

UNIVERSIDAD DE GRANADA



Departamento de Química Inorgánica

**NUEVOS COMPLEJOS HOMO- Y
HETERONUCLEARES CON LIGANDOS
TETRADENTADOS, O₃N Y N₄, DERIVADOS
DE PIRIMIDINAS 5,6 SUSTITUIDAS.
ESTUDIO MAGNETO-ESTRUCTURAL.**

**Memoria presentada por JOSE MANUEL DOMINGUEZ VERA para
optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas**

Granada, Mayo 1993

***“... Entre proteínas de colores,
jugando a ser dios...”***

NUEVOS COMPLEJOS HOMO- Y HETERONUCLEARES CON
LIGANDOS TETRADENTADOS, O₃N Y N₄, DERIVADOS DE
PIRIMIDINAS 5, 6 SUSTITUIDAS. ESTUDIO MAGNETO-
ESTRUCTURAL.

por

José Manuel Domínguez Vera

**Memoria que presenta para aspirar al Grado de Doctor en Ciencias,
Sección Químicas. Granada, Mayo de 1993.**

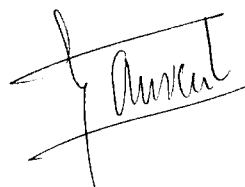


Fdo.: José Manuel Domínguez Vera
Lcdo. en Ciencias, Sección Químicas

LOS DIRECTORES DE LA TESIS DOCTORAL



Fdo.: Enrique Colacio Rodríguez
Profesor Titular del Dep. Química Inorgánica
Fac. Ciencias, Universidad de Granada.



Fdo.: Jean-Pierre Laurent
Directeur de Recherche du Lab. de
Chimie de Coordination du CNRS
Toulouse (Francia).

NUEVOS COMPLEJOS HOMO- Y HETERONUCLEARES CON
LIGANDOS TETRADENTADOS, O₃N Y N₄, DERIVADOS DE
PIRIMIDINAS 5,6 SUSTITUIDAS. ESTUDIO MAGNETO-
ESTRUCTURAL.

por

José Manuel Domínguez Vera

Realizada bajo la dirección del Profesor Titular de Química Inorgánica Dr. D. Enrique Colacio Rodríguez y del Directeur de Recherche du CNRS Dr. D. Jean-Pierre Laurent en el Dpto. de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada y en el Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS en Toulouse (Francia), y juzgada el 24 de Mayo de 1993, en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada por el siguiente Tribunal :

Presidente : Prof. Dr. D. Vicente Fernández Herrero. Catedrático de Química Inorgánica de la Universidad Autónoma de Madrid.

Vocales : Prof. Dr. D. Miguel Julve Olcina. Catedrático de Química Inorgánica de la Universidad de Valencia.

Dr. D. Jean-Pierre Costes. Chargé de Recherche du CNRS, Toulouse (Francia).

Prof. Dr. D. Albert Escuer i Fite. Profesor Titular de Química Inorgánica de la Universidad Central de Barcelona.

Secretario : Prof. Dr. D. José Ruíz Sánchez. Profesor Titular de Química Inorgánica de la Universidad de Granada.

Calificación obtenida :
Apto Cum Laude por Unanimidad.

***A la memoria de mi padre,
a mi madre y a mi hermana.
A Deyanira.***

Esta investigación ha sido subvencionada por la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (CICYT) a través de dos proyectos :

“Preparación, Caracterización Estructural y Magnética de Complejos de Cu(II) Dinucleares por Enlaces de Hidrógeno y Tetranucleares con Grupos Carboxilato Puente. Correlaciones Magneto-Estructurales “. **PB-88/0482** y

“Complejos Bimetálicos con Ligandos Puente Poliatómicos Oximato y Oxamato; Como Precursores de Imanes Moleculares. Preparación, Estudio Estructural y Magnético “ **PB91-0725**.

y ha podido ser realizada gracias a una beca de FPI (en el extranjero) concedida por el Ministerio de Educación y Ciencia.

Quiero expresar mi agradecimiento,

A Enrique Colacio y Jean-Pierre Laurent, por toda su enseñanza y estímulo a lo largo de todos estos años, sin los que no hubiera sido posible la realización de este trabajo.

A Enrique, por su calidad como profesor y científico, por su amor a la investigación, al trabajo serio y sus ganas de superación y como persona, por su trato y ayuda en estos años que han hecho realidad este trabajo.

A Jean-Pierre Laurent, por haberme posibilitado trabajar en su grupo de investigación de una forma libre y por cederme tantos momentos en los que he podido aprender de su sabiduría y clase, algo que guardo siempre conmigo.

A los miembros del grupo, José Ruiz, José María Moreno y Antonio Romerosa, por su colaboración en este trabajo. A Pepe, además, por aquellos años tan lejanos del "alcohol de garrafón" y "cigarrillo de ventaja"; a José María, por tantas gráficas y dibujos del dichoso PC; a Antonio por tantas discusiones científicas y menos científicas, aunque "algunas" no fructificaran.

A Jean-Pierre Costes, por haberme enseñado tantas cosas en síntesis de complejos y por su compañía a lo largo de estos años en el "frío" LCC.

A José Luis y Puri, por estar siempre ahí y por tanto amor a pesar de no merecerlo.

A los amigos del pueblo, tan especiales y tan sanos : Fernando, Jesús, Antonio, Natalia, Rosalía y Pepe.

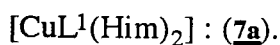
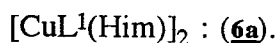
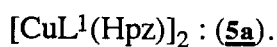
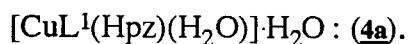
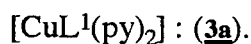
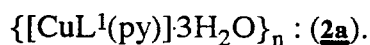
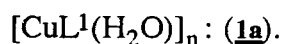
A los compañeros de Toulouse : Lina et Karine, Juan y Deli, Josian, Lorraine et JB, Sylvianne et Michel y Beatriz, por hacer más agradable mi estancia en Toulouse.

A todos los compañeros del Dpto. Química Inorgánica por su apoyo y trato en estos años.

A Deyanira, por compartir conmigo todos los momentos a lo largo de estos años, llenos de trenes, cambios de apartamento, frío, trabajo y a su vez de proyectos y esperanza.

Abreviaturas utilizadas para los ligandos y complejos aislados en la presente Memoria:

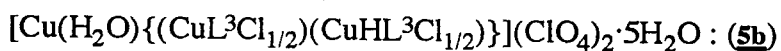
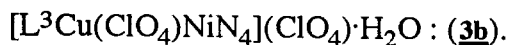
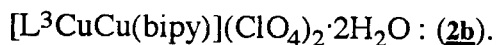
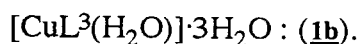
H₂L¹: ácido 1,3-dimetil-5-(ortocarboxi)fenilazo barbitúrico.



HL²: 6-metilamino- 1,3-dimetil-5-(ortocarboxi)fenilazo uracilo.



H₂L³: α,ω-bis(1,3-dimetil-5-nitrososuracil-4-ilamino)propano.



INDICE

I	INTRODUCCION	1
	I.1 Naturaleza del ligando puente	6
	I.2 Magnetismo en sistemas heteropolimetálicos	13
	I.3 Antecedentes propios y objetivos	18
	I.4 Bibliografía de la Introducción	27
II	COMPLEJOS POLINUCLEARES DE Cu(II) CON LIGANDOS CARBOXIFENILAZO PIRIMIDINAS	35
	II.1 Mecanismo de la interacción magnética	37
	II.2 Algunas consideraciones de interés sobre los ligandos H_2L^1 y HL^2	40
	II.3 $[CuL^1(H_2O)]_n$ (1a): Un complejo polinuclear en cadena con puente carboxilato sin-anti	45
	II.4 $\{[CuL^1(py)] \cdot 3H_2O\}_n$ (2a) y $[CuL^1(py)_2]$ (3a): Un complejo polinuclear en cadena zig-zag por puente barbitúrico y un derivado dinuclear con acoplamiento dipolar.....	55
	II.5 $[CuL^1(Hpz)(H_2O)] \cdot H_2O$ (4a) y $[CuL^1(Hpz)]_2$ (5a) : Un compuesto polinuclear por enlaces de hidrógeno y un compuesto dinuclear con puentes carboxilato.....	67
	II.6 $[CuL^1(Him)]_2$ (6a) y $[CuL^1(Him)_2]$ (7a): Un complejo dinuclear de Cu(II) con un anillo barbitúrico como	

	ligando puente y un compuesto polinuclear en cadena de Cu(II) mediante enlaces de hidrógeno	82
II.7	Estudio comparativo de RPE en disolución	99
II.8	[Cu(H ₂ O) ₄ {CuL ² (H ₂ O)(ClO ₄)](ClO ₄) ₂ ·2H ₂ O (8a): Un compuesto trinuclear lineal con ligandos puente carboxilato en conformación sin-anti	102
II.9	Perspectiva en el estudio de la coordinación de ligandos del tipo carboxifenilazouracilo	113
II.10	Bibliografía del Capítulo II	115
III	COMPLEJOS HOMONUCLEARES DE Cu(II) Y HETERODINUCLEARES Cu(II)-Ni(II) CON LIGANDOS DERIVADOS DE NITROURACILOS	123
III.1	Prólogo al Capítulo III: Algunas consideraciones de interés sobre el ligando H ₂ L ³	125
III.2	[CuL ³ (H ₂ O)]·3H ₂ O (1b): Un potencial precursor de especies homo- y heterobimetálicas	127
III.3	[L ³ CuCu(bipy)](ClO ₄) ₂ ·2H ₂ O (2b): Un compuesto dinuclear de Cu(II) diamagnético a temperatura ambiente	136
III.4	[L ³ Cu(ClO ₄)NiN ₄](ClO ₄)·H ₂ O (3b) y [L ³ CuNiN ₃](ClO ₄) ₂ ·H ₂ O (4b): Dos compuestos heterobimetálicos Cu(II)Ni(II) con un doble puente asimétrico	140
III.5	[Cu(H ₂ O)]{(CuCl _{1/2} L ³)(CuCl _{1/2} HL ³)}(ClO ₄) ₂ ·5H ₂ O (5b): Un compuesto trinuclear triangular con puentes oximato y cloro	158
III.6	Perspectiva en el estudio de la coordinación de ligandos derivados de nitrosouracilos	166
III.7	Bibliografía del Capítulo III	169

IV	PARTE EXPERIMENTAL	175
IV.1	Materiales y métodos	177
IV.2	Síntesis de los ligandos	179
IV.3	Síntesis de los complejos	183
IV.4	Datos cristalográficos: Resolución y refinamientos de las estructuras	190
IV.5	Tablas de coordenadas cristalográficas	198
IV.6	Bibliografía de la Parte Experimental	213
V	CONCLUSIONES	217

I INTRODUCCION

I.1 Naturaleza del ligando puente.

