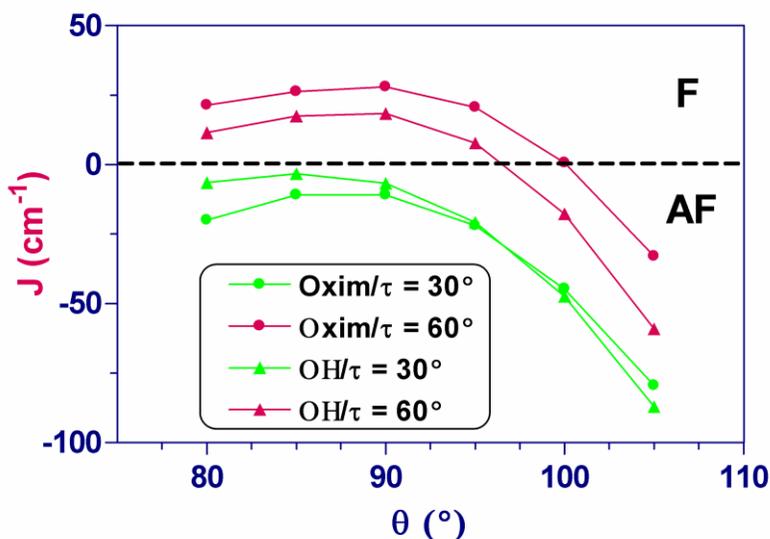


Figura 4.14: Dependencia de los valores de J vs ángulos θ y τ para el compuesto modelo $[(\text{NH}_3)_4\text{Ni}(\mu\text{-OR})_2\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ($R = \text{H}$ para OH y $R = \text{N}=\text{C}(\text{NH}_2)\text{CH}=\text{CH}_2$ para oxima)

A partir de estos resultados se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Para valores de θ y τ idénticos, los valores de la interacción de canje a través de los puentes oximato son, en general, superiores a los calculados para el modelo OH.
- Para un mismo tipo de puente y un mismo ángulo θ , un aumento en el valor de τ favorece el carácter ferromagnético de J . Así, para $\tau = 30^\circ$, la interacción es siempre de carácter antiferromagnética, y ésta aumenta a medida que lo hace θ . Para $\tau = 60^\circ$, la naturaleza de J cambia de ferromagnética a antiferromagnética para valores de θ menores 96.5° (para el modelo OH) y 100° (para el modelo oxima).
- Independientemente del modelo (tipo de puente) considerado, la interacción de canje ferromagnética más fuerte se obtendrá para ángulos de θ cercanos a 90° y de τ cercanos a 60° .

- Para cualquiera de los dos modelos y τ constante, cuando $\theta \leq 90^\circ$, la magnitud de J no varía significativamente al variar θ . Sin embargo, para $\theta \geq 90^\circ$, al aumentar ligeramente θ , la contribución antiferromagnética de J aumenta considerablemente, tanto más cuanto mayor es θ . Este hecho podría justificar la diferente naturaleza de la interacción J_1 y J_2 en el compuesto **36**, donde τ era prácticamente igual y existían pequeñas diferencias de θ .

Hay que señalar que también se ha calculado el valor de J_1 para el compuesto $[\text{Ni}_4(\text{O}_2\text{CMe})_4\{(\text{py})_2\text{C}(\text{Ph})\text{NO}\}_4(\text{MeOH})_2] \cdot 2\text{MeOH}$,^{6c} el cual exhibe un antiferromagnetismo inesperado entre los átomos de Ni^{II} dentro de los anillos cuadrados $\text{Ni}(\mu\text{-O})_2\text{Ni}$, si se tiene en cuenta que los valores de θ se encuentran en el intervalo $93.5\text{-}94.8^\circ$ y los de τ en el intervalo $49.7\text{-}65.1^\circ$. El valor calculado, $J_1 = -5.6 \text{ cm}^{-1}$ concuerda con el valor experimental ($J_1 = -2.7 \text{ cm}^{-1}$), lo que muestra la fiabilidad de los cálculos DFT para este tipo de compuestos tetranucleares de níquel(II).

Otro factor que puede influenciar de manera notable la naturaleza y magnitud de la interacción de canje en estos compuestos es el ángulo diedro existente entre los planos O-Ni-O para cada uno de los anillos $\text{Ni}(\mu\text{-O})_2\text{Ni}$ (denominado de ahora en adelante, ángulo de plegamiento β , figura 4.15).

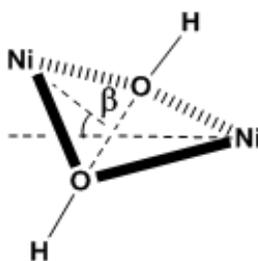


Figura 4.15: Esquema del ángulo diedro β dentro del esqueleto Ni_4^{2+}

Para conocer dicha influencia, se han realizado una serie de cálculos sobre el modelo OH considerando tres valores de β diferentes (0 , 10 y 20°) y dos valores de θ (95 y 100°) manteniendo τ constante ($\tau = 60^\circ$) y viendo como varía J_1 en función de dichos ángulos. Esta variación se recoge en la tabla 4.6.

β (°)	J (cm ⁻¹) con $\theta = 95^\circ$	J (cm ⁻¹) con $\theta = 100^\circ$
0	+7.8	-17.7
10	-14.4	-42.4
20	-23.5	-53.9

Tabla 4.6: Valores de J calculados vs ángulos β para dos valores diferentes de θ y para $\tau = 60^\circ$

Estos resultados muestran como para θ y τ constantes, la contribución antiferromagnética aumenta al aumentar β , y que dicho aumento es tanto más significativo cuanto mayor es θ .

El alto valor del ángulo $\beta = 29.1^\circ$ que presenta el compuesto $[\text{Ni}_4(\text{O}_2\text{CMe})_4\{(\text{py})_2\text{C}(\text{Ph})\text{NO}\}_4(\text{MeOH})_2] \cdot 2\text{MeOH}$,^{6c} podría explicar por qué dicho compuesto exhibe una interacción antiferromagnética en vez del ferromagnetismo esperado para valores de θ y τ alrededor de 94° y 50° , respectivamente. El compuesto **38** presenta valores de θ y τ similares, pero el valor de β observado es 15.9° , mucho menor, por lo que la interacción ferromagnética es dominante.

Por otro lado, los dos grupos benzoato en **38** han sido sustituidos por cuatro moléculas de agua, con objeto de determinar la influencia de dichos grupos sobre las propiedades magnéticas. Al llevar a cabo dicha sustitución, los valores de J_1 y J_2 decrecen significativamente (J_1 (benzoato) = $+17.8 \text{ cm}^{-1}$, J_1 (agua) = $+11.8 \text{ cm}^{-1}$, J_2 (benzoato) = $+7.9 \text{ cm}^{-1}$ y J_2 (agua) = $+5.7 \text{ cm}^{-1}$). Esta disminución viene a confirmar que el puente benzoato en disposición *syn-syn* favorece una interacción ferromagnética debido a un efecto de contra-complementariedad, si bien dicha influencia es notablemente inferior a la que tienen los ángulos θ , τ y β .

Por último se ha realizado un estudio a partir de los datos experimentales para determinar la interacción magnética a través de la vía Ni-N-O(Ni)-Ni, que definen los lados de los anillos hexagonales del esqueleto Ni_4^{2+} . Para ello se define el ángulo α como el ángulo de torsión existente en la secuencia Ni-N-O-Ni (ver figura 4.16a). Hay una clara y esperada correlación con la interacción entre los orbitales magnéticos de los iones Ni^{II} a través de la vía σ (ver figura 4.16b): cuanto mayor es el ángulo de torsión Ni-N-O-Ni, menor es la contribución antiferromagnética.

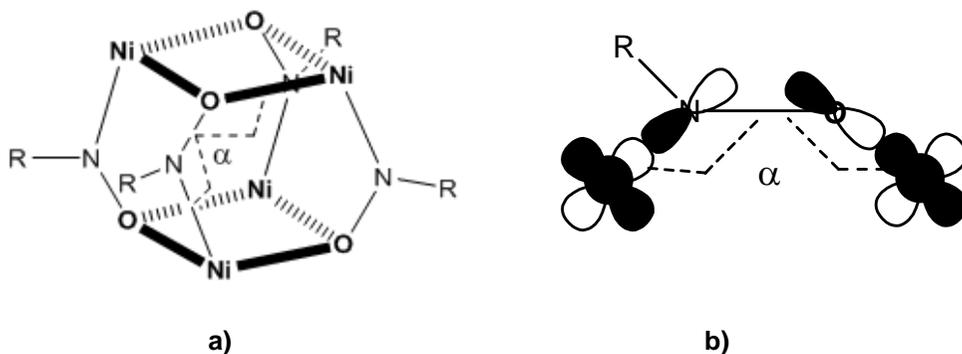


Figura 4.16: a) Esquema del ángulo α ; b) Representación de los orbitales magnéticos dx^2-y^2 y dz^2 de los iones Ni^{II} y de los orbitales p de los grupos oximato involucrados en la vía σ .

Por tanto, para **36**, $J_b = -27.4 \text{ cm}^{-1}$ corresponde a la interacción de canje a través de los anillos hexagonales más regulares con un valor medio de α de 38.95° , mientras que $J_a = -3.3 \text{ cm}^{-1}$ corresponde con una interacción de canje magnética definida por los lados de los anillos hexagonales menos regulares con un valor medio de α de 71.07° . En **37**, $J_a = -22.2 \text{ cm}^{-1}$ se adjudica a las vías de canje magnético con un valor medio de α de 34.94 y 41.40° , mientras que $J_b = -1.7 \text{ cm}^{-1}$ y $J_d = -2.5 \text{ cm}^{-1}$ corresponden a valores de α de 72.36 y 68.41° , respectivamente. Finalmente, para **38**, $J_a = -12.8 \text{ cm}^{-1}$ y $J_b = -6.6 \text{ cm}^{-1}$ se asignan a las vías de canje con valores medios de α de 41.63 y 68.66° , respectivamente.

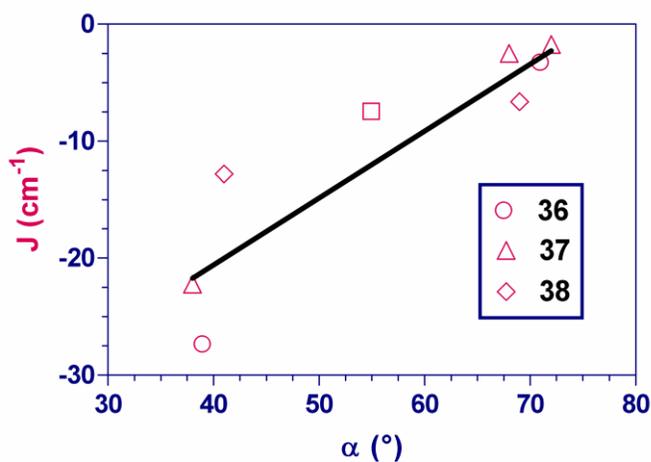


Figura 4.17: Constantes de acoplamiento calculadas para **36-38** y para $[Ni_4(O_2CMe)_4\{(py)_2C(Ph)NO\}_4(MeOH)_2] \cdot 2MeOH^{6c}$ (como \square en el gráfico). La línea sólida representa la relación lineal teórica entre los valores de J calculados y valores de α .