I.2 Magnetismo en sistemas heteropolimetálicos.

I.3 Antecedentes propios y objetivos.

La síntesis y el estudio de las propiedades magnéticas de compuestos polinucleares de los iones de metales de transición han sido abordados intensamente en las últimas décadas desde diversos dominios de la Ciencia.

Así por ejemplo, en el campo de la **Bioinorgánica**, el interés por este tipo de compuestos viene suscitado por la existencia de centros metálicos activos, homo- y heteropolinucleares, en el seno de un gran número de metaloproteínas ¹.

Como metaloproteínas de naturaleza homopolinuclear podríamos citar la oxihemeritrina y el centro activo del Fotosistema II (PSII), las cuales están relacionadas con el transporte y generación de oxígeno, respectivamente. Diversos estudios físico-químicos han puesto de manifiesto la existencia de unidades μ -oxo di-Fe(III) en la oxihemeritrina ² y μ -oxo polinucleares de Mn en el centro activo del PSII ³, existiendo en ambos casos acoplamiento magnético entre los iones metálicos.

Un buen ejemplo de metaloproteína cuyo centro metálico es de naturaleza heterodinuclear es el citocromo c oxidasa, un enzima que reduce catalíticamente un mol de oxígeno molecular en dos moles de H₂O ⁴. Diversos estudios espectroscópicos ⁵ han puesto de manifiesto que este enzima contiene cuatro centros metálicos: una unidad heme-Fe(III) de bajo espín (cit a), un átomo de Cu(II), detectable en RPE (Cu_D), ambos aislados magnéticamente y, constituyendo el sitio activo, una segunda unidad heme-Fe(III) de alto espín (cit a₃), acoplada fuertemente de forma antiferromagnética a un segundo ion Cu(II) no detectable en RPE (Cu_U).

Este diseño por parte de la propia Naturaleza de centros metálicos en el seno de algunas proteínas ha hecho que se dediquen grandes esfuerzos a la síntesis de compuestos que puedan servir como modelos de estas metaloproteínas, con la finalidad de poder estudiar, más detalladamente, las características estructurales y electrónicas del centro metálico y poder desvelar el por qué de estos centros metálicos, acoplados magnéticamente, para el desarrollo de una función biológica determinada.

Por otra parte, el estudio de las propiedades magnéticas en algunos modelos sintéticos ha permitido identificar, asimismo, la naturaleza del ligando puente entre iones metálicos en algunas metaloproteínas. Por ejemplo, el estudio de la interacción magnética en compuestos di- y tetranucleares de Cu(II) con imidazol como ligando puente ⁶ ha confirmado que el valor de la interacción magnética ($J = -26 \text{ cm}^{-1}$) en Cu₄BESOD ⁷, una forma activa de la

superoxidodismutasa de eritrocitos bovinos en la que los iones Zn(II) ha sido reemplazado por iones Cu(II), es consecuencia de la existencia de un grupo imidazol (histidina) puente entre los iones metálicos.

En otros casos, como en el citocromo c oxidasa, ningún modelo ha podido reproducir hasta el momento las propiedades magnéticas observadas: parámetro de canje entre los iones Cu(II) y Fe(III) del orden de 200 cm^{-1} (a 300 K sólo el estado $S=2$ está poblado electrónicamente) ⁸ y ausencia de señal en RPE ⁹.

En este sentido, uno de los grandes retos de la Química de Coordinación es la síntesis de compuestos que puedan servir como modelos magnéticos y estructurales de metaloproteínas, como el citocromo c oxidasa o el centro activo del PSII, cuya naturaleza no ha podido ser aún confirmada.

En definitiva, un mejor conocimiento de la estructura y propiedades magnéticas de los centros activos de las metaloproteínas puede conducir a correlaciones del tipo **magneto-estructural-función biológica**, de gran interés para la comprensión del papel de iones metálicos en ciclos biológicos.

El problema en sí del mecanismo de la interacción magnética en compuestos polinucleares se sitúa en un dominio frontera entre la física del estado sólido y la química de la coordinación. Los estudios realizados, tanto a nivel teórico como experimental, han estado encaminados hacia la obtención de correlaciones entre características estructurales y propiedades magnéticas. La mayor parte de estas **correlaciones magneto-estructurales** se han establecido para complejos dinucleares de Cu(II), permitiendo la obtención de los parámetros que rigen dicha interacción magnética a partir de datos experimentales.

Así, para compuestos dinucleares de Cu(II) con puentes -OH, $[\text{CuL}(\text{OH})]_2$ (fig.1), se ha establecido que el parámetro de canje magnético $2J$ (separación energética entre el estado triplete y el singlete para el caso de compuestos dinucleares) varía linealmente con el ángulo del puente Cu-O-Cu, ϕ , de forma que para valores de $\phi > 97.5$ el comportamiento es antiferromagnético y para $\phi < 97.5$, ferromagnético ¹⁰.

Asímismo, los resultados obtenidos para un elevado número de complejos

dinucleares de Cu(II) con planos paralelos y con átomos puente Cl, S y Br¹ (fig. 1) han puesto de manifiesto que el valor de $2J$ depende de la relación ϕ/R , siendo ϕ el ángulo del puente y R la distancia más larga Cu-X¹¹.

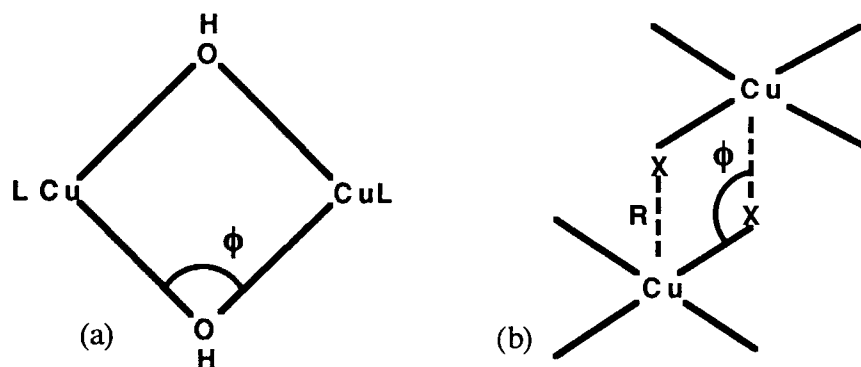


Figura 1. Complejos dinucleares de Cu(II) con puente hidroxilo (a) y puente X (Cl, Br y S) (b).

La dependencia entre el parámetro de canje magnético y las características estructurales para este tipo de compuestos ha sido justificada teóricamente en base al solapamiento de los orbitales magnéticos¹².

En la última década, se han realizado numerosos estudios sobre compuestos polinucleares, homo- y heterometálicos, que han conducido a una mejor comprensión de cómo los parámetros estructurales condicionan las propiedades magnéticas. Esto ha permitido el diseño de compuestos con **propiedades magnéticas deseadas**.

En este sentido, un campo de gran interés en la actualidad y un gran reto para el químico de la coordinación, es la síntesis de compuestos homo- o heteropolinucleares que puedan ser utilizados como **imanes moleculares**.

En el campo de la Química de la Coordinación se han seguido dos estrategias generales para el diseño de este tipo de compuestos¹³. En primer lugar, ensamblar de forma ferromagnética unidades moleculares con un alto espín en el estado fundamental. Y en segundo lugar, ensamblar cadenas ferrimagnéticas de forma ferromagnética en todo el retículo cristalino.

¹ En el caso de X=Br, esta dependencia no es tan exacta.

I.1 Naturaleza del ligando puente.

Hoy está establecido que el mecanismo de la interacción magnética es puramente orbital. Los parámetros que definen los **orbitales magnéticos** (orbitales de los iones metálicos que describen los electrones desapareados de cada fragmento metálico, deslocalizados sobre los átomos del entorno de coordinación) no son otros que la naturaleza del ión metálico, la naturaleza del ligando puente y la geometría de la molécula.

En lo que respecta al metal, hay que indicar que el Cu(II) ha sido tradicionalmente el ión más utilizado para abordar el estudio de las interacciones magnéticas. Su configuración electrónica, d^9 , simplifica estos estudios.

Históricamente, el primer compuesto en dónde se observó acoplamiento magnético entre iones Cu(II), concretamente de tipo antiferromagnético ^{14,15}, fue en $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (fig. 2), en el que cuatro grupos acetato hacen de puente de forma simétrica entre dos átomos de Cu(II). Posteriormente, diversos complejos di- y polinucleares con una gran variedad de ligandos puente han sido estudiados.

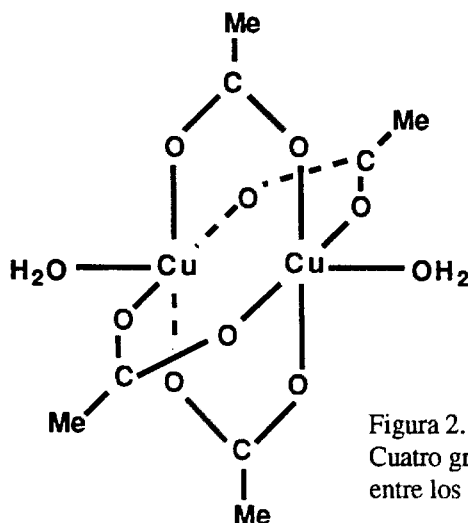


Figura 2. Estructura del Acetato de Cu(II). Cuatro grupos acetatos hacen de puente entre los dos átomos de Cu(II).

En el complejo anteriormente citado, el grupo puente es un grupo carboxilato. Aunque la interacción magnética a través de ligandos *carboxilato* ha sido intensamente estudiada, sin embargo, las múltiples posibilidades de conformación de dicho ligando hace

difícil un estudio global que conduzca a criterios generales que correlacionen aspectos estructurales y propiedades magnéticas.

Los principales tipos de conformación del ligando carboxilato se observan en la Figura 3.

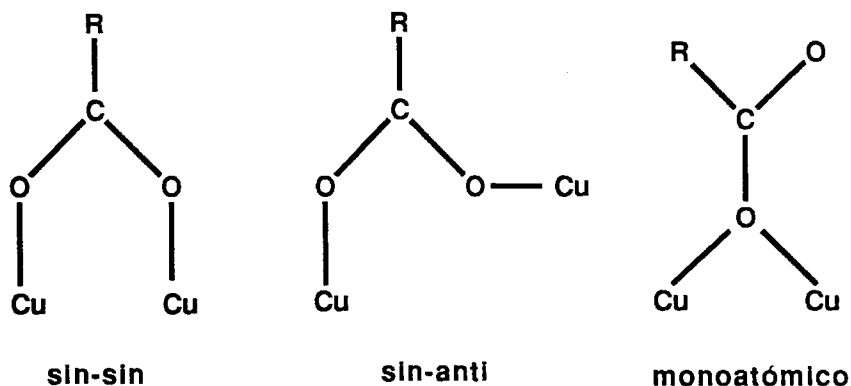


Figura 3. Principales tipos de puentes carboxilatos.

Un cuarto tipo de conformación del grupo -COO puede ser considerada: *anti-anti*. No obstante, hay que indicar que esta conformación es más propia del ligando oxalato ¹⁶, por lo que no será considerada en la siguiente exposición.

Los compuestos dinucleares dónde el ligando carboxilato tiene conformación *sin-sin* son los más numerosos y los que se pueden acoger a criterios más generales en cuanto al tipo de interacción que presentan. Todos tienen comportamiento antiferromagnético, con valores de $2J$ relativamente importantes.

En la Tabla I se recogen algunos de los ejemplos más característicos encontrados en la bibliografía para compuestos dinucleares del tipo $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{CR})_2\text{L}]_2$ ¹⁷.

Tabla I. Valores de $2J$ para los compuestos $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{CR})_2\text{L}]_2$

R	L	$-2J$ (cm^{-1})
Me	H_2O	284
Et	H_2O	311
Pr	H_2O	324
CF_3	Quin	310
CH_2F	Quin	364
CH_3	Quin	320
CH_2Cl	Quin	331
CCl_3	2-Cl,py	257
CH_3	Br	429

Me= Metilo; Et= Etilo; Pr= Propilo; Quin= Quinolina y Py= Piridina

Este comportamiento antiferromagnético ha sido teóricamente explicado mediante varios modelos ¹⁸, pero de forma más cualitativa, la interacción puede entenderse en base a la conformación que adopta el puente triatómico O-C-O, que posibilita un solapamiento efectivo de los orbitales magnéticos (fig. 4a), lo que conduce a una estabilización energética importante del estado fundamental singlete.

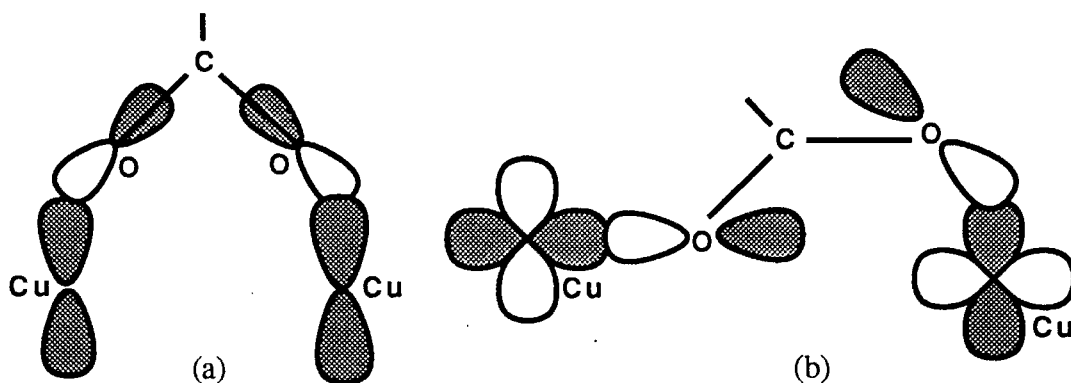


Figura 4. Orbitales magnéticos de un complejo dinuclear de $\text{Cu}(\text{II})$ con carboxilato puente en conformación sin-sin (a) y sin-anti (b).

Por otra parte, existe descrito en bibliografía, un gran número de ejemplos de complejos dinucleares de $\text{Cu}(\text{II})$ dónde el ligando carboxilato puente presenta un modo de coordinación *monoatómico*. En la Tabla II se recogen algunos de los ejemplos más

representativos junto con los valores de $2J$ encontrados ¹⁹, que son, como se puede observar, relativamente pequeños.

Tabla II. Valores de $2J$ para dinucleares de Cu(II) con puente carboxilato monoatómico

Compuesto	$2J$ (cm ⁻¹)
¹ Cu ₂ (AE) ₂ (CH ₃ COO) ₂	-0.5
² Cu ₂ A ₄ (H ₂ O) ₄ ·4H ₂ O	-4.30
³ Cu ₂ (5-CH ₃ O-L) ₂ (CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O	-3.08
⁴ Cu ₂ G(CH ₃ COO) ₂ ·CH ₃ OH	-3.00
⁵ Cu ₂ L ₂ (CH ₃ COO) ₂	-2.66
⁶ Cu ₂ X ₂ (CH ₃ COO) ₂ ·H ₂ O·C ₂ H ₅ OH	1.26
⁷ Cu ₂ (5-NO ₂ -L) ₂ (CH ₃ COO) ₂	-3.02
⁸ Cu ₂ (5-Br-L) ₂ (CH ₃ COO) ₂	-3.68

¹AE=7-amino-4-metil-5-aza-3-hepten-2-onato. ²A=(C₆H₅)COHCH₂COO⁻; ³L=anión N-metil-N'-(5-metoxisaliciliden)-1,3-propano di aminato; ⁴G=anión N,N'-bis(2-((o-hidroxibenzidriliden) amino)etil)-1,2 etanoediaminato; ⁵L=anión N-metil-N'saliciliden-1,3-propanediaminato; ⁶X= N-(1,1-dimetil-2-hidroxi)etil salicilaldimina; ⁷L=⁸L=N-metil-N'-(salicilideno)-1,3-propanodiamina.

Sin embargo, el número de ejemplos de compuestos polinucleares de Cu(II) dónde el ligando carboxilato puente presenta conformación *sin-anti* y cuyas propiedades magnéticas hayan sido estudiadas, es mucho menor que en los dos casos anteriores. Dichos compuestos presentan comportamiento ferro- o antiferromagnético, pero siempre con valores absolutos pequeños del parámetro de canje J . Hay que indicar que, a excepción de un compuesto tetranuclear ²⁰, el resto son polinucleares en cadena ²¹⁻²⁶. El reducido número de trabajos publicados sobre las propiedades magnéticas en este tipo de compuestos hace que no se haya establecido, hasta el momento, una correlación entre la conformación del grupo carboxilato y las propiedades magnéticas que generan los compuestos polinucleares obtenidos. No obstante, el comportamiento magnético mostrado para los compuestos descritos en bibliografía, puede entenderse en base al desfavorable solapamiento de los orbitales magnéticos. La desfavorable orientación de estos orbitales magnéticos (fig. 4b) hace que la integral de solapamiento y por consiguiente la componente

antiferromagnética, sea prácticamente nula.

La naturaleza poliatómica de este puente es la causa de los pequeños valores encontrados para la componente ferromagnética. La magnitud de la componente ferromagnética está determinada por los extremos de la densidad de solapamiento entre los orbitales magnéticos ²⁷. En compuestos polinucleares donde el ligando puente es monoatómico, estos extremos, positivos o negativos, pueden ser grandes y por tanto J_F también lo será. Para ligandos puentes poliatómicos, cada orbital magnético está deslocalizado sobre varios átomos del puente, de modo que la densidad de solapamiento se extiende sobre el puente sin existir ningún máximo de gran magnitud.

En resumen, la desfavorable orientación de los orbitales magnéticos y la naturaleza polinuclear del grupo puente hacen que los valores de J encontrados para estos compuestos sean de magnitud reducida, bien de un signo u otro.

Una vía de interacción magnética de más difícil configuración es aquella transmitida vía *enlace de hidrógeno*. El número reducido de ejemplos cuyas propiedades magnéticas y estructurales estén claramente descritas, incita a afrontar este tipo de síntesis, con la finalidad de obtener una variedad importante de compuestos que permitan un estudio más generalizado de los parámetros estructurales que condicionan el comportamiento magnético. El estudio de la interacción magnética propagada a través de enlaces de hidrógeno presenta, asimismo, un interés adicional, en relación con las posibilidades de controlar el empaquetamiento y la interacción magnética entre cadenas monodimensionales que generen edificios moleculares de propiedades magnéticas deseadas.

Históricamente, la formación de complejos dinucleares entre fragmentos monoméricos mediante enlace de hidrógeno fue sugerida por Kida ²⁸ para una serie de complejos $[\text{Co}_2(\text{EtaH})_3(\text{Eta})_3]\text{X}_3$, donde EtaH es 2-aminoetanol. Su existencia fue definitivamente establecida con el estudio estructural de una serie de complejos de Cu(II), Ni(II) y Co(III) con ligandos amino y/o imino alcohol ²⁹.

En este tipo de compuestos, el átomo de hidrógeno hace de puente entre dos átomos de oxígeno que forman parte de la esfera de coordinación de los iones metálicos de los respectivos fragmentos mononucleares. El estudio magnético de estos compuestos ha mostrado que estos puentes triatómicos favorecen el solapamiento de los orbitales magnéticos, presentando todos ellos comportamiento antiferromagnético con valores de $2J$

del orden de 100 cm^{-1} . Por otra parte, en otra serie de compuestos estudiados del tipo $[\text{Cu}_2(\text{tren})_2\text{X}_2]^{2+}$ ($\text{tren} = 2,2',2''\text{-triaminotrietilamina}$ y $\text{X} = \text{NCO}$ ó NCS) y dónde el átomo de hidrógeno está incluido en un puente más extenso que para los compuestos anteriores, los valores encontrados del parámetro de canje fueron considerablemente menores ³⁰. No obstante, aunque estas diferencias parecen poner de manifiesto una fuerte influencia de la extensión del puente de hidrógeno en el valor de la interacción de cambio, hay que tomarlas con cierta precaución y en todo caso, sólo pueden ser aplicadas a compuestos dinucleares de Cu(II) , puesto que para otra serie de compuestos dinucleares de Cr(II) y en los que la interacción de canje también se transmite vía enlaces de hidrógenos a tres centros, según el esquema $\text{Cr-O}\cdots\text{H}\cdots\text{O-Cr}$, los valores observados del parámetro de canje fueron siempre sensiblemente inferiores que aquéllos de Cu(II) del tipo $\text{Cu-O}\cdots\text{H}\cdots\text{O-Cu}$ ³¹.