Con estos valores y el calculado para el ya mencionado compuesto $[\text{Ni}_4(\text{O}_2\text{CMe})_4\{(\text{py})_2\text{C}(\text{Ph})\text{NO}\}_4(\text{MeOH})_2] \cdot 2\text{MeOH}$,^{6c} $J_a = -7.5 \text{ cm}^{-1}$ (los cuatro anillos hexagonales tienen casi las mismas parejas de ángulos α con un valor medio de 55°) se puede obtener una relación casi lineal entre J y α . El punto de cambio de antiferro- a ferromagnetismo se predice para un valor de $\alpha \sim 75^\circ$, mientras que la interacción antiferromagnética más fuerte se espera para $\alpha = 0^\circ$ con $J = -43 \text{ cm}^{-1}$ (figura 4.17).

4.4.5 Complejos $[\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{pmox})_6](\text{ClO}_4) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (39), $[\text{Ni}_2\text{Fe}(\text{pmox})_6](\text{ClO}_4) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (40) y $[\text{Ni}_2\text{Tb}(\text{pmox})_6](\text{NO}_3) \cdot 11\text{CH}_3\text{OH}$ (41)

Otro de los objetivos de este capítulo es obtener complejos heterometálicos con grupos oximato puente, que presenten interesantes propiedades magnéticas. Para ello, vamos a utilizar la estrategia “complejo como ligando”. Cuando el ligando *Hp_mox* se desprotona en medio básico y se hace reaccionar con una sal de Ni^{II} , se debe formar el complejo $[\text{Ni}(\text{pmox})_3]^-$, en el que tres ligandos desprotonados se coordinan al ión Ni^{II} a través de uno de los átomos de nitrógeno del anillo de pirimidina y del átomo de nitrógeno del grupo oximato. Este monoanión debe ser muy estable termodinámicamente y poseer los oxígenos de los grupos oximato en disposición facial. Por tanto, se podría utilizar como “ligando” para coordinarse a otros iones o complejos metálicos a través de los átomos de oxígeno de los grupos oximato. En concreto, vamos a utilizar el complejo $[\text{Ni}(\text{pmox})_3]^-$ como ligando frente a los iones Mn^{II} y Fe^{II} o bien, a iones Ln^{III} que poseen un alto espín, una alta anisotropía magnética y un marcado carácter oxofílico.

La reacción de una disolución del anión $[\text{Ni}(\text{pmox})_3]^-$ (preparado “*in situ*” a partir de $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *Hp_mox* y trietilamina) con sales de Mn^{II} , Fe^{II} y Tb^{III} dio lugar a los compuestos **39-41**, respectivamente. Durante el transcurso de la reacción el Mn^{II} se oxida a Mn^{III} y el Fe^{II} a Fe^{III} .

4.4.5.1 Estructura cristalina de los compuestos **39** y **40**

La estructura de los compuestos **39** y **40**, que son isoestructurales, se muestra en la figura 4.18, en la que se han omitido los aniones presentes y las moléculas de agua por claridad. En la tabla 4.7 se muestran los parámetros cristalinos de dichos compuestos.

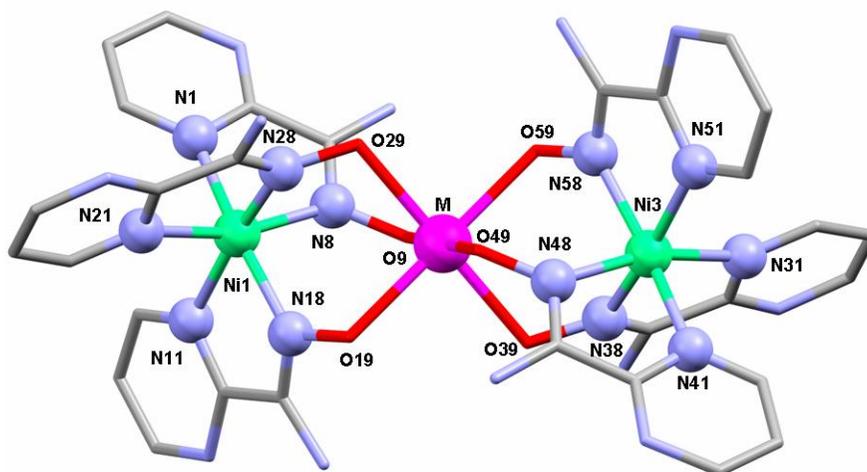


Figura 4.18: Estructura de los compuestos **39** y **40** (C en gris, N en azul, O en rojo, Ni en verde, M en morado)

	(39)	(40)
Formula	C ₃₀ H ₃₀ N ₂₄ O ₁₉ ClNi ₂ Mn	C ₃₀ H ₃₀ N ₂₄ O ₁₉ ClNi ₂ Fe
M _r (g/mol ⁻¹)	1240	1240
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P21/c	P21/c
a [Å]	12.610	12.550
b [Å]	17.393	17.445
c [Å]	22.934	23.095
β [°]	105.21	105.21
V [Å ³]	4853	4879
Z	4	4
ρ _{calcd} [g/cm ³]	1.696	1.687
μ (mm ⁻¹)	4.368	4.624
R1a [I>2σ (I)]	0.053	0.053
wR2b [I>2σ (I)]	0.129	0.129

Tabla 4.7: Parámetros cristalinos de los compuestos **39** y **40**

La estructura de **[Ni₂Mn(pmox)₆](ClO₄)·9H₂O** consiste en entidades trinucleares catiónicas, un ión perclorato y nueve moléculas de agua. La entidad trinuclear está formada por dos unidades **[Ni(pmox)₃]⁺** que actúan como ligandos tridentados coordinándose al ión Mn^{III} colocado en posición central a través de los átomos de oxígeno,

en disposición *fac*, de los grupos oximato. Los iones Ni^{II} presentan un entorno de coordinación octaédrico distorsionado (NiN₆) formado por la unión de tres átomos de nitrógeno de los anillos de pirimidina y tres átomos de nitrógeno de los grupos oxima pertenecientes a los ligandos *pmox*. Los iones Ni1 y Ni3 tienen quiralidades opuestas Δ y Λ . La disposición facial que adquieren los átomos de nitrógeno de los grupos oximato al coordinarse a los iones Ni^{II} es necesaria para la posterior coordinación de los átomos de oxígeno al ión central Mn^{III}. Las distancias Ni-N_{pm} oscilan en el intervalo 2.126-2.133 Å para Ni1 y 2.095-2.133 Å para Ni3 mientras que las distancias Ni-N_{ox} oscilan en el intervalo 2.021-2.043 Å para Ni1 y 2.027-2.036 Å para Ni3. Estas distancias son similares a las encontradas en compuestos análogos con el ligando piridina-2-aldoximato.^{6f}

El átomo de Mn^{III} también presenta un entorno de coordinación octaédrico distorsionado formado por seis átomos de oxígeno de los grupos oximato puente de los ligandos *pmox* con unas distancias en el intervalo 1.952-2.193 Å. De acuerdo con lo esperado para un ión d⁴ sujeto a distorsión Jahn-Teller, la esfera de coordinación se encuentra distorsionada por alargamiento a lo largo del eje O49-Mn-O9, con distancias Mn-O49 y Mn-O9 de 2.193 y 2.167 Å, mientras que las distancias en el plano ecuatorial se encuentran en el intervalo 1.952-1.973 Å. La distancia Ni-Ni es de 7.205 Å y las distancias Ni1-Mn y Ni3-Mn son 3.603 Å y 3.607 Å, respectivamente. Los ángulos de mordedura de los ligandos *pmox* oscilan en el intervalo 77.35-77.61° para Ni1 y 77.37-78.50° para Ni2, mientras que los ángulos *trans* se encuentran en el intervalo 159.33-163.85° para Ni1 y 160.06-164.58 para Ni2. Los átomos de Ni^{II} y el átomo de Mn^{III} se encuentran alineados formando un ángulo de 175.5°. Los ángulos de torsión Ni-N-O-Mn se encuentran en el intervalo 41.97-45.87° para Ni1 y 39.19-49.43° para el Ni3. En la tabla 4.8 se muestran las distancias y ángulos de enlace más relevantes del compuesto **39**. Aunque la estructura es similar a la del compuesto análogo con el ligando piridin-2-aldoxima,^{6f} éste no presenta distorsión Jahn-Teller, mientras que **39** sí.

En el cristal, las unidades trinucleares a través de los átomos de nitrógeno de los grupos amino y los átomos de nitrógeno de los anillos de pirimidina, las moléculas de agua de cristalización y el ión perclorato, forman una extensa red 3D de enlaces de hidrógeno (figura 4.19) con distancias dador-aceptor en el rango 2.658-2.957 Å.

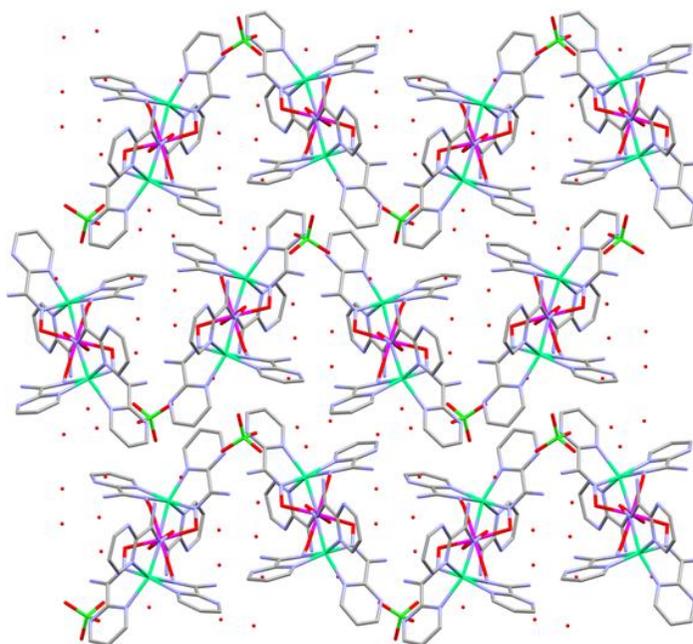


Figura 4.19: Perspectiva del sistema 3D del compuesto **39**. Los enlaces de hidrógeno se han omitido por claridad

Distancias de enlace más significativas (Å)							
Ni1-N1	2.130	Ni1-N8	2.021	Ni3-N38	2.095	Ni3-N31	2.034
Ni1-N11	2.133	Ni1-N18	2.038	Ni3-N48	2.133	Ni3-N41	2.027
Ni1-N21	2.126	Ni1-N28	2.043	Ni3-N58	2.127	Ni3-N51	2.036
Mn-O9	2.167	Mn-O39	1.966	Ni1-Mn	3.603	Ni1-Ni3	7.205
Mn-O19	1.952	Mn-O49	2.193	Ni3-Mn	3.607		
Mn-O29	1.973	Mn-O99	1.955				
Ángulos de enlace más significativos (°)							
N1-Ni1-N8	77.44	N58-Ni3-N51	77.49				
N21-Ni1-N28	77.51	N48-Ni3-N41	77.37				
N11-Ni1-N18	77.35	N38-Ni3-N31	78.50				
N1-Ni1-N18	161.90	N58-Ni3-N41	160.06				
N21-Ni1-N8	163.85	N48-Ni3-N31	164.58				
N11-Ni1-N28	159.33	N38-Ni3-N41	162.88				
Ni1-Mn-Ni3	175.48	O49-Mn-O9	176.10				
O19-Mn-O59	178.43	O29-Mn-O39	178.03				

Tabla 4.8: Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace más relevantes para **39**

La estructura del compuesto $[\text{Ni}_2\text{Fe}(\text{pmox})_6](\text{ClO}_4)\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ es isoestructural a la anterior y por tanto, todas las consideraciones cristalográficas descritas para **39** son también aplicables a este caso. En la tabla 4.9 se muestran las distancias y ángulos más significativos del compuesto **40**. Como era de esperar, para el Fe^{III} , que no está sujeto a distorsión Jahn-Teller, todas las distancias Fe-O son muy parecidas (se encuentran en el intervalo 2.009-2.060 Å) y la esfera de coordinación FeO_6 está muy poco distorsionada. Los ángulos de torsión Ni-N-O-Fe se encuentran en el rango 38.34-47.24° para el Ni1 y 41-46-43.88° para el Ni3. La estructura de **40** es similar a la del compuesto análogo con el ligando piridin-2-aldoxima,^{6b} pero en este caso el complejo es centrosimétrico, con el centro de simetría localizado sobre el Fe^{III} , mientras que **40** no lo es.

Distancias de enlace más significativas (Å)							
Ni1-N1	2.130	Ni1-N8	2.016	Ni3-N38	2.099	Ni3-N31	2.031
Ni1-N11	2.139	Ni1-N18	2.027	Ni3-N48	2.127	Ni3-N41	2.014
Ni1-N21	2.120	Ni1-N28	2.035	Ni3-N58	2.129	Ni3-N51	2.028
Fe-O9	2.050	Fe-O39	2.024	Ni1-Fe	3.613	Ni1-Ni3	7.212
Fe-O19	2.009	Fe-O49	2.060	Ni3-Fe	3.604		
Fe-O29	2.022	Fe-O59	2.022				
Ángulos de enlace más significativos (°)							
N1-Ni1-N8	77.31	N58-Ni3-N51	77.38				
N21-Ni1-N28	77.66	N48-Ni3-N41	77.81				
N11-Ni1-N18	77.55	N38-Ni3-N31	78.19				
N1-Ni1-N18	161.35	N58-Ni3-N41	162.00				
N21-Ni1-N8	162.43	N48-Ni3-N31	164.24				
N11-Ni1-N28	161.28	N38-Ni3-N51	160.99				
Ni1-Fe-Ni3	175.39	O49-Fe-O19	176.80				
O19-Fe-O59	178.10	O29-Fe-O39	177.47				

Tabla 4.9: Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace más relevantes para **40**

4.4.5.2 Estructura cristalina del compuesto 41

La unidad asimétrica y la estructura del compuesto $[\text{Ni}_2\text{Tb}(\text{pmox})_6](\text{NO}_3)\cdot 11\text{CH}_3\text{OH}$ se muestra en la figura 4.20. Los parámetros cristalinos así como las distancias y ángulos de enlace más relevantes se muestran en la tabla 4.10.

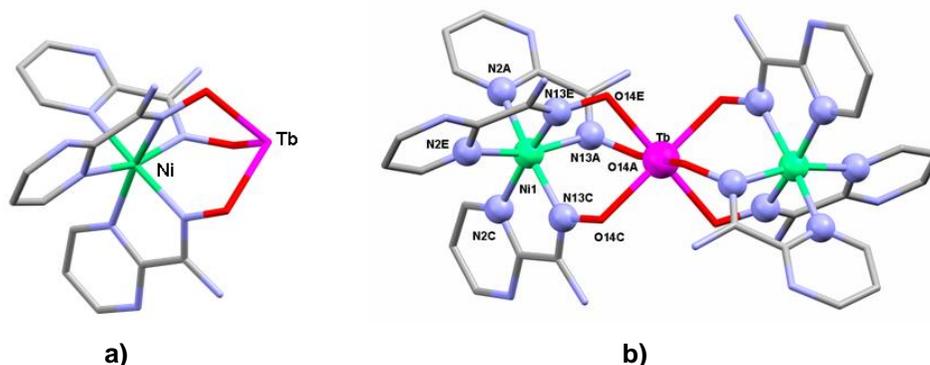


Figura 4.20: a) Unidad asimétrica del compuesto **41**; b) Estructura cristalina de **41** (C en gris, N en azul, O en rojo, Ni en verde y Tb en morado)

[Ni₂Tb(pmox)₆](NO₃)·11CH₃OH	
Formula	C ₄₁ H ₇₄ N ₂₅ O ₂₀ Ni ₂ Tb
M _r (g/mol ⁻¹)	1514
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c
a [Å]	28.254
b [Å]	19.053
c [Å]	24.653
β [°]	147.17
V [Å ³]	7196
Z	4
ρ _{calcd} [g/cm ³]	1.397
μ (mm ⁻¹)	1.568
R1a [<i>I</i> >2σ (<i>I</i>)]	0.031 ^a
wR2b [<i>I</i> >2σ (<i>I</i>)]	0.108

^a Datos obtenidos con SQUEEZE

a)

Distancias de enlace más significativas (Å)			
Ni-N2A	2.118	Ni-N13A	2.049
Ni-N2C	2.112	Ni-N13C	2.054
Ni-N2E	2.110	Ni-N13E	2.045
Tb-O14A	2.293	Ni-Tb	3.689
Tb-O14C	2.276	Ni-Ni	7.378
Tb-O14E	2.295		
Ángulos de enlace más significativos (°)			
N2A-Ni-N13A	77.46		
N2C-Ni-N13C	77.42		
N2E-Ni-N13E	77.49		
N2A-Ni-N13C	165.02		
N2E-Ni-N13A	167.24		
N2C-Ni-N13E	165.90		
Ni-Tb-Ni	180		

b)

Tabla 4.10: a) Parámetros cristalinos de **41**; b) Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace de **41**

La estructura es similar a las anteriores, si bien cristaliza en un grupo espacial diferente. Consiste en unidades trinucleares catiónicas junto con un ión nitrato y once moléculas de metanol. En este caso el ión Tb^{III} se encuentra en un centro de inversión y por tanto, los iones Ni-Tb-Ni están perfectamente alineados. Esto hace que los iones Ni^{II} presenten, necesariamente, quiralidad opuesta (Λ o Δ), y que el complejo en su conjunto sea aquiral.

Los iones Tb^{III} presentan coordinación octaédrica (TbO_6), que no es muy común para este tipo de iones, pero que se ha presentado ya en otros casos descritos en bibliografía.¹⁵

4.4.5.3 Propiedades magnéticas del compuesto 39

Las propiedades de este compuesto en la forma χ_M vs T y $\chi_M T$ vs T (siendo χ_M la susceptibilidad por unidad Ni_2Mn) se muestran en la figura 4.21.

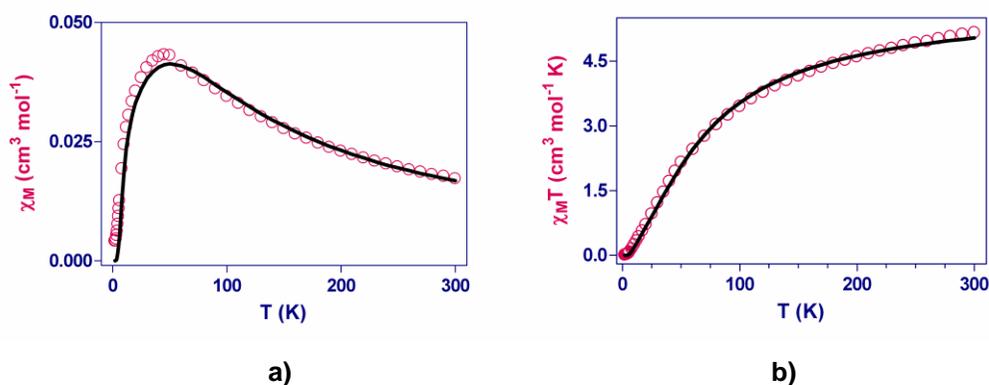


Figura 4.21: a) Dependencia de χ_M vs T para 39; b) Dependencia de $\chi_M T$ vs T para 39

El valor de $\chi_M T$ a temperatura ambiente ($5.16 cm^3 K mol^{-1}$) concuerda con el esperado para dos iones Ni^{II} y un ión Mn^{III} aislados magnéticamente con $g = 2.1$ ($5.5 cm^3 K mol^{-1}$). A medida que disminuye la temperatura, $\chi_M T$ también lo hace hasta alcanzar un valor de $0.008 cm^3 K mol^{-1}$, lo cual pone de manifiesto la existencia de una interacción antiferromagnética entre los iones Ni^{II} y el ión Mn^{III} . La presencia de un máximo en la curva de χ_M vs T a 45 K, confirma la interacción antiferromagnética entre Ni^{II} y Mn^{III} .

Los datos se han ajustado de acuerdo a una expresión derivada del siguiente Hamiltoniano:

$$H = -J(S_{Mn}S_{Ni1} + S_{Mn}S_{Ni2})$$

donde no se ha tenido en cuenta la posible interacción entre los átomos de Ni^{II} . Del mejor ajuste por mínimos cuadrados utilizando el programa MAGPACK¹² se obtienen los siguientes valores:

	J (cm ⁻¹)	g
(39)	-19.3	2.17

Tabla 4.12: Datos magnéticos del compuesto **39**

Mediante cálculos DFT se ha determinado el valor de la constante de acoplamiento $J = -20.4 \text{ cm}^{-1}$, que está en muy buen acuerdo con el valor experimental, siendo la constante de acoplamiento entre los iones Ni^{II} prácticamente cero. La densidad de espín para este compuesto (figura 4.22 y tabla 4.14) pone de manifiesto que la interacción de canje magnético tiene lugar a través de las vías σ que involucran a los orbitales p de los átomos de nitrógeno y oxígeno de los grupos oximato y los orbitales e_g de los iones Mn^{III} y Ni^{II} .