Un análisis teórico recientemente realizado ³² sobre el compuesto modelo indicado en la Figura 5, ha puesto de manifiesto que la diferencia de energía entre el estado triplete y singlete disminuye al aumentar la distancia entre los átomos dador y aceptor en el enlace de hidrógeno ($\text{O-O}'$). Esta variación es prácticamente lineal para valores de $d(\text{O-O}') > 2.5 \text{ \AA}$.

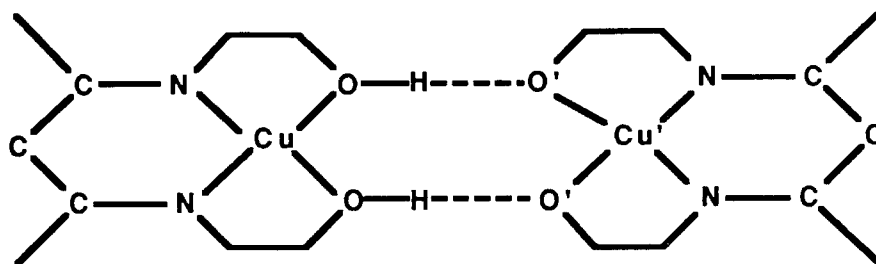


Figura 5. Estructura del compuesto dinuclear de Cu(II) por puente de hidrógeno utilizado como modelo.

Al comparar el valor de $2J$ encontrado experimentalmente y el calculado según este análisis para el complejo de Bertrand ^{29a}, base del modelo elegido, se observa una diferencia de aproximadamente 35 cm^{-1} . Esta diferencia, aunque ligeramente superior a las encontradas en otras correlaciones magneto-estructurales, muestra que es posible hacer un estudio de los parámetros que rigen el comportamiento magnético en base a un modelo teórico.

No obstante, hay que señalar que otra serie de parámetros que deben tener importancia, como el ángulo diedro entre los planos de coordinación, la localización del

átomo de hidrógeno en el puente o la distancia Cu-Cu, no se han tenidos en cuenta en esta correlación.

I.2 Magnetismo en sistemas heteropolimetálicos.

Si bien, como se dijo anteriormente, los sistemas más intensamente estudiados, a nivel de sus propiedades magnéticas, han sido los homopolimetálicos, especialmente de Cu(II), el estudio magneto-estructural en sistemas **heteropolinucleares** presenta un mayor interés. Esto es así, debido a que, como indicamos anteriormente, en algunas metaloproteínas, como el citocromo c oxidasa y la superoxidodismutasa de CuZn, el sitio activo es de naturaleza heteropolimetálica; cómo si la Naturaleza tuviera "preferencia" por éste, en detrimento de un centro metálico homopolinuclear. Y además, porque estos sistemas heteropolinucleares pueden presentar una mayor variedad de propiedades y en algunos casos ser precursores de materiales con nuevas propiedades: superconductividad, magnetización espontánea, etc.

Aunque el número de trabajos realizados acerca del magnetismo en sistemas heteropolimetálicos es sensiblemente menor que para compuestos de Cu(II), se encuentran, descritos en bibliografía, algunos ejemplos de compuestos heterobimetálicos, estructuralmente bien caracterizados y cuyas propiedades magnéticas han sido estudiadas ³³.

Dos de los sistemas bimetálicos mejor conocidos desde el punto de vista de sus propiedades magnéticas es el Cu(II)-VO(II) y Cu(II)-Cr(III). Estos sistemas han servido como ejemplos clásicos para poner de manifiesto la importancia de la simetría de los orbitales magnéticos de los iones metálicos en el comportamiento magnético, ya que generalmente sus orbitales magnéticos presentan lo que se denomina **ortogonalidad estricta** (fig. 6). Esta ortogonalidad hace que la integral de solapamiento total sea nula, generando un comportamiento ferromagnético ³³.

Si bien, este mismo fenómeno puede darse en compuestos polinucleares, cuyos orbitales magnéticos tengan la misma simetría, como consecuencia de sus características estructurales, la denominada **ortogonalidad accidental**, el difícil control de los parámetros estructurales responsables de esta ortogonalidad, hace de la elección de los pares Cu(II)-Cr(III), Cu(II)-VO(II) o Ni(II)-Cr(III) una mejor vía para la obtención de ferroimanes moleculares. Así, recientemente, Verdaguer y col. han descrito el compuesto CsNi[Cr(CN)₆]·2H₂O, un sólido bimetálico tridimensional con ligandos puentes CN⁻ que presenta magnetización espontánea a 90 K ³⁴.

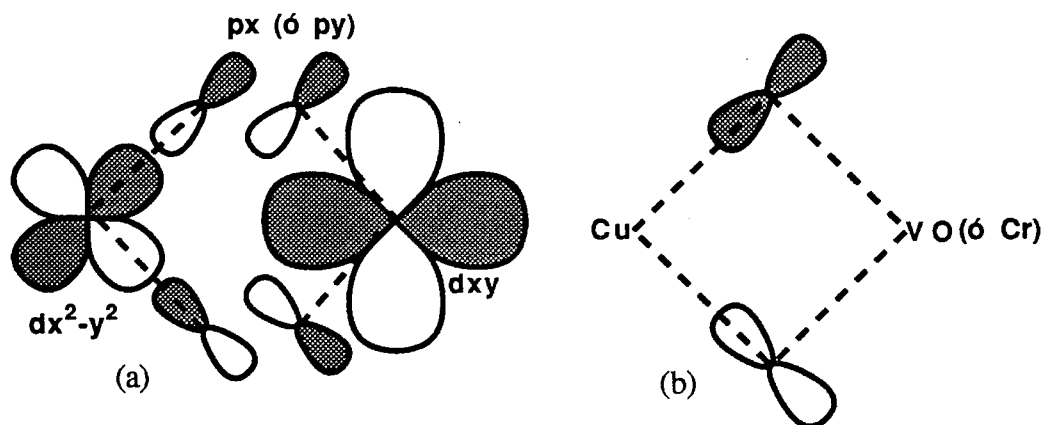


Figura 6. Ortogonalidad estricta de los orbitales magnéticos (a) y densidad de solapamiento (b) de dichos orbitales para complejos Cu(II)-Cr(III) y Cu(II)-VO(II).

No obstante, hay que hacer notar que si bien este fenómeno de ortogonalidad de los orbitales magnéticos es independiente de las características estructurales del fragmento Cu-X-M (M: Cr o VO), sí está condicionado a que ambos metales adopten geometrías en las que sus orbitales magnéticos sean ortogonales. Por ejemplo, en compuestos Cu(II)-Cr(III) dónde los iones Cu(II) y Cr(III) presentaran geometría Td y Oh, respectivamente, no se daría este fenómeno de la ortogonalidad estricta entre los orbitales magnéticos de ambos iones.

Si bien esta ortogonalidad estricta es la responsable del comportamiento ferromagnético, la magnitud de esta interacción viene determinada por el carácter monoatómico o poliatómico del ligando puente. Así, para el complejo $[\text{CuVO}((\text{fsal})_2\text{en})]$ ³⁵ dónde el ligando puente es un átomo de oxígeno, el valor calculado de J es de 120 cm^{-1} , mientras que en el complejo $[(\text{tmen})(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{VO}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)]$ ³⁶, con un grupo oxalato haciendo de puente entre los iones Cu(II) y VO(II), el valor encontrado de J ha sido de 1 cm^{-1} . Esto es debido, como se explicó anteriormente, a que el valor de la componente ferromagnética depende de los máximos que alcanza la densidad de solapamiento de los orbitales magnéticos, y estos máximos son mayores cuando los puentes son de tipo monoatómico que para los poliatómicos, dónde la densidad de solapamiento se reparte por todos los átomos del puente sin alcanzar máximos importantes.

En la Tabla III se recogen algunos de los ejemplos más significativos descritos en bibliografía de compuestos bimetalicos Cu-Cr y Cu-VO dónde se pone de manifiesto la importancia del ligando puente en la extensión del ferromagnetismo³⁵⁻⁴⁰.

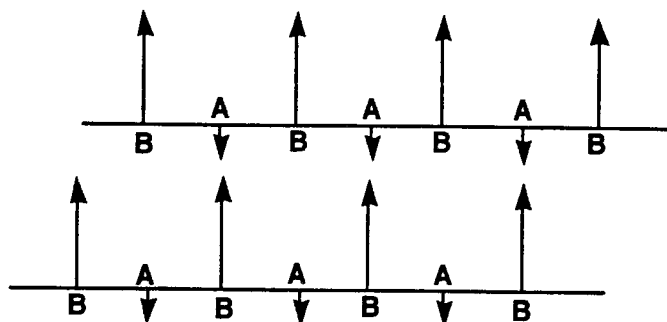
Tabla III. Valores de J para compuestos Cu(II)-Cr(III) y Cu(II)-VO(II) en función del ligando puente.

compuesto	ligando puente	J(cm ⁻¹)
¹ [CuCr[(fsal) ₂ en(H ₂ O) ₂]Cl]	fenolato	105
² [Cu{(OH) ₂ Cr(cyclam)} ₂](ClO ₄) ₄	hidroxilo	50
³ [Cr(tetb)(OH) ₂ Cu(bypy)](ClO ₄) ₄	hidroxilo	25
⁴ [(Salen)Cr(pdmg)Cu](ClO ₄)	oximato	12.6
⁵ [(Salen)Cr ₂ (dmg) ₂ Cu]	oximato	13
⁶ [(Salen)Cr(CuA) ₂](ClO ₄)	imidazolato	8
[CuVO(fsalm) ₂ en]	fenolato	118
⁷ [tm(en)(H ₂ O)Cu(ox)VO(H ₂ O)(ox)]	oxalato	1

¹(fsal)₂en=N,N'-(2-hidroxi-3-carboxibenzilideno)-1,2-diaminoetano. ²cyclam=1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano. ³Tetb= 5,7,7,12,14,14-hexametil-1,4-tetraazaciclotetradecano; bypy= 2,2'-bipiridilo. ⁴Salen=N,N'-etilenbis(oxosalicildiamato); pdmg= 3,9-dimetil-4,8-diazaundeca-3,8-diene-2,10-diona dioximato. ⁵dmg= dimetilglioxima. ⁶A= 4-(6-metil-8-oxo-2,5-diazanona-1,5,7-trienil) imidazol. ⁷tm(en)= Tetrametiletilendiamina; ox= oxalato.

Otro sistema bimetalico intensamente estudiado es el S=1/2-S=5/2. El interés de estos sistemas radica, por una parte, en su potencialidad para ser usados como ferroimanes moleculares y por otra, por la existencia de un centro Cu(II)-Fe(III) de alto espín en el centro activo del citocromo c oxidasa. La convergencia, en estos sistemas, de este doble interés físico y bioinorgánico, hace de ellos uno de los sistemas bimetalicos de mayor interés en la actualidad.

La idea de obtener un ferroimán molecular partiendo de una unidad bimetalica donde la interacción entre ambos centros paramagnéticos es de naturaleza antiferromagnética, se puede entender con la ayuda del siguiente esquema.



La interacción antiferromagnética en una cadena monodimensional donde los espines de los iones metálicos son diferentes (S_A y S_B), conduce a un espin residual, no nulo, en toda la cadena. Estas cadenas ferrimagnéticas se extienden a toda la red tridimensional interaccionando de forma antiferro- o ferromagnética. En el primer caso, el momento magnético alcanza un máximo a una temperatura cercana al ordenamiento tridimensional (temperatura crítica) ⁴¹, mientras que en el segundo caso, el momento magnético diverge como consecuencia del ordenamiento tridimensional ferromagnético, y para temperaturas más bajas de la crítica, el sistema se comporta como un imán ⁴².

Los parámetros a optimizar se derivan del propio esquema: i) la diferencia de espines S_A y S_B debe ser lo más grande posible (Cu(II)-Mn(II), Cu(II)-Fe(III), Cu(II)-Gd(III), etc). ii) la interacción antiferromagnética dentro de la cadena, entre los iones metálicos, debe ser también lo más grande posible. iii) las cadenas deben posicionarse en el retículo cristalino de forma que no haya una compensación de los espines residuales de las cadenas monodimensionales.

En la actualidad, la principal dificultad para la obtención, por esta vía, de imanes moleculares es el poco control existente para la obtención de un orden ferromagnético 3D a partir de cadenas bimetalicas monodimensionales. En este sentido, para alcanzar valores de temperatura crítica mayores se requiere que las cadenas ferrimagnéticas monodimensionales interaccionen entre sí, bien por interacción dipolar, bien a través de enlaces covalentes formados por grupos apropiados incorporados en dichas cadenas, para dar lugar, en el último caso a redes bimetalicas 2D y 3D ordenadas.

Si bien, la obtención de ferroimanes moleculares es un tema de gran actualidad, la modelización magneto-estructural del sitio activo del citocromo c oxidasa es uno de los retos permanente para los grupos de Magnetismo Molecular.

La naturaleza de la interacción en el cit c es del mismo tipo que la existente entre los pares metálicos de un sistema bimetálico Cu(II)-Mn(II) que pueda comportarse como un ferromán molecular. En efecto, la existencia de un átomo de Fe(III) de alto espín y la existencia de un ligando, cuya naturaleza es aún desconocida, que trasmite extraordinariamente bien la interacción de canje, generan un comportamiento antiferromagnético en el par Cu-Fe ($S=1/2-S=5/2$) de forma que el parámetro de canje medido es de $J \geq -200 \text{ cm}^{-1}$ ⁸.

Este comportamiento magnético puede entenderse en base a la configuración d^5 del ion Fe(III), a la presencia del ligando puente y a la de un ion Cu(II) cuya geometría no provoca una ortogonalidad de los orbitales magnéticos de ambos metales. El parámetro de canje J puede expresarse como la suma de todas las J procedentes de la interacción de cada uno de los orbitales del Fe(III) con el orbital del Cu(II), ϕ_{Cu}

$$J = J(\phi_{\text{Cu}}-d_{x^2-y^2}) + J(\phi_{\text{Cu}}-d_{xy}) + J(\phi_{\text{Cu}}-d_{xz}) + J(\phi_{\text{Cu}}-d_{yz}) + J(\phi_{\text{Cu}}-d_{z^2})$$

Generalmente la J antiferromagnética, debida a la interacción de los orbitales magnéticos con simetría idéntica es predominante en valor absoluto sobre el resto de las componentes, y el resultado es un comportamiento global antiferromagnético fuerte. Un comportamiento magnético similar, aunque de menor valor total de J que en el citocromo c oxidasa, ($J = -78 \text{ cm}^{-1}$), ha sido observado para el compuesto $[\text{CuFe}(\text{fsa})_2\text{en}]$ descrito por Kahn y colaboradores ³⁷ y en el que dos átomos de oxígeno de grupos fenolatos hacen de puente entre los dos iones metálicos. Las propiedades magnéticas de este compuesto han sido explicadas en base a la fuerte contribución antiferromagnética $J(d_{x^2-y^2} - d_{x^2-y^2})$ que se produce como consecuencia de la estructura que presenta el compuesto, en la que los planos ecuatoriales de coordinación de ambos centros magnéticos son paralelos, ocupando cada uno de los átomos de oxígeno puente una de estas posiciones ecuatoriales.

Hay que señalar que, hasta la actualidad, los compuestos de tipo CuFe(porfirina) propuestos como modelos del sitio activo del cit c oxidasa, han mostrado interacciones antiferromagnéticas débiles ⁴³, debido posiblemente a la no existencia de la vía de interacción a través de un orbital $d_{x^2-y^2}$. En este sentido sólo una posición conveniente del átomo puente en una adecuada geometría de la esfera de coordinación del átomo de Cu(II) en compuestos CuFe(porfirina), podrá reproducir este comportamiento antiferromagnético fuerte.

I.3 Antecedentes propios y objetivos.

El trabajo que se presenta en esta memoria es una continuación del trabajo realizado por este grupo de investigación durante los últimos años, el cual se ha dirigido a la síntesis y posterior estudio estructural y magnético de compuestos polinucleares de Cu(II) con diversos ligandos puentes.

Un énfasis especial se ha puesto en la obtención de complejos polinucleares de Cu(II) dónde la interacción se trasmite mediante grupos carboxilatos con conformación sin-anti y en aquéllos dónde esta interacción sea vía enlace de hidrógeno. El número de ejemplos de este tipo de compuestos descritos en bibliografía y cuyas propiedades estructurales y magnéticas estén bien determinadas es reducido.

En primer lugar, para la obtención de especies polinucleares de Cu(II) dónde el puente carboxilato presente conformación sin-anti, nos hemos servido de la estrategia de incorporar este grupo a un ligando potencialmente bidentado. Si bien, la conformación sin-anti del grupo -COO genera especies polinucleares en cadenas o capas, la incorporación de este grupo en un ligando polidentado, puede también favorecer la formación de oligómeros de dos, tres, cuatro o más unidades.

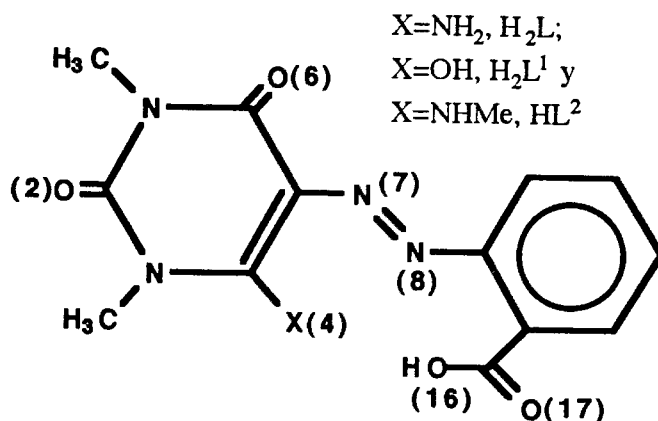


Figura 7. Esquema general de los ligandos referidos, con la abreviación y la numeración de los átomos que se utiliza habitualmente.

En efecto, la posición del grupo carboxilato en este tipo de ligando (fig. 7) le fuerza, en primer lugar, a coordinarse bien de forma monoatómica o bien diatómica, presentando en

esta última, conformación sin-anti. Esto es debido a que, a priori, no es posible obtener la conformación sin-sin debido a la posición relativa de los grupos -azo y -X del anillo pirimidínico con respecto al grupo carboxilato. En segundo lugar, la menor versatilidad de este grupo -COO, en comparación por ejemplo con un acetato libre, junto con su posición relativa en el ligando podría favorecer la formación de compuestos polinucleares de menor nuclearidad, $[LCu]_n$ ($n = 2, 3, 4\dots$), especialmente mediante la introducción de un segundo ligando monodentado que pueda romper la estructura en cadenas infinitas.

Estos aspectos han sido confirmados en trabajos propios anteriores, al ser aislado, con el ligando H_2L ($X=NH_2$), un compuesto tetranuclear en el que efectivamente el grupo carboxilato hace de puente entre los cuatro átomos de Cu(II), presentando conformación sin-anti ^{24,44} (fig. 8). El estudio de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura puso de manifiesto la existencia de una interacción ferromagnética entre los iones de Cu(II), con un valor de $J = 6.5 \text{ cm}^{-1}$.