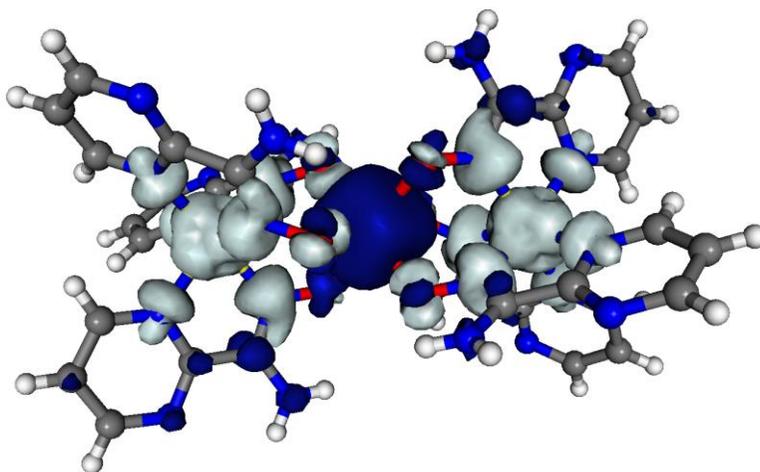


Figura 4.22: Distribución de la densidad de espín para el compuesto **39**

La interacción antiferromagnética que se observa en el compuesto **39** está de acuerdo con la encontrada para el complejo $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ni}^{\text{II}}$ en el que los iones metálicos se encuentran unidos por el ligando puente piridina-2-aldoximato, que actúa con el mismo modo de coordinación que el ligando *p*mox en **39**. Sin embargo, la interacción es mucho mayor que en el complejo análogo, a pesar de que presentan casi idénticas distancias $\text{Ni}\cdots\text{Mn}$ y ángulos Ni-N-O-Mn . Este hecho puede ser debido a: (i) la presencia de un grupo amino en el ligando oximato que deslocaliza su densidad electrónica hacia el grupo oximato puente, y (ii) las distancias Mn-O en el plano ecuatorial del ligando Mn^{III} de alto espín con distorsión Jahn-Teller por alargamiento (el electrón desapareado en los

orbitales e_g se encuentra en el dx^2-y^2 que tiene sus lóbulos dirigidos hacia los átomos de oxígeno de los grupos oximato en el plano ecuatorial) son de alrededor de 1.96 Å, 0.07 Å más cortas que las observadas en el complejo análogo de piridina-2-aldoxima.

Para confirmar esta hipótesis se están llevando a cabo, actualmente, cálculos DFT sobre sistemas modelo con ligandos oximato puente, en los que, se va a jugar con la presencia o ausencia de grupo amino, de la distorsión en el ión central Mn^{III} , y con la variación del ángulo de torsión Ni-N-O-Mn.

4.4.5.4 Propiedades magnéticas del compuesto 40

Las propiedades magnéticas para este compuesto en la forma χ_M vs T y $\chi_M T$ vs T (siendo χ_M la susceptibilidad magnética por unidad Ni_2Fe) se muestran en la figura 4.23.

El valor de $\chi_M T$ a temperatura ambiente de $5.33 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ es ligeramente inferior al esperado para dos iones Ni^{II} y un ión Fe^{III} aislados magnéticamente con $g = 2$ ($6.375 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$). A medida que disminuye la temperatura, $\chi_M T$ disminuye hasta alcanzar una meseta a 10 K con un valor de $0.41 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Este comportamiento está de acuerdo con la existencia de una interacción antiferromagnética entre los iones Ni^{II} y Fe^{III} a través del grupo oximato puente, conduciendo a un estado fundamental $S = \frac{1}{2}$. Como es de esperar, la curva χ_M vs T muestra un máximo a 60 K.

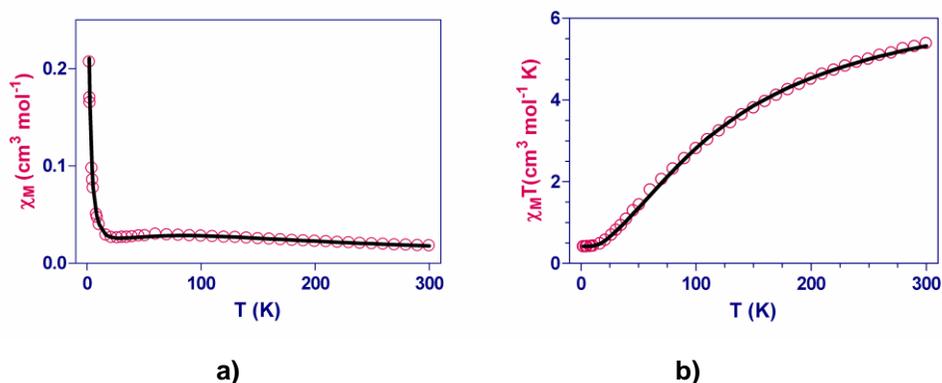


Figura 4.23: a) Dependencia de χ_M vs T para 40; b) Dependencia de $\chi_M T$ vs T para 40

Esto se confirma con el valor de la magnetización a un campo máximo aplicado de 5 T ($0.99 \text{ N}\beta$) que es el esperado para dicho estado fundamental (figura 4.24).

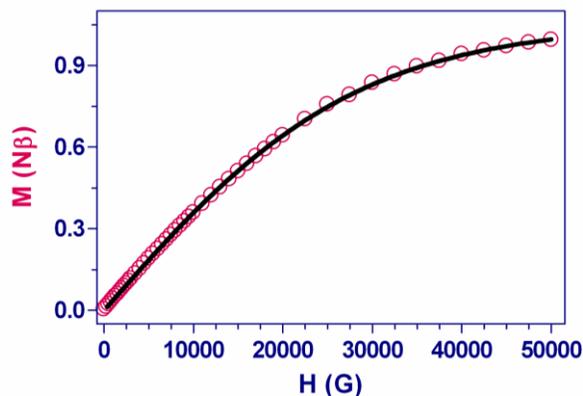


Figura 4.24: Dependencia de M vs H para **40**

Los datos de susceptibilidad magnética se han ajustado de acuerdo a una ecuación derivada del siguiente Hamiltoniano:

$$H = -J(S_{Fe}S_{Ni1} + S_{Fe}S_{Ni2})$$

donde no se ha tenido en cuenta la posible interacción entre los átomos de Ni^{II}. Del mejor ajuste por mínimos cuadrados utilizando el programa MAGPACK¹² se obtienen los siguientes valores:

	J (cm ⁻¹)	g
(40)	-30.1	2.11

Tabla 4.13: Datos magnéticos del compuesto **40**

La constante de acoplamiento magnética calculada mediante cálculos DFT es $J = -34.0$ cm⁻¹ la cual es muy cercana al valor obtenido experimentalmente, siendo también en este caso la constante de acoplamiento entre los iones Ni^{II} prácticamente nula. La distribución de la densidad de espín (figura 4.25 y tabla 4.14) indica una mayor deslocalización sobre los átomos de oxígeno del puente oximato que con respecto a **39**, de ahí que en este caso la interacción de canje sea mayor.

La constante de acoplamiento para **40** es menor que la observada en el complejo Ni^{II}Fe^{III}Ni^{II} con ligandos piridina-2-aldoximato ($J = -57$ cm⁻¹). Esta diferencia, ya que las

distancias Fe-O son casi iguales en ambos compuestos, puede ser fundamentalmente debida al hecho de que el valor medio del ángulo de torsión Ni-N-O-Fe en **40**, alrededor de 42° , es mayor que en el complejo análogo piridina-2-aldoximato (38.4°). Como ya vimos a partir de cálculos DFT para los complejos de tipo Ni₄ (**36-38**), a medida que aumenta el ángulo de torsión disminuye la constante de acoplamiento.

	Densidad de Espín	
	39	40
Ni	-1.6163	-1.6153
Mn, Fe	+3.8898	+4.1701
Ni	-1.6124	-1.6132
O	O _{ec} -0.0320 / O _{ax} +0.0013 ^a	+0.0852
N _{ox}	N _{ec} -0.0822 / N _{ax} -0.1094 ^a	-0.1089
N _{pm}	N _{ec} -0.0399 / N _{ax} -0.0368 ^a	-0.0357

^a se ha tenido en cuenta en efecto Jahn-Teller

Tabla 1.14: Densidades de espín (en e⁻) para los compuestos **39** y **40**

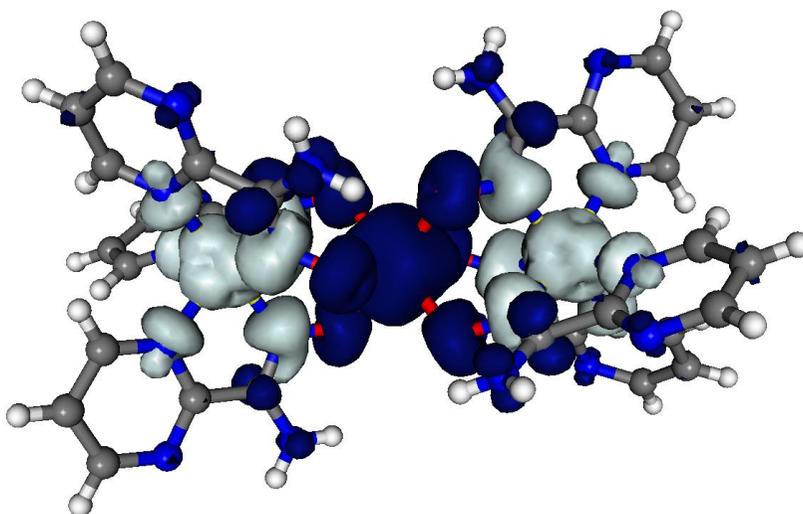


Figura 4.25: Distribución de la densidad de espín para el compuesto **40**

4.4.5.5 propiedades magnéticas del compuesto 41

Las propiedades magnéticas de este compuesto en la forma $\chi_M T$ vs T (siendo χ_M la susceptibilidad por unidad Ni_2Tb) se muestran en la figura 4.26.

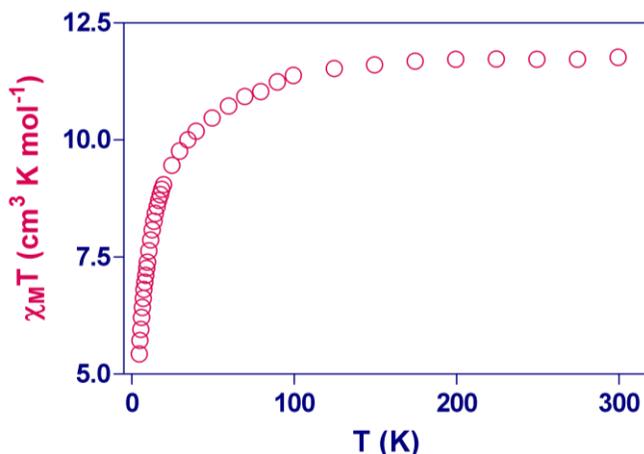


Figura 4.26: Dependencia de $\chi_M T$ vs T para el compuesto 41

A temperatura ambiente, el valor de $\chi_M T$ ($11.74 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) es ligeramente inferior al esperado para dos iones Ni^{II} ($S = 1$, $C = 1 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) y un ión Tb^{III} ($S = 3$, $L = 3$, 7F_6 $g = 3/2$; $C = 11.815 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) libres, ($13.82 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$).¹⁶ $\chi_M T$ disminuye continuamente al disminuir la temperatura, poco a poco hasta 100 K y después bruscamente hasta alcanzar el valor de $5.41 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ a 5 K.