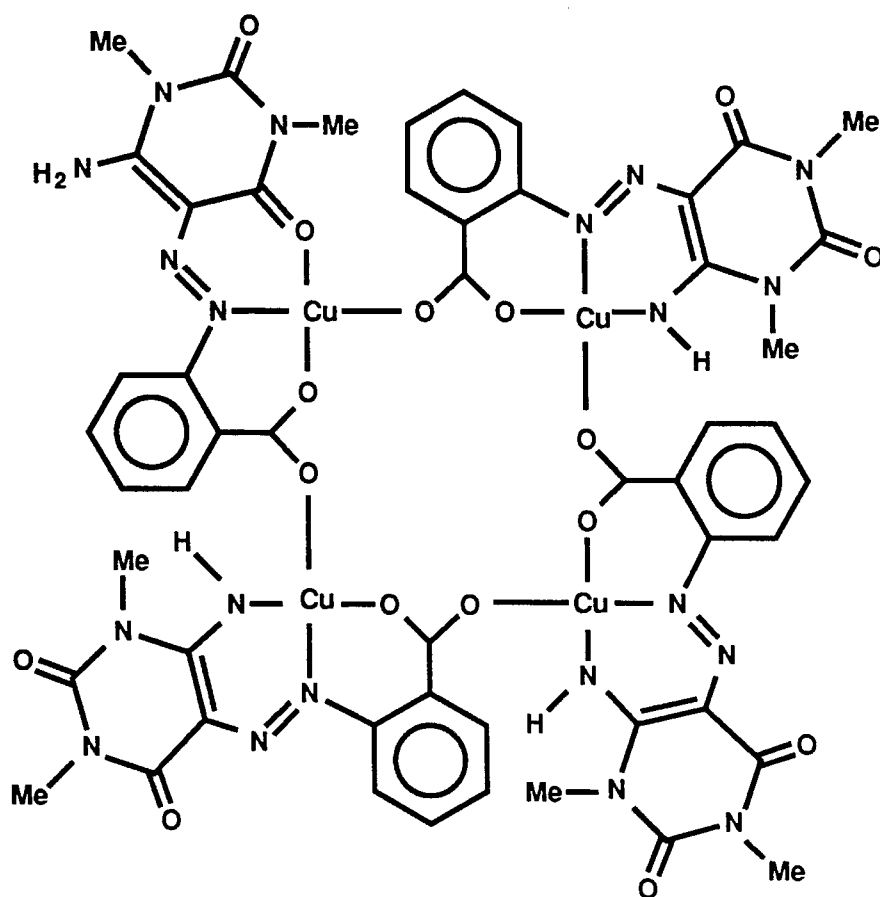


Figura 8. Representación esquemática de la estructura de $[Cu(L)_3(HL)(NO_3)(H_2O)] \cdot 2H_2O$.

La obtención de este interesante compuesto, tanto desde el punto de vista de sus características estructurales como de sus propiedades magnéticas, ha abierto una línea de investigación en nuestro grupo. Con este antecedente, el *primer objetivo* del presente trabajo es la síntesis, a partir de los ligandos H_2L^1 y HL^2 de compuestos polinucleares de Cu(II), tanto de cadenas infinitas como de aquéllos que contengan un número finito de unidades, en los que el ligando puente sea un grupo carboxilato en conformación sin-anti.

El interés de estos compuestos radica, fundamentalmente, en la posible existencia de interacción ferromagnética entre los iones Cu(II), debido, precisamente, a la conformación del grupo carboxilato. En este sentido, es oportuno resaltar que el número de compuestos de coordinación, estructuralmente bien caracterizados, en los que se haya puesto de manifiesto una interacción ferromagnética entre los iones metálicos es sensiblemente más reducido que aquéllos que muestran un comportamiento antiferromagnético.

La existencia de átomos, como O(6) y O(2), susceptibles de interaccionar con átomos metálicos de unidades vecinas, podría posibilitar la extensión de estas unidades polinucleares a redes tridimensionales, lo cual podría traducirse, desde el punto de vista de las propiedades magnéticas, en la extensión de una interacción ferromagnética en tres dimensiones.

Este tipo de ligandos H_2L^1 y H_2L^2 está igualmente adaptado para la formación de especies polinucleares mediante enlace de hidrógeno entre los "fragmentos monoméricos". Esto es debido a la existencia de átomos como O(17), O(4), O(6), etc, susceptibles de formar enlaces del tipo $(LCu)-X \cdots H \cdots X'-(CuL)$ donde X, X' = O(17), O(6), oxígeno de una molécula de H_2O , NH de una diazina, etc.

Si bien estos ligandos están adaptados para este fin, no es totalmente controlable la formación de este tipo de especies. En general, la síntesis de compuestos polinucleares mediante enlace de hidrógeno presenta esta dificultad. No obstante, trabajos anteriores realizados en nuestro grupo de investigación con ligandos similares, han puesto de manifiesto la viabilidad de esta ruta. Así, en el compuesto $[CuL(py)]$ ^{44,45} (fig. 9), se ha observado un enlace de hidrógeno entre el átomo de oxígeno O(17) no coordinado del grupo carboxilato y el -NH del anillo de uracilo de una unidad vecina. El estudio de la susceptibilidad magnética en el rango de temperatura 298-5K ha puesto de manifiesto la existencia de un comportamiento antiferromagnético, con un valor de $2J = 6.5 \text{ cm}^{-1}$.

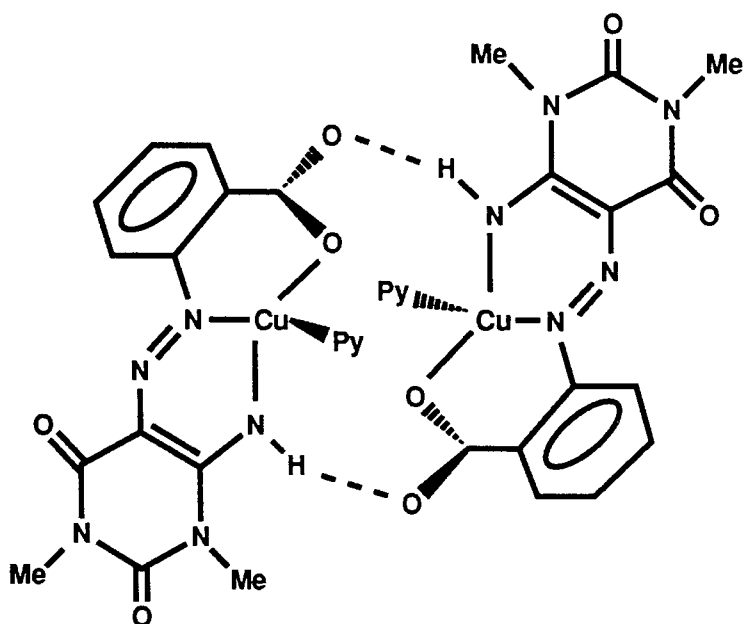


Figura 9. Representación esquemática de la estructura dinuclear por puente de hidrógeno de $[\text{Cu}(\text{L})(\text{Py})]_2$.

Con este antecedente, un *segundo objetivo* del presente trabajo, es aislar fragmentos mononucleares de $\text{Cu}(\text{II})$ que puedan derivar en especies polinucleares mediante la formación de enlaces de hidrógeno, y poder así realizar un posterior estudio de la relación entre las características estructurales y las propiedades magnéticas encontradas, que nos permita desvelar la dependencia del parámetro de canje J con los parámetros estructurales.

Por otra parte, hemos abordado en la presente Memoria, la síntesis, caracterización y estudio de las propiedades magnéticas de sistemas heteropolinucleares.

La síntesis de compuestos heteropolinucleares requiere, en primer lugar, un ligando perfectamente adaptado para este fin. Una estrategia, comúnmente utilizada para la obtención de estas especies es servirse de un precursor monomérico adecuado que pueda ser utilizado como “ligando” y permita construir escalonadamente moléculas heterometálicas.

Basándonos en esta vía de síntesis y siguiendo con el estudio de la coordinación de ligandos derivados de pirimidinas sustituidas en posiciones 5 y 6, hemos utilizado el ligando H_2L^3 que aparece esquematizado en la figura 10.

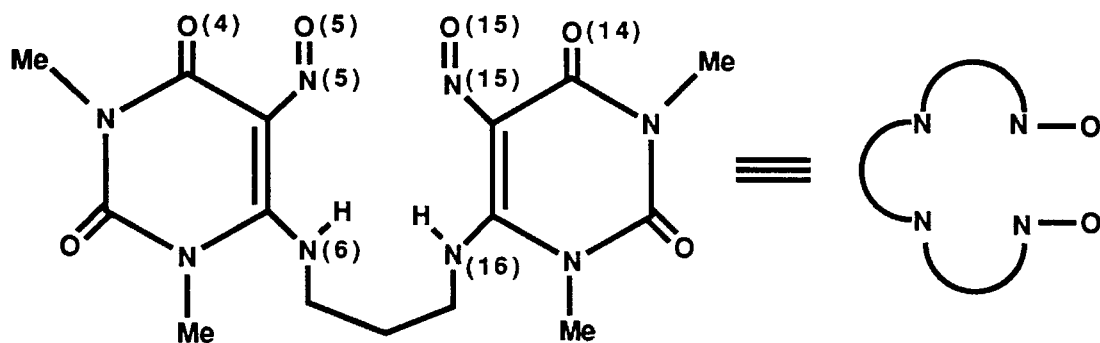
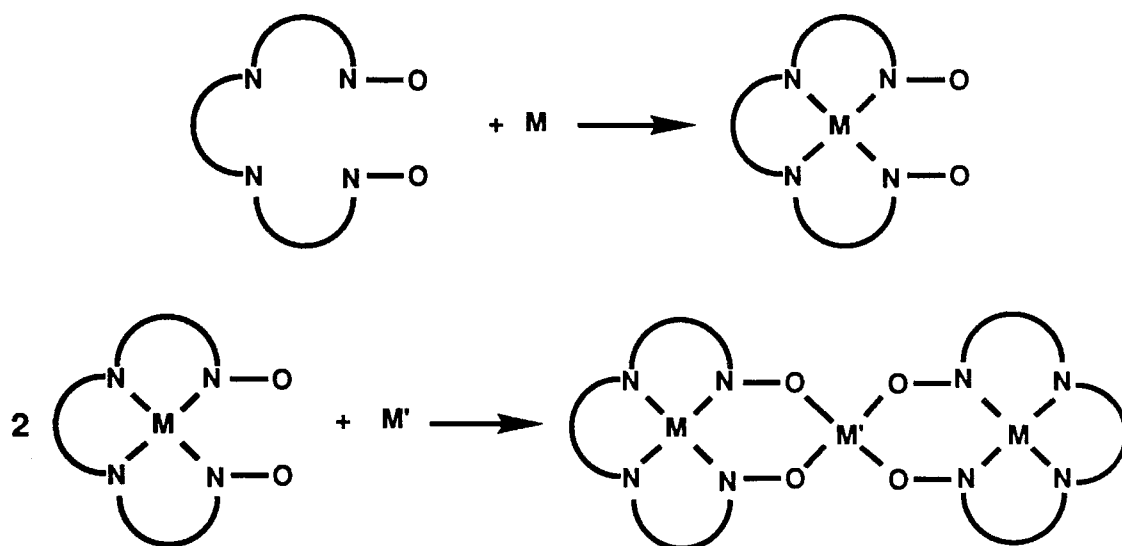


Figura 10. Estructura del ligando H_2L^3 con la numeración de los átomos empleada y su representación esquemática.

Las características de este ligando, i) tetradentado N_4 , de tipo semimacrocíclico, favorable para la complejación de un gran número de metales, ii) la presencia de dos grupos nitroso-oxima, que pueden coordinarse a un segundo metal y iii) la existencia de átomos como O(6) y O(2), susceptibles de formación de enlaces intermoleculares, lo hacen muy versátil y adaptado, no sólo para la formación de especies homo- y heteropolinucleares, sino también para el estudio de una importante variedad de temas en Química de la Coordinación, tales como la coordinación de elementos f, la preparación de compuestos del tipo YBaCuO (precursores de cerámicas superconductoras), la complejación de elementos como Mn(II) o Fe(II) y Fe(III) por su sitio pseudoporfirínico, etc.

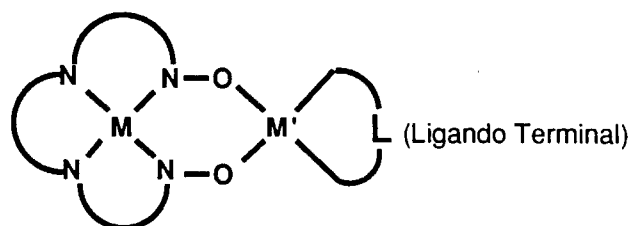
El *tercer objetivo* de la presente memoria es mostrar la potencialidad de este ligando, como inicio de un trabajo más extenso que, en la actualidad, se realiza en nuestro Grupo de Investigación. Más concretamente, el interés se centra, por una parte, en aislar el adecuado precursor monomérico de Cu(II) que permita la posterior obtención de especies homo- y heteropolimetálicas, y por otra, en poder aislar algunas de estas especies polinucleares que puedan verificar la viabilidad de este ligando para estos fines.

La formación de especies trinucleares (homo- o bimetálicas) a partir del ligando H_2L^3 se puede comprender con la ayuda del siguiente esquema:



En primer lugar, se aísla el compuesto monomérico, precursor de las especies polinucleares, el cual puede actuar como "ligando" y coordinar un segundo metal (diferente o no al primero) mediante las funciones nitroso-oxima o bien con la participación de los átomos de oxígeno O(4) y O(14)².

La obtención de especies dinucleares es también viable según el siguiente esquema, haciendo que el segundo ión metálico esté coordinado o se coordine simultáneamente a un "ligando terminal".



En estos compuestos polinucleares, la interacción entre centros metálicos tiene lugar con la participación de grupos nitroso-oxima. Este grupo está caracterizado por transmitir especialmente bien la interacción antiferromagnética.

² La existencia en este ligando de un equilibrio amino-nitroso-cetona \leftrightarrow imino-oxima-cetona \leftrightarrow imino-nitroso-enol será discutido más rigurosamente en el Capítulo II.

El grupo *oxima* es potencialmente ambidentado con posibilidades de coordinación a través del átomo de nitrógeno o del átomo de oxígeno. En la mayoría de los casos es el átomo de nitrógeno quien participa en la primera coordinación, en el compuesto monomérico, mientras que el átomo de oxígeno es generalmente el átomo que se coordina al segundo metal, bien de una unidad similar vecina, para dar compuestos homopolinucleares o de una unidad diferente que permita también la obtención de especies heteropolimetálicas ⁴⁶.

Excepto para sistemas Cu(II)-Cr(III), dónde, debido a la ortogonalidad estricta de los orbitales magnéticos de los iones Cu(II) y Cr(III), el comportamiento es ferromagnético ³⁸, el resto de los ejemplos descritos en bibliografía presentan comportamientos antiferromagnéticos con valores de J muy elevados en comparación con otros ligandos puente ⁴⁷. La función oxima propaga la interacción antiferromagnética de forma muy favorable y sin gran dependencia de factores geométricos que pudieran hacer descender considerablemente los valores del parámetro de canje J, debido, posiblemente, a la naturaleza σ sus orbitales ⁴⁸.

Así, para complejos trinucleares de Cu(II) de fórmula $[\text{CuL}_2(\text{CuL}')_2]\text{X}_2$, dónde L es dimetil o difenilglioxima y L' es 2,2'-bipiridilo, fenantrolina o *o*-fenilendiamina, se han calculado valores de $-3J$ (diferencia de energía entre el estado $S=1/2$ y $S=3/2$) entorno a 1000 cm^{-1} ⁴⁹. En el rango 300-80 K, el momento magnético de estos compuestos permanece prácticamente constante y con valores entorno a $1.85 \mu\text{B}$ por unidad trinuclear. Este comportamiento es el resultado de la fuerte interacción magnética que provoca un apareamiento electrónico casi completo a temperaturas próximas al ambiente, estando únicamente poblado el estado fundamental $S=1/2$.

A priori, y de acuerdo con los esquemas anteriores de formación de especies di- y trinucleares, H_2L^3 no está adaptado para la formación de especies polinucleares en cadena. **No obstante**, otros ligandos, derivados también del mismo anillo pirimidínico (fig. 11), **están** siendo objeto de estudio en la actualidad en nuestro Grupo de Investigación.

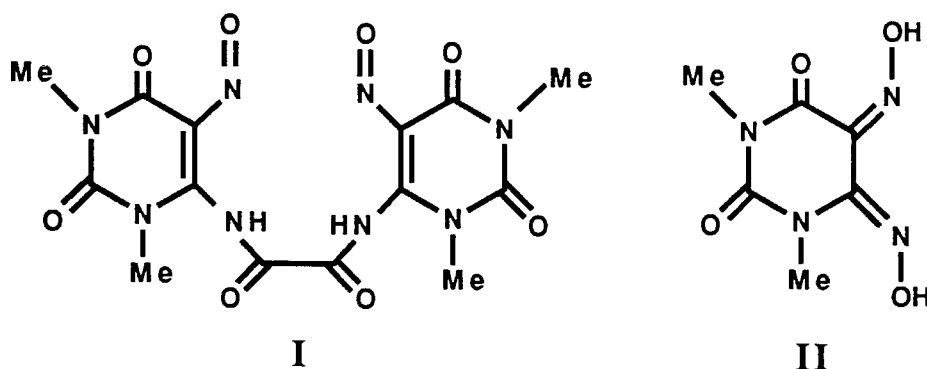
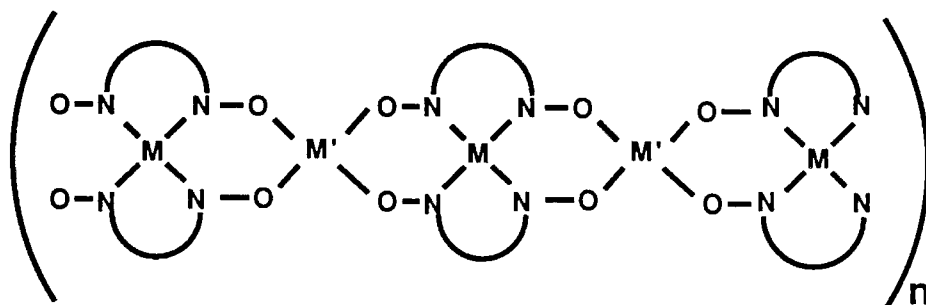


Figura 11. Algunos de los ligandos ya sintetizados adaptados para la formación de cadenas bimetalicas.

Si bien, no podemos todavía adelantar ningún resultado, en principio estos ligandos ofrecen la posibilidad de obtener compuestos heteropolimetálicos en cadenas, según el siguiente esquema.



La naturaleza de los sitios de coordinación, tanto interno (N_4) como externo (O_4), así como la existencia, una vez más, de átomos susceptibles de enlazar estas cadenas monodimensionales, hacen que esta familia de ligandos presenten un gran interés en relación con la obtención de cadenas bimetalicas Cu(II)-Mn(II) que puedan comportarse como un imán molecular.

Si bien, el presente trabajo no aborda explícitamente la síntesis de este tipo de compuestos, una de sus principales finalidades es el estudio de la coordinación de H_2L^3 con objeto de conocer las posibilidades que pueden ofrecer este tipo de ligandos.

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that proper record-keeping is essential for the integrity of the financial system and for the ability to detect and prevent fraud.

2. The second part of the document outlines the various methods used to collect and analyze data. It describes the use of statistical techniques to identify trends and anomalies in the data, and the importance of using reliable sources of information.

3. The third part of the document discusses the role of the auditor in the process. It explains that the auditor's primary responsibility is to provide an independent and objective assessment of the financial statements, and to ensure that they are prepared in accordance with the applicable accounting standards.

4. The fourth part of the document discusses the importance of communication in the auditing process. It emphasizes that the auditor must maintain open and effective communication with the client, and must be able to clearly and concisely communicate the results of the audit.

5. The fifth part of the document discusses the importance of ethics in the auditing profession. It explains that auditors must adhere to a strict code of ethics, and must be able to resist pressure from the client to engage in unethical behavior.

**BIBLIOGRAFIA
INTRODUCCION**

- 1 Solomon, E. I. *Metal Clusters in Proteins*, ed. L. Que, Jr. ACS Symposium Series 372; ACS, Washington D. C., **1988**, 116.
- 2 Sherif, S.; Hendrickson, W. A.; Smith, J. L. *J. Mol. Biol.* **1987**, 197, 273.
- 3 *Manganese Redox Enzymes*; Pecoraro, V. L. Eds; VCH **1990**.
- 4 a) Babcock, G. T.; Wikstrom, M. *Nature* **1992**, 356, 301.
b) Malmstrom, B. G. *Chem. Rev.* **1990**, 90, 1247-60.
- 5 King, T. E.; Orii, Y.; Chance, B.; Okunuki, K. eds. New York Elsevier, **1979**.
- 6 Kolks, G.; Lippard, S. J.; Waszcack, J. V.; Lilienthal, H. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 717. y referencias.
- 7 Fee, J. A.; Briggs, R. G. *Biochim. Biophys. Acta* **1975**, 400, 439.
- 8 a) Babcock, G.T.; Vickery, L.E.; Palmer, G. *J. Biol. Chem.* **1978**, 253, 2400.
b) Moss, T.H.; Shapiro, E.; King, T.E.; Beinert, H.; Hartzell, C.R. *J. Biol. Chem.* **1978**, 253, 8072.
- 9 Tweedle, M.F.; Wilson, L.J.; Garcia-Iniguez, L.; Babcock, G.T.; Palmer, G. *J. Biol. Chem.* **1978**, 252, 8065.
- 10 Hatfield, W.E. *Prog. Inorg. Chem.* **1975**, 19, 173.
- 11 Hatfield, W.E. *Magneto-Structural Correlation in Exchange Coupled Systems*. Dordrecht, D. Reidel **1985**, 555.
- 12 Hay, P.J.; Thibeault, J.C.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 4884.
- 13 Gatteschi, D.; Kahn, O.; Miller, J. S.; Palacio, F., Eds.; *Molecular Magnetic Materials*. NATO ASI Series E, Vol. 198; Kluwer: Dordrecht, **1991**.