Esta disminución puede deberse a un acoplamiento antiferromagnético entre los iones Ni^{II} y Tb^{III} y/o a la despoblación térmica de los subniveles stark del ión Tb^{III} , tal y como ocurría para el compuesto **9** (capítulo 1). Hay que señalar que todos los intentos para preparar el compuesto isoestructural $\text{Zn}^{\text{II}}\text{Tb}^{\text{III}}\text{Zn}^{\text{II}}$, que nos hubiese permitido conocer de forma inequívoca la naturaleza de la interacción $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Tb}^{\text{III}}$, han sido infructuosos. Por ello, se están realizando una serie de estudios encaminados hacia la preparación del compuesto $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Gd}^{\text{III}}\text{Ni}^{\text{II}}$, que nos permitiría, asimismo, conocer la naturaleza de la interacción $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Tb}^{\text{III}}$. Hay que señalar que las medidas ac han revelado que este compuesto no presenta relajación lenta de la magnetización y, por tanto, comportamiento de molécula imán.

4.5 CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

El uso de los ligandos carboxamidaoxima, *Hpmax* y *Hbipyox*, ha permitido la preparación de tres complejos tetranucleares de níquel(II) con un esqueleto cubano y puentes oximato, que son muy poco usuales.

En los compuestos tetranucleares, los ligandos *pmax* y *bipyox* presentan un modo de coordinación quelato puente que no es frecuente en ellos, $k^2N_1N_9:kO_{10}:kO_{10}$ y $k^3N_1N_8N_{15}:kO_{16}:kO_{16}$, respectivamente, que generan dos anillos casi plano cuadrados $Ni(\mu-O)_2Ni$ y cuatro anillos hexagonales $Ni(NO)_2Ni$ en la unidad Ni_4^{2+} . Esta unidad también se puede considerar como un cubo donde los iones Ni^{II} están unidos a través de grupos puente monoatómicos [O-oxima] y diatómicos [NO-oxima].

Los resultados magnéticos de **36**, **37** y **38** muestran claramente que las interacción de canje magnético en los anillos plano cuadrados $Ni(\mu-O)_2Ni$ puede ser antiferro- o ferromagnética dependiendo del ángulo Ni-O-Ni (θ) y del ángulo fuera del plano entre el grupo oximato con respecto al plano $Ni(\mu-O)_2Ni$ (τ). En cambio, la interacción que se transmite a través de la vía Ni-N-O(Ni)-Ni (que se corresponden con los lados de los anillos hexagonales) son antiferromagnéticas y dependen del ángulo de torsión Ni-N-O-Ni (α).

En **38**, la coordinación puente de tipo *syn-syn* del ligando benzoato a los iones Ni^{II} de un mismo anillo plano cuadrado $Ni(\mu-O)_2Ni$, da lugar a una disminución considerable de los ángulos θ (94.19 y 95.05°), los cuales son significativamente menores que los de los compuestos **36** y **37**. Además, este compuesto presenta ángulos τ grandes, lo que se traduce en un acoplamiento ferromagnético. Además la existencia de los puentes benzoato en disposición *syn-syn* puede contribuir también, (además de los ángulos θ y τ), a la interacción ferromagnética observada en **38** por el efecto de complementariedad orbital.

Los cálculos DFT han permitido establecer una correlación magneto-estructural entre los valores de J y los ángulos θ y τ para los compuestos modelos $[(NH_3)_4Ni(\mu-OR)_2Ni(NH_3)_4]^{2+}$ (R = H, modelo OH y R = N=C(NH₂)CH=CH₂, modelo oxima). Para ello, se ha variado el ángulo θ entre 80° y 105° para dos valores de τ (30° y 60°).

Esta correlación muestra, primero, que los valores de J para el modelo oxima son mayores que los obtenidos para el modelo OH. Segundo, para un valor de τ de 30° , y sin tener en cuenta el ángulo θ y el tipo de puente, todas las interacciones son antiferromagnéticas y la magnitud de la interacción es mayor conforme θ aumenta. Tercero, cuando τ crece la interacción antiferromagnética disminuye y llega a ser ferromagnética. El cambio de antiferro- a ferromagnetismo con $\tau = 60^\circ$ se produce para ángulos θ menores de 96.5° y 100° para los modelos OH y oxima, respectivamente. La interacción ferromagnética de mayor magnitud se predice para ángulos θ cercanos a 90° y τ cercanos a 60° . Para valores de θ mayores de 90° las curvas muestran una gran pendiente, por lo que los valores de J experimentales en esta región son muy sensibles a pequeños cambios en los valores de θ .

Otro factor que influye sobre la naturaleza y magnitud de la interacción de canje en estos compuestos es el ángulo diedro existente entre los planos O-Ni-O para cada uno de los anillos $\text{Ni}(\mu\text{-O})_2\text{Ni}$ (β). Cálculos DFT han demostrado que al aumentar β , la interacción antiferromagnética aumenta, y dicho aumento es tanto más significativo cuanto mayor es θ .

Para conocer la magnitud del efecto de contra-complementariedad producido por los grupos benzoato en disposición *syn-syn* del compuesto **38**, se han llevado a cabo cálculos DFT. Para ello, se han sustituido los grupos benzoato por moléculas de agua observándose una notable disminución en los valores de J_1 y J_2 (de $+17.8$ y $+7.9 \text{ cm}^{-1}$ hasta $+11.8$ y $+5.7 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente). Por lo tanto, el efecto de contra-complementariedad influye en el valor de J_1 y J_2 , aunque en menor extensión que los ángulos θ , τ y β .

Para las interacciones de canje magnético a través de las vías Ni-N-O(Ni)-Ni que definen los lados de los anillos hexagonales del esqueleto Ni_4^{2+} (J_a y J_b) se puede establecer una correlación casi lineal con los valores del ángulo de torsión Ni-N-O-Ni (α). De esta correlación se deduce que el cambio de antiferro- a ferro se produce para valores de α próximos a 75° , mientras que la interacción antiferromagnética más fuerte se espera para $\alpha = 0^\circ$ con $J = -43 \text{ cm}^{-1}$.

Para afianzar aún más estos resultados teóricos, y más en concreto, aquellos para las interacciones de canje magnéticas en los anillos cuadrados Ni(μ -O)₂Ni, se necesitan más ejemplos similares a **38**. Por ello, se están llevando a cabo síntesis en donde se está cambiando el benzoato por otros carboxilatos u otros ligandos puente bidentados, y la pirazina por otros ligandos N-dadores. Además se están utilizando ambos ligandos junto con Ni^{II} y azida con el objetivo de obtener clusters de mayor nuclearidad.

Por último indicar, que otros procedimientos de síntesis basados en técnicas hidrotermales y microondas podrían dar lugar a compuestos de níquel(II) de mayor nuclearidad con diferencias en el esqueleto. Esta vía de investigación está siendo explorada actualmente.

Por otro lado, cuando se hace reaccionar el ligando Hp_mox en medio básico con una sal metálica de Ni^{II}, se forma el compuesto mononuclear [Ni(pmox)₃]⁻. Cuando se ensambla este complejo con otros iones metálicos, este se coordina a los átomos de oxígeno libres del grupo oxima del ligando dando lugar a compuestos trinucleares bimetalicos. Los compuestos trinucleares están formados por iones Ni^{II} terminales y un ión metálico central como Fe^{III}, Mn^{III} y Tb^{III}. El ión Tb^{III} se ha escogido ya que los lantánidos son iones muy anisotrópicos y son muy buenos candidatos para formar complejos que puedan comportarse como moléculas imán.

Los compuestos **39** y **40** presentan un acoplamiento antiferromagnético moderado entre los iones Ni^{II} y Mn^{III} o Fe^{III} que se transmite a través del grupo oximato puente por el solapamiento de los orbitales magnéticos de los iones metálicos y de los orbitales *p* de los átomos de nitrógeno y oxígeno del grupo oximato. Los cálculos DFT llevados a cabo para estos compuestos concuerdan perfectamente con los datos experimentales.

Las propiedades magnéticas del compuesto **41** indican bien la existencia de un acoplamiento antiferromagnético entre los iones Ni^{II} y Tb^{III}, o bien, de un acoplamiento ferromagnético muy débil que resulta enmascarado por la despoblación de los subniveles Stark debido a la gran anisotropía magnética del Tb^{III}. Por ello, se están intentando cristalizar los compuestos con Dy^{III} y Gd^{III}, el primero por ser también un buen candidato para formar compuestos que tengan comportamiento de SMM y el segundo por ser isotrópico y ayudar a conocer el tipo de interacción que existe entre los centros metálicos.

4.6 BIBLIOGRAFÍA

¹ **a)** P. Chaudhuri, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 243, 143; **b)** C. J. Milios, T. C. Stamatatos, S. P. Perlepes, *Polyhedron.*, **2006**, 25, 134; **c)** C. J. Milios, S. Piligkos, E. K. Brechin, *Dalton Trans.* **2008**, 1809.

² **a)** T. C. Stamatatos, D. Foguet-Albiol, S-C. Lee, C. C. Stoumpos, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, W. Wernsdorfer, S. O. Hill, S. P. Perlepes G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 9484; **b)** T. C. Stamatatos, D. Foguet-Albiol, S-C. Lee, C. C. Stoumpos, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, W. Wernsdorfer, S. O. Hill, S. P. Perlepes, G. Christou, *Polyhedron* **2007**, 26, 2165; **c)** S-C. Lee, T. C. Stamatatos, S. Hill, S. P. G. Christou, *Polyhedron* **2007**, 26, 2225.

³ **a)** C. Coulon, H. Miyasaka, R. Clérac, *Struct. Bond.* **2006**, 122, 163; **b)** H. Miyasaka, M. Julve, M. Yamashita, R. Clérac, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 3420.

⁴ **a)** C. Papatriantafyllopoulou, L. F. Jones, T. D. Nguyen, N. Matamoros-Salvador, L. Cunha-Silva, F. A. Almeida Paz, J. Rocha, M. Evangelisti, E. K. Brechin S. P. Perlepes, *Dalton Trans.*, **2008**, 3153; **b)** A-R. Tomsa, J. Martínez-Lillo, Y. Li, L-M. Chamoreau, K. Boubekeur, F. Farias, M. A. Novak, E. Cremades, E. Ruiz, A. Proust, M. Verdaguer, P. Gouzerh, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 5106.

⁵ R. T. W Scott, L. F. Jones, I. S. Tidmarsh, B. Breeze, R. H. Laye, J. Wolowska, D. J. Stone, A. Collins, S. Parsons, W. Wernsdorfer, G. Aromí, E. J. L. McInnes, E. K. Brechin, *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 12389.

⁶ **a)** T. C. Stamatatos, A. Escuer, K. A. Abboud, C. P. Raptopoulou, S. P. Perlepes, G. Christou, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 11825; **b)** P. Chaudhuri, T. Weyhermüller, R. Wagner, S. Khanra, B. Biswas, E. Bothe E. Bill, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 9003; **c)** T. C. Stamatatos, C. Papatriantafyllopoulou, E. Katsoulakou, C. P. Raptopoulou S. P. Perlepes, *Polyhedron* **2007**, 26, 1830; **d)** T. C. Stamatatos, E. Diamantopoulou, A. J. Tasiopoulos, V. Psycharis, R. Vicente, C. P. Raptopoulou, V. Nastopoulos, A. Escuer S. P. Perlepes, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 4149;

e) T. C. Stamatatos, E. Diamantopoulou, C. P. Raptopoulou V. Psycharis, R. Vicente, A. Escuer S. P. Perlepes, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 2350; f) T. Weyhermüller, R. Wagner, S. Khanra, P. Chaudhuri, *Dalton Trans.* **2005**, 2539; g) S. Khanra, T. Weyhermüller, E. Rentschler P. Chaudhuri, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 8176; h) B. Biswas, U. Pieper, T. Weyhermüller, P. Chaudhuri, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 6781; i) T. C. Stamatatos, K. A. Abboud, S. P. Perlepes G. Christou, *Dalton Trans.* **2007**, 3861; j) S. Zhang, L. Zhen, B. Xu, R. Inglis, K. Li, W. Chen, Y. Zhang, K. F. Konidaris, S. P. Perlepes, E. K. Brechin Y. Li, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 3563; k) C-M. Ji, H-J. Yang, C-C. Zhao, V. Tangoulis, A-L. Cui, H-Z. Kou, *CrystalGrowth&Design. Commun.*, **2009**, 9, 4607.

⁷ T. Norrby, A. Börje, L. Zhang, B. Åkermark, *Acta Chemica Scandinavica* **1998**, 52, 77.

⁸ F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel, B. Mernari, H. Elattari, *J. Heterocyclic. Chem.*, **1999**, 36, 149

⁹ P. V. Fish, G. A. Allan, S. Bailey, J. Blagg, R. Butt, M. G. Collis, D. Greiling, K. James, J. Kendall, A. McElroy, D. McCleverty, C. Reed, R. Webster, G. A. Whitlock, *J. Med. Chem.*, **2007**, 50, 3442.

¹⁰ J. J. Borrás-Almenar, E. Coronado, J. Curely, R. Georges, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 2699.

¹¹ S. Mandal, V. Balamurugan, F. Lloret, R. Mukherjee, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 7544.

¹² a) J. J. Borrás-Almenar, J. Clemente, E. Coronado, B.S. Tsukerblat, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 6081; b) J. J. Borrás-Almenar, J. Clemente, E. Coronado, B.S. Tsukerblat, *J. Compt. Chem.*, **2001**, 22, 985.

¹³ a) L. Merz, W. Haase, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 875; b) M. Handa, N. Koga, S. Kida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, 61, 3853; c) L. K. Thompson, S. K. Mandal, S. S. Tandon, J. N. Bridson, M. K. Park, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 3117; d) K. K. Nanda, L. K. Thompson, J. N. Bridson, K. Nag, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1337.

e) E. Ruiz, P. Alemany, S. Alvarez, J. Cano, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1297; **f)** E. Ruiz, P. Alemany, S. Alvarez, J. Cano, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3683.

¹⁴ **a)** Y. Nishida, S. Kida, *J. Chem.Soc., Dalton. Trans.*, **1986**, 2633; **b)** V. McKee, M. Zvagulis, C. A. Reed, *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 2914.

¹⁵ **a)** A. L. Reingold, W. King, *Inorg. Chem.*, **1989**, 28, 1715; **b)** W. Clegg, G. Bourhill, *Acta Crystallographica.*, **2002**, E58, m159; **c)** C. Papatriantafyllopoulou, M. Estrader, C. G. Efthymiou, D. Dermitzaki, K. Gkotsis, A. Terzis, C. Díaz, S. P. Perlepes, *Polyhedron*, **28**, **2009**, 1652.

¹⁶ **a)** C. Benelli, G. Gatteschi, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 2369; **b)** J. P. Sutter, O. Kahn, *Magnetism: Molecules to Materials*, J. S. Miller, M. Drillon, Eds. Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, vol V, p. 161.

CONCLUSIONS

The research work reported in this Thesis is aimed to the design, synthesis and characterisation of new molecular materials with interesting, and predictable, magnetic properties. Concretely, polytopic ligands derived from carboxy- and cyanoazines were used as precursors to prepare such materials after reaction with paramagnetic metallic ions and/or complexes.

The results obtained in this work, as well as the discussion of them, have allowed to draw the following conclusions:

1. Three new bisbidentate dinucleating bridging ligands, 1,3-bis(pyridine-2-carboxamide)-benzene (H_2mbpb), 1,3-bis(pyrimidine-2-carboxamide)-benzene (H_2bpcb) and 1,3-bis(pyrazine-2-carboxamide)-benzene (H_2bpzcb), have been designed and synthesised. These ligands are able to form double- and triple-stranded metallacyclic complexes with first row transition metal ions such as Cu^{II} (complexes $[Cu_2(mbpb)_2]$ (**1**), $[Cu_2(bpcb)_2(H_2O)_2]$ (**14**) and $[Cu_2(bpzcb)_2(H_2O)_2]$ (**20**) in the main text), Ni^{II} (complexes $[Ni_2(Hmbpb)_3](ClO_4) \cdot 15H_2O$ (**5**), $[Ni_2(Hmbpb)_3](PF_6) \cdot 21H_2O$ (**6**), $Na_2[Ni_2(bpcb)_3] \cdot 10H_2O$ (**13**), $Na_2[Ni_2(bpzcb)_3] \cdot 16H_2O$ (**19**)), Co^{III} (complex $[Co_2(mbpb)_3] \cdot 19H_2O$ (**3**)) and Zn^{II} (complex $[Zn_2(Hmbpb)_3](NO_3) \cdot 17H_2O$ (**4**)).
2. All copper(II) and nickel(II) complexes exhibit ferromagnetic coupling between the metal ions due to a spin polarization mechanism that take place through the *m*-phenylenediamidato bridging ligands.

Amongst copper(II) dinuclear complexes containing *m*-phenylenediamidato bridges, complex **1** exhibits the larger magnetic exchange coupling reported so far. DFT calculations have been carried out to confirm that the spin polarisation mechanism is responsible for the ferromagnetic coupling observed in these complexes. These calculations also predict stronger ferromagnetic couplings in Cu^{II}_2 complexes for larger tetrahedral distortions of the CuN_4 coordination environments provided that the dihedral angles between the amidato group and the *m*-phenylene rings are close to be perpendicular. These predictions will be used in the near future to prepare similar complexes with bulky substituents in the picolinic ring forcing the CuN_4 coordination sphere to adopt a geometry closer to that of a tetrahedron.

Besides this, DFT calculations point out that the magnitude of the exchange coupling is strongly influenced by the difference between the angles formed by the *m*-phenylene ring and the two amidate groups (T_1 and T_2 for each amidate group respectively). Thus, as the T_2-T_1 difference increases, the magnitude of J and the effectiveness of the spin polarization mechanism decrease. This relation justifies the low J value observed in complex **20**, where the T_2-T_1 difference is significantly higher than those observed in complexes **1**, **2** and **14**. Finally, DFT calculations also reveal the magnitude of the magnetic exchange is not significantly influenced by the type of aromatic ring (pyridine, pyrimidine or pirazine) linked to the central *m*-phenylene moiety.

3. The anionic $[\text{Ni}_2\text{L}_3]^{2-}$ metallacyclic complexes have been successfully used as ligands towards others metallic ions and/or complexes, leading to the formation of new molecular materials with extended structures and interesting magnetic properties. The reaction of the complex $[\text{Ni}_2(\text{mbpb})_3]^{2-}$ with a metal ion such as Ag^I afforded an interesting Ni_2Ag *O*-amidate-bridged 1D bimetallic complex that exhibited argentophilic and $\text{Ag}\cdots\pi$ interactions. This results opened the door for the preparation of other *O*-amidate-bridged bimetallic complexes with oxophilic cations more interesting from a magnetic point of view, such as lanthanide(III) ions.

4. The reaction of the dinuclear complexes $[\text{Ni}_2(\text{mbpb})_3]^{2-}$ and $[\text{Ni}_2(\text{bpzcb})_3]^{2-}$ (**19**) with Ln^{III} ions ($\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Gd}^{\text{III}}, \text{Tb}^{\text{III}}, \text{Dy}^{\text{III}}$) allows the preparation of the first known examples of Ni_2Ln cationic 1D chains of the type 3d-3d-4f. Within the chains, the Ln^{III} ions are exclusively linked to the Ni^{II} dimers through the oxygen atoms of the amidate-groups. The Ln^{III} ions show two different geometries. Compounds **9** and **21** are seven-coordinated (LnO_7) and exhibit a pentagonal-bipyramidal geometry. Compounds **10**, **11**, **12**, **22** and **23** are eight-coordinated (LnO_8) and have a geometry close to a dodecahedron. The crystal-field potentials for these two site symmetries are quite different, which has a direct influence on the depopulation of the Stark sublevels, the magnetic anisotropy and the magnetic properties of the complexes. In any case, a ferromagnetic exchange interaction is observed between the Ni^{II} and the Ln^{III} ions. However, despite the large anisotropy of the Tb^{III} and Dy^{III} ions, these complexes do not exhibit magnetic slow relaxation and, consequently, a SCM behaviour. This is mainly due to the weakness of the intrachain magnetic interactions, which hampers the apparition of SCM behaviour.

5. The reaction of the precursors $[\text{Ni}_2(\text{mbpb})_3]^{2-}$ and $[\text{Ni}_2(\text{bpzcb})_3]^{2-}$ with hexa-aqua complexes of first row transition metal ions led, invariably, to the corresponding ionic salts where the Ni_2 entity and the $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ complex cocrystallised as independent units. Even in the case of the $[\text{Ni}_2(\text{bpzcb})_3]^{2-}$ complex, the nitrogen atoms of the pyrazine rings were not involved in any bonding interactions with the M^{II} ions, pointing out the weak basic character of these nitrogen atoms.

6. The reactivity of the $[\text{Ni}_2(\text{bpcb})_3]^{2-}$ complex is completely different to that of the pyridine and pyrazine analogues. Although several attempts were made, reaction of this precursor with Ln^{III} salts did not afford the desired Ni_2Ln 1D-chains and only the ionic salts of the precursors were isolated. However, reaction of $[\text{Ni}_2(\text{bpcb})_3]^{2-}$ with a large excess of $[\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}$ and Zn^{II}) afforded trinuclear complexes of general formula $\text{M}^{\text{II}}[\text{Ni}_2(\text{bpcb})_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}^{\text{II}}$ (**15**), Co^{II} (**16**), Zn^{II} (**17**)) where the dinuclear entity $[\text{Ni}_2(\text{bpcb})_3]^{2-}$ is linked to a $[\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_5]$ unit through the outward nitrogen atom of one pyrimidine ring. For **15** and **16**, the magnetic properties suggest the existence of at least two different exchange interactions; within the $[\text{Ni}_2(\text{bpcb})_3]^{2-}$ unit the magnetic exchange is ferromagnetic due to the spin polarization phenomenon whereas the magnetic coupling through the Ni-pyrimidine-M pathway is antiferromagnetic.

7. The reaction of the $[\text{Ni}_2(\text{bpcb})_3]^{2-}$ complex with $[\text{Mn}(\text{acen})\text{Cl}]$ (acen = N,N'-ethylenebis(acetylacetonimine)) afforded a 2D honeycomb-like complex where each $[\text{Ni}_2(\text{bpcb})_3]^{2-}$ entity is coordinated to three $[\text{Mn}(\text{acen})]^+$ units through two amidate oxygen atoms and one pyrimidyl nitrogen atom.

8. The ligand 2-pyrimidinecarboxamide azine (*pmhmp*) has been successfully synthesised and characterised. Reaction of this ligand with $\text{M}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{II}}$) afforded a series of dinuclear triple stranded helicates of general formula $[\text{M}_2(\text{pmhmp})_3](\text{ClO}_4)_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{CH}_3\text{CN}$. All these compounds exhibit very weak magnetic exchange interactions between the metal ions through the azine bridge. These interactions can be either ferromagnetic ($J = +1.49 \text{ cm}^{-1}$ for **24** and $J = +1.21 \text{ cm}^{-1}$ for **27**) or antiferromagnetic ($J = -2.87 \text{ cm}^{-1}$ for **25** and $J = -1.08 \text{ cm}^{-1}$ for **26**) due to the fact that the average twist angles between metal chelate rings (α) for each ligand are very close to or within the range 70° - 80° , where the crossover point from antiferromagnetic to ferromagnetic interactions is found for these kind of complexes.

It is reasonable to assume, according to our experimental results, that in isostructural complexes containing different metal ions, there is a range of α values in which the transition from antiferromagnetism to ferromagnetism takes place. DFT calculations are in progress to support this assumption.

The reaction of *pmhpm* with nitrate salts of the metal ions ($M^{II}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) induces significant differences in the structure of the final compounds. The reaction with $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ led to form a dinuclear double stranded complex of formula $[\text{Cu}_2(\text{pmhpm})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ where the Cu^{II} ions are linked by two *pmhpm* ligands and one nitrate anion. In this case the twist angles are bigger than 80° and the complex exhibits very weak antiferromagnetic coupling ($J = -0.63 \text{ cm}^{-1}$).

9. The dinuclear iron(II) complex of formula $[\text{Fe}_2(\text{pmhpm})_3](\text{ClO}_4)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ has been successfully prepared. Preliminary studies suggest that in this complex, the Fe^{II} ions show an abrupt low-spin/high-spin transition above room-temperature with a wide thermal hysteresis of ca. 60 K. However, when several heating/cooling cycles are performed, the thermal hysteresis gradually vanishes, which may be due to the loss the cooperativity of the $\text{HS} \rightarrow \text{LS}$ transition. This behaviour can be explained if we assume that the cooperative effects between the $[\text{Fe}_2(\text{pmhpm})_3]$ entities take place through hydrogen bonds interactions involving the crystallisation solvents molecules present in the structure. When the material is heated, it deshydrates, the cooperative interactions disappear and the hysteresis vanishes. Further studies are in progress to determine the reversibility of the spin crossover and to determine the effect of different solvents molecules and/or counterions on the $\text{HS} \rightarrow \text{LS}$ transition.

10. The *pmhpm* ligand has been used as precursor to prepare a new one, the 3,5-bis(pyrimidin-2-yl)-1,2,4-triazole ligand (*Hbpmt*). The ligand offers huge possibilities in coordination chemistry because of a large variety of potential bridging coordination modes. As a first result, the reaction of *Hbpmt* with a copper(II) salt led to the formation of a trinuclear complex of formula $[\text{Cu}_3(\text{bpmt})_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$. This compound exhibits a moderate antiferromagnetic coupling between Cu^{II} ions, which demonstrates that the *Hbpmt* ligand can efficiently transmit the magnetic exchange.

Work is in progress to prepare more examples of polynuclear complexes containing this versatile ligand. Particularly interesting will be Fe(II)-bpmt dinuclear complexes, which may exhibit spin crossover behaviour.

11. The 5-pyrimidyl-tetrazole (pmtz) ligand, that contains six basic nitrogen atoms, reacts with Cu^{II} and Ni^{II} ions in the presence of bi- and tridentate amines to afford pmtz-bridged complexes. Depending on the stereoelectronic preferences of the metal ion and the coordination properties of the polyamine (denticity and relative disposition of the donor atoms), complexes exhibiting different pmtz-bridging coordination modes were obtained: (i) asymmetric $k^2N_1, N_7:k^2N_4, N_{11}$ bis(chelating)/bridging mode for the tetranuclear complex $[Cu_4(pmtz)_4(tmda)_4](ClO_4)_4$ (**34**), (ii) a novel symmetric $kN_1:kN_4$ imidazolyl bridging mode for the dinuclear complex $[Cu_2(pmtz)(tren)_2](ClO_4)_3$ (**32**), (iii) symmetric $k^2N_1, N_7:k^2N_4, N_{11}$ bis(chelating)/bridging mode for $[Ni_2(pmtz)(tren)_2](ClO_4)_3$ (**33**), and (iv) tridentate $k^2N_1, N_7:kN_3$ chelating/bridging mode for the chain complex $[Ni_2(pmtz)_2(ampa)_2]_n(SCN)_{2n}$ (**35**). The compounds exhibit weak to medium antiferromagnetic interactions. DFT calculations have demonstrated that this is mainly due to the small gap between the pmtz molecular orbitals involved in the SOMOs formation. The magneto-structural data for compounds **32** and **34** show that the magnitude of the antiferromagnetic interaction observed depends on the Cu-N_{iz}-C angle, so that the antiferromagnetic interactions increase as the angle goes up. This experimental result has been supported by theoretical calculations.

The experimental results observed in **32**, **33**, **34**, **35** as well as theoretical calculations (DFT) demonstrate that the effectiveness in mediating antiferromagnetic exchange interaction for the pmtz-bridging modes increases in the order tridentate /bridging mode > bis(chelating)/bridging > imidazolyl/bridging mode. These theoretical calculations also show that ferromagnetic interactions might be obtained for copper(II) complexes bearing $kN_2:kN_3$ pyrazoyl-bridged pmtz ligands with Cu-N₂-N₃ bridging angles lower than 100°.

12. From a completely different synthetic approach, 2D tetrazolate-bridged bimetallic complex $[CoNi(pmtz)_4]$ (**31**) has been successfully prepared from the appropriate mononuclear complexes $[M(pmtz)_2(H_2O)_2]$ (M = Ni^{II}, Co^{II}) by hydrothermal techniques.

Compound **31** represents the first example of a bimetallic spin-canted antiferromagnet. Although the metal ions are different, their magnetic moments at low temperature are equal. In this compound the local anisotropy and the antisymmetric exchange interactions are both responsible for the *spin-canting*.

13. Three examples of an unusual oximate-bridged Ni₄ complex have been prepared from two carboxamideoximate ligands, bipyridine-2-carboxamideoxime (*Hbpyox*) and pyrimidine-2-carboxamideoxime (*Hpmox*). In these clusters, *bpyox* and *pmox* ligands exhibit $k^3N_1N_8N_{15}:kO_{16}:kO_{16}$ and $k^2N_1N_9:kO_{10}:kO_{10}$ chelating/bridging modes, respectively, generating two almost square-planar Ni(μ -O)₂Ni rings and four irregular hexagonal Ni(NO)₂Ni rings inside the Ni₄²⁺ unit, that can be considered as a cube with monoatomic [O-oxime] and diatomic [NO oxime] bridging groups as atom edges. The magnetic results for compounds **36**, **37** and **38** clearly show that the magnetic exchange interactions inside the Ni(μ -O)₂Ni square rings may be antiferromagnetic or ferromagnetic depending on the Ni-O-Ni bridging angle (θ) and the out-of-plane angle of the NO oximate bridging group with respect to the Ni(μ -O)₂Ni plane (τ), whereas the interactions propagated through the Ni-N-O(Ni)-Ni exchange pathways defining the side of the hexagonal rings are antiferromagnetic and depend on the Ni-N-O-Ni torsion angle (α). In **38**, the *syn-syn* bridging coordination of the benzoate ligand to the Ni^{II} ions of the same Ni(μ -O)₂Ni square planar ring gives rise to a considerable decrease in the θ angles (94.19° and 95.05°), which are significantly smaller than those observed for **36** and **37** (τ is rather large ~57°), and ferromagnetic interactions are observed. The existence of the axial magnetic exchange pathway through the *syn-syn* benzoate bridge may also contribute (in addition to the θ and τ angles) to the observed ferromagnetic interaction in compound **38** through the orbital countercomplementarity effect.

14. DFT calculations have allowed the establishment of a magneto-structural correlation between J and the angles θ and τ for the planar model compounds [(NH₃)₄Ni(μ -OR)₂Ni(NH₃)]²⁺ (R=H and N=C(NH₂)CH=CH₂, namely OH and oxim models, respectively) by varying the θ angle in the range 80°-105° for two different τ values (30° and 60°). The correlation shows that: (i) the J values for the bis(oximate)dinickel(II) model are in general larger than those for the bis(hydroxo)dinickel(II) model.

Moreover, the difference in the J values increases with increasing τ . (ii) For $\tau = 30^\circ$ and regardless of the θ angle and type of bridge, all magnetic interactions are antiferromagnetic and the magnitude of the antiferromagnetic interaction increases when θ increases for angles bigger than 90° . (iii) When τ angle increases the antiferromagnetic interaction diminishes and becomes ferromagnetic. The change from antiferromagnetic to ferromagnetic occurs with θ values smaller than 96.5° and 100° for the OH and oximate models, respectively, and $\tau = 60^\circ$. The larger ferromagnetic interaction is predicted for θ close to 90° and τ close to 60° and (iv) For θ values larger than 90° and τ values below 60° , the curves show a large slope. This may be the reason why the experimental J values in this region are very sensitive to small changes in θ and τ values.

15. DFT calculations have shown, on the other hand, that the magnitude of the antiferromagnetic interaction increases as β increases (the dihedral angle between the O-Ni-O planes of the $\text{Ni}(\mu\text{-O})_2\text{Ni}$ square ring), and this increase is larger when θ increases and, on the other, that the substitution in **38** of the two *syn-syn* benzoate groups by four non-bridging water molecules causes J_1 and J_2 to decrease from $+17.8 \text{ cm}^{-1}$ and $+7.9 \text{ cm}^{-1}$ to $+11.8 \text{ cm}^{-1}$ and $+5.7 \text{ cm}^{-1}$, respectively. This result suggests that the magnitude of countercomplementarity effect is less important than the dependence of J_1 and J_2 on θ , τ and β angles.

16. For the J parameters describing the magnetic exchange interactions through the α Ni-N-O(Ni)-Ni exchange pathways that define the sides of the hexagonal rings of the Ni_4^{2+} core, an almost linear correlation between J and α can be established. From this correlation, the crossover point from antiferromagnetic to ferromagnetic interactions is predicted at $\alpha \sim 75^\circ$, whereas the maximum value of the antiferromagnetic interaction is expected for $\alpha = 0$ with $J \sim -43 \text{ cm}^{-1}$.

17. To support our theoretical results, and particularly those for the magnetic exchange interactions inside the $\text{Ni}(\mu\text{-O})_2\text{Ni}$ square rings, more examples of Ni_4 clusters analogous to **38** are needed. We are now pursuing the synthesis of these systems by changing benzoate for other carboxylates and other bidentate bridging ligands, and pyrazine by other ancillary N -donating ligands.

We thus expect to access a large number of compounds with smaller θ and large τ angles that exhibit ferromagnetic interactions inside the $\text{Ni}(\mu\text{-O})_2\text{Ni}$ square rings. We are also using both carboxamideoxime ligands and azide in reactions with Ni^{II} ions with the aim of obtaining high nuclearity clusters possessing high spin ground states. Finally, the change of the solvent and the use hydrothermal and/or microwave methods may provide a number of other *Hbpyox* and *Hpmox*-containing high-nuclearity Ni^{II} complexes with subtle differences in their core. Work is in progress along these lines.

18. Reaction of the ligand *Hpmox* with a Ni^{II} salt leads to the “*in situ*” formation of the mononuclear complex $[\text{Ni}(\text{pmox})_3]^-$. This anionic complex has been “*in situ*” used as ligand towards other paramagnetic ions such as Fe^{II} , Mn^{II} or Tb^{III} , and heterometallic trinuclear complexes have been thus prepared. The structure of these complexes consists of two $[\text{Ni}(\text{pmox})_3]^-$ moieties acting as a tridentate ligand through the oximate oxygen atoms to a central M^{III} ion ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Mn}^{\text{III}}$ (**39**), Fe^{III} (**40**), Tb^{III} (**41**)). Compounds **39** and **40** exhibit antiferromagnetic coupling between Ni^{II} and Mn^{III} or Fe^{III} ions mediated by the oximate bridges. DFT calculations confirm that the magnetic exchange interaction occurs through the σ pathway involving the p orbitals of the oximate oxygen and nitrogen atoms and the e_g -type orbitals on the Ni^{II} and Mn^{III} or Fe^{III} ions.

The magnetic properties of **41** can be explained by considering either the existence of an antiferromagnetic coupling between the Ni^{II} and Tb^{III} centres or the existence of a ferromagnetic coupling which is hidden by the depopulation of the Stark sublevels of the Tb^{III} ions due to a strong magnetic anisotropy. Work is in progress to prepare analogous complexes derived of Dy^{III} and Gd^{III} ions. The Dy^{III} derivate will be a good candidate to obtain trinuclear complexes behaving as SMM, whereas the Gd^{III} derivate could help us to know the nature of the exchange interaction between the Ni^{II} and Ln^{III} centres.

ANEXO I. INSTRUMENTACIÓN

A lo largo de la realización de esta Tesis Doctoral, se han utilizado diversas Técnicas Instrumentales con el objetivo de llevar a cabo una caracterización completa de los compuestos de coordinación sintetizados. Además se ha utilizado la teoría del funcional de la densidad (DFT) para llevar a cabo cálculos computacionales sobre algunos compuestos de la presente Tesis Doctoral.

I.1 Análisis Elemental (AE)

Con el empleo de esta técnica se ha determinado el porcentaje de carbono, hidrógeno y nitrógeno existente en las muestras. Para ello se ha empleado un Analizador Elemental FISIONS CARLO ERBA EA 1108 CHNS O (figura I.1), utilizándose para la pesada del compuesto una microbalanza de precisión METTLER M-3. Dichos análisis se han realizado en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada.



Figura I.1: Analizador elemental FISIONS CARLO ERBA 1108

I.2 Análisis termogravimétrico (TG)

Para saber con exactitud a la temperatura que se produce la pérdida de disolvente en algunos compuestos se ha utilizado un Analizador Termogravimétrico (TG) SHIMADZU modelo TGA-50H (figura I.2) con un espectrómetro de Infrarrojos por transformada de Fourier (IRFT) NICOLET mod. 550 acoplado. Se ha trabajado en atmósfera de aire y a una velocidad de calentamiento de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

El intervalo de temperatura de medida para todas las muestras estuvo comprendido entre 25-950 °C. Para la pesada se utilizó una microbalanza de precisión METTLER-TOLEDO AX26 DELTA RANGE.



Figura I.2: Analizador termogravimétrico SHIMADZU TGA-50H

I.3 Estudio por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Con esta técnica se ha determinado el porcentaje de cada metal existente en muestras bimetálicas en las que podía existir algún tipo de duda debido a la similitud entre los radios iónicos de algunos centros metálicos en los complejos. Para ello, se ha utilizado un Microscopio Electrónico de Barrido DSM-950 de Zeiss (figura I.3), que lleva acoplado un sistema de microanálisis por energía dispersiva (EDX) LINK ISIS de Oxford con un detector de EDX.



Figura I.3: Microscopio electrónico de barrido DMS-950

I.4 Estudio de la susceptibilidad magnética

Para determinar las propiedades magnéticas de las muestras se ha empleado un Magnetómetro SQUID QUANTUM DESIGN MPMSXL (figura I.4) empleando helio como líquido refrigerante. Se han obtenido los valores de susceptibilidad magnética en función de la temperatura, y los valores de la magnetización en función del campo aplicado.



Figura I.4: Magnetómetro SQUID QUANTUM DESIGN MPMSXL

I.5 Difracción de Rayos X (DRX)

En la síntesis de los compuestos expuestos en esta tesis, se ha procurado obtener monocristales de los distintos complejos para llevar a cabo su caracterización estructural mediante el uso de difractómetros de monocristal BRUKER SMART APEXII (figura I.5) del Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada, y los equipos del Laboratorio de Estudios Cristalográficos IACT de CSIC-Universidad de Granada, Colegio de Química de la Universidad de Edimburgo, Departamento de Química estructural e Inorgánica de la Universidad de Milán, Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Almería y de la Universidad de Bretaña Occidental. Las estructuras se han resuelto empleando métodos directos (SIR97) y se han refinado mediante técnicas de mínimos cuadrados empleando para ello el programa SHELX-97.

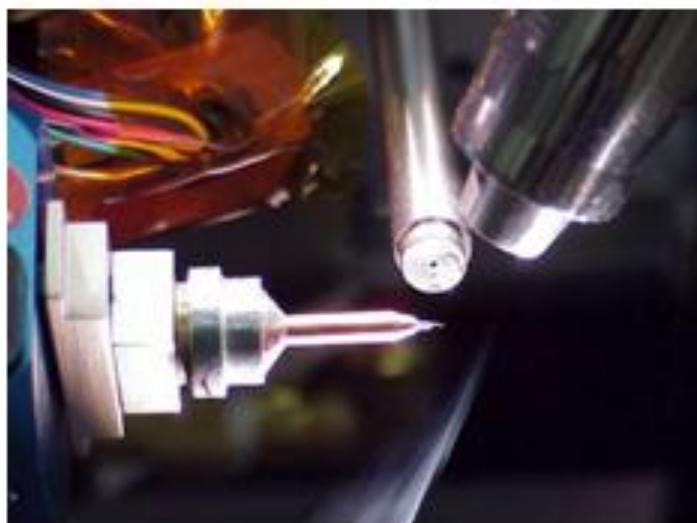


Figura I.5: Difractómetro BRUKER SMART APEX

En algunas ocasiones, se han obtenido monocristales que no difractaban y cuya resolución cristalina por esta técnica era, prácticamente imposible. Por otra parte, a veces, se han aislado cristales maclados que, difícilmente, se pueden resolver mediante difracción de rayos X en monocristal. Para poder distinguir entre monocristales, cristales maclados o cristales con extinción ondulante, se ha empleado un microscopio petrográfico ZEISS con platina rotatoria (figura I.6).



Figura I.6: Microscopio petrográfico ZEISS

También se ha empezado a tener en consideración la resolución estructural de muestras policristalinas mediante difracción de rayos X en polvo. Para ello, se ha realizado la medida en un difractómetro PHILIPS PW 1771 del Departamento de Mineralogía y Petrología de la Universidad de Granada (figura I.7).



Figura I.7: Difractómetro PHILIPS PW 1771

I.6 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Se ha utilizado el espectrómetro de RMN de 400 MHz (BRUKER ARX400) para caracterizar a los ligandos y algunos complejos que se han sintetizado en la presente Tesis Doctoral (figura I.8).



Figura I.8: Espectrómetro de RMN BRUKER ARX400

I.7 Espectroscopia infrarroja (IR)

Gracias a esta técnica se han podido realizar los espectros infrarrojos para cada uno de los ligandos y complejos presentados en esta Tesis. Para ello se ha empleado un Espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier, TERMO NICOLET IR200 (figura I.9), con paquete de software OMNIC v 1.1 y un MIDAC PROSPECT-IR perteneciente al Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Granada. Las pastillas de infrarrojo se elaboraron empleando KBr como medio dispersante.



Figura I.9: Espectrofotómetro de infrarrojo TERMO NICOLET IR200

I.8 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Para poder observar los cambios producidos sobre la estructura del pBR322 ADN al interactuar con los complejos $[\text{Ni}_2(\text{Hmbpb})_3](\text{ClO}_4) \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Zn}_2(\text{Hmbpb})_3](\text{NO}_3) \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ se ha utilizado la técnica de AFM. Para ello, se ha depositado el ADN sobre una mica y las imágenes se han recopilado a temperatura ambiente con una humedad menor del 40 % utilizando un microscopio de fuerza atómica Nanoscope III Multimode en el modo dinámico. Los cantilevers utilizados son de silicona con una punta de silicio y aplican una fuerza constante de 50 N/m. Dichas medidas han sido realizadas en la Universidad de Barcelona

I.9 Espectrofluorimetría en Fase Sólida

Se ha evaluado la luminiscencia del ligando H_2mbpb y la del complejo $[\text{Zn}_2(\text{Hmbpb})_3](\text{NO}_3) \cdot 17\text{H}_2\text{O}$. Para ello, se han registrado sus espectros de emisión en un espectrofluorímetro Varian Cary-ECLIPSE (figura I.10), equipado con una lámpara de descarga de Xe (pico de potencia 75 kW), monocromadores Czerny-Turner y un tubo fotomultiplicador R-928 sensible al rojo (incluso 900 nm) con voltaje controlado manual o automáticamente mediante el programa Cary Eclipse. Las muestras se han soportado en un accesorio del instrumento preparado para la medida de muestras sólidas en polvo



Figura I.10: Espectrofluorímetro Varian Cary-ECLIPSE

I.10 Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

Para poder establecer correlaciones magneto-estructurales sobre los compuestos y como herramienta predictiva se ha utilizado la Teoría del Funcional de la Densidad. Dicha teoría es un procedimiento variacional en el que el parámetro a optimizar es el funcional que relaciona la distribución de densidad electrónica con la energía del sistema. En este caso, todos los cálculos computacionales han sido llevados a cabo con el funcional híbrido B3LYP como herramienta del programa Gaussian03. Se ha empleado un método de convergencia cuadrática en el proceso SCF y se ha utilizado una base fija triple- ζ (TZV) propuesta por Ahlrichs y colaboradores para todos los átomos. Las configuraciones electrónicas utilizadas como punto de partida han sido creadas utilizando un software Jaguar 7.6 y las densidades de espín atómicas han sido obtenidas del análisis NBO (*Natural bond Orbital*).