-
- 14 Bleaney, B.; Bowers, K.D. *Proc. Royal. Soc. London. Ser. A.* **1952**, 214, 451.
- 15 Figgis, B.N.; Martin, R.L. *J. Chem. Soc.* **1956**, 3837.
- 16 a) Julve, M.; Verdaguer, M.; Kahn, O.; Gleizes, A.; Philoche-Levisalles, M. *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 368.
- b) Julve, M.; Verdaguer, M.; Kahn, O.; Gleizes, A.; Philoche-Levisalles, M. *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 368.
- c) Alvarez, S.; Julve, M.; Verdaguer, M. *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 4500.
- 17 a) Steward, O.W.; McAfee, R.C.; Chang, S.; Piskor, S.R.; Schreiber, W.J.; Jury, C. F.; Taylor, C. E.; Pletcher, S. F.; Cheng, Ch. *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 771.
- b) Doedens, R.J. *Prog. Inorg. Chem.* **1976**, 21, 209.
- c) Kato, M.; Muto, Y. *Coord. Chem. Rev.* **1988**, 92, 45.
- 18 a) Albonico, C.; Bencini, A. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 1934.
- b) de Loth, P.; Cassoux, P.; Daudey, J-P.; Malrieu, J.P. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 4007.
- 19 a) Butcher, R. J.; Overman, J.W.; Sinn, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 3276.
- b) Costes, J-P.; Dahan, F.; Laurent, J-P. *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 108.
- c) Chiari, B.; Hattfield, W. G.; Piovesana, O.; Tarantelli, T.; Ter Haar, L. W. Zanazzi, P.F. *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 1468.
- d) Chiari, B.; Helms, J. H.; Piovesana, O.; Tarantelli, T.; Zanazzi, P.F. *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 2408.
- 20 Colacio, E.; Costes, J-P.; Kivekas, R.; Laurent, J-P.; Ruiz, J. *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 4240.

-
- 21 Coughin, P. K.; Lippard, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 2328.
- 22 Carling, R. L.; Kopinga, K.; Kahn, O.; Verdaguer, M. *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 1786.
- 23 Towle, D.B.; Hoffmann, S. K.; Hattfield, W.E.; Singh, P.; Chaudhuri, P. *Inorg. Chem.* **1989**, 27, 394.
- 24 Colacio, E.; Domínguez-Vera, J.M.; Costes, J-P.; Kivekas, R.; Laurent, J-P.; Ruiz, J.; Sundberg, M. *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 774.
- 25 Corvan, P. J.; Estes, W. E.; Weller, R. R.; Hatfield, W. E. *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 1297.
- 26 Levstein, P. R.; Calvo, R. *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1581.
- 27 Kahn, O. *Magneto-Structural in Exchange Coupled Systems*. Dordrecht, D. Reidel **1985**, 37-87.
- 28 Yoneda, H.; Kida, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 2139.
- 29 a) Bertrand, J. A.; Howard, W. J.; Kalyaranaman, A. R. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1971**, 437.
- b) Bertrand, J. A.; Black, T. D.; Eller, P. G.; Helm, F. T.; Mahmood, R. *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 2965.
- c) Bertrand, J. L.; Eller, P. G.; Fujita, E.; Lively, M.O.; Van Derveer, D. *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 2419.
- d) Bertrand, J. A.; Fujita, E.; Van Derveer, D. G. *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 2022.
- e) Muhonen, H. *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 4692.
- 30 a) Duggan, D. M.; Jungst, R. G.; Mann, K.D.; Strocky, G. D.; Hendrickson, D. *N. J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 3443.

-
- b) Duggan, D. M.; Hendrickson, D. N. *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 1911.
- c) Duggan, D. M.; Hendrickson, D. N. *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 2929.
- d) Laskowski, H. J.; Duggan, D. M.; Hendrickson, D. N. *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 2449.
- 31 a) Ardon, M.; Bino, A. *Struct. Bonding* (Berlin), **1987**, 65, 1.
- b) Chaudhuri, P.; Oder, K.; Wieghardt, K.; Gehring, S.; Haase, W.; Nuber, B.; Weiss, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 3657.
- c) Auerbach, U.; Weyhermuller, T.; Wieghardt, K.; Nuber, B.; Bill, E.; Butzlaff, C.; Trautwein, A. X. *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 508.
- 32 Nepveu, F.; Gehring, S.; Walz, L. *Chemical Physics Letters.* **1986**, 128, 300.
- 33 Kahn, O. *Struct. Bonding* (Berlin). **1987**, 68, 89.
- 34 Gadet, V.; Mallah, T.; Castro, I.; Verdaguer, M.; Veillet, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9213.
- 35 Kahn, O.; Galy, J.; Yournaux, Y.; Jaud, J.; Morgenstern-Badarau, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 2165.
- 36 Julve, M.; Verdaguer, M.; Charlot, M.-F.; Kahn, O. *Inorg. Chim. Acta.* **1984**, 82, 5.
- 37 Yournaux, Y.; Kahn, O.; Zarembowitch, J.; Galy, J.; Jaud, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 7585.
- 38 a) Zhong, Z.J.; Okawa, H.; Matsumoto, N.; Kida, S. *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 436.
- b) Zhong, Z.J.; Okawa, H.; Matsumoto, N.; Sakiyama, H.; Kida, S. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 497.

-
- 39 Matsumoto, N.; Inoue, K.; Okawa, H.; Kida, S. *Chem. Lett.* **1989**, 1251.
- 40 Glerup, J.; Goodson, P. A.; Hodgson, D. J.; Lynn, M. H.; Michelsen, K. *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 4785.
- 41 Pei, Y.; Verdaguer, M.; Kahn, O.; Sletten, J.; Renard, J. P. *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 138.
- 42 a) Lloret, F.; Julve, M.; Ruiz, R.; Journaux, Y.; Nakatani, K.; Kahn, O.; Sletten, J. *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 27.
- b) Nakatani, K.; Bergerat, P.; Coddjovi, E.; Mathoniere, C.; Pei, Y.; Kahn, O. *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 3977.
- c) Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Rey, P.; Sesoli, R. *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 3936.
- e) Sapiña, F.; Coronado, E.; Beltrán, D.; Burriel, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7940.
- 43 a) Serr, B. R.; Headford, C. E.; Anderson, O. P.; Elliot, C. M.; Spartalian, K.; Fainzilberg, V. E.; Hatfield, W. E.; Rohrs, R.; Eaton, S. S.; Eaton, G. R. *Inorg. Chem.* **1992**, 29, 2663.
- b) Nanthakumar, A.; Nasir, M.S.; Karlin, K. D.; Ravi, N.; Huynh, B. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6564.
- c) Bulach, V.; Mandon, D.; Weiss, R. *Angew. Chem.* **1991**, 30, 572.
- d) Gupta, G. P.; Lang, G.; Koch, C. A.; Wang, B.; Scheidt, W. R.; Reed, C. A. *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 4234.
- 44 *Tesis Doctoral* José Ruiz Sánchez. UNED, Madrid **1988**.
- 45 Colacio, E.; Costes, J-P.; Kivekas, R.; Laurent, J-P.; Ruiz, J.; Sundberg, M. *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 1475.

-
- 46 Chakravorty, A. *Coord. Chem. Rev.* **1974**, 13, 1-46.
- 47 a) Beckett, J. A.; Hoskins, B. F. *J. C. S. Dalton Trans.* **1972**, 291.
- b) Bertrand, J. A.; Smith, J. H.; Eller, P. G. *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 1649.
- c) Luneau, D.; Oshio, H.; Okawa, H.; Kida, S. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 2283.
- 48 Chaudhuri, P.; Winter, M.; Della Vedova, B. P. C.; Bill, E.; Trautwein, A.; Gehring, S.; Fleischhauer, P.; Nuber, B.; Weiss, J. *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 2148.
- 49 Okawa, H.; Koikawa, M.; Kida, S.; Luneau, D.; Oshio, H. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 469.

**II COMPLEJOS
POLINUCLEARES DE Cu(II)
CON LIGANDOS
CARBOXIFENILAZO
PIRIMIDINAS**

Previamente a abordar el estudio de los complejos polinucleares obtenidos, especialmente desde el punto de vista de sus propiedades magnéticas, se van a exponer algunas ideas sobre los modelos teóricos que permiten explicar la naturaleza y magnitud de la interacción de cambio.

II.1 Mecanismo de la interacción magnética.

Como se expresó en la Introducción de esta Memoria, una de las principales finalidades del presente trabajo es el estudio de las propiedades magnéticas de los compuestos polinucleares aislados. Para llevar a cabo este estudio se realizan las medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura. Estos datos de susceptibilidad magnética nos permite la estimación del parámetro de canje J mediante la aproximación de estos datos experimentales a una ecuación teórica. Esta ecuación puede ser obtenida mediante la sustitución de los valores de energía en la expresión de la susceptibilidad magnética de Van Vleck¹.

Sin embargo, J es una observable pero en sí misma no contiene ninguna información acerca del origen o del mecanismo del proceso de cambio, ni es tampoco una herramienta que nos permita el diseño de sistemas polimetálicos con propiedades magnéticas deseadas. No obstante, el mecanismo de la interacción de cambio en un sistema polimetálico puede comprenderse en base a algunos modelos disponibles. Dentro de los modelos existentes, dos de ellos sobresalen por su adaptación a compuestos moleculares en Química de la Coordinación: el modelo de Kahn² y el modelo de Hoffmann³.

Si consideramos un sistema bimetálico AB constituido por dos fragmentos mononucleares A y B con un ligando puente, cuyos estados fundamentales son ambos $S=1/2$, la interacción de cambio entre ellos genera dos estados moleculares, uno singlete ($S=0$) y otro triplete ($S=1$) cuya separación energética es J . Este sistema, que no considera ni la existencia de desdoblamiento a campo cero en el estado triplete ni de interacción entre estados, puede ser descrito por un operador hamiltoniano de la forma $H = -J S_A S_B$, donde S_A y S_B son operadores de espín locales de las funciones ϕ_A y ϕ_B , las cuales describen a cada uno de los fragmentos monoméricos en el caso que no exista interacción de cambio entre los centros metálicos A y B . Estas funciones ϕ_A y ϕ_B que tienen, a su vez, una importancia primordial en el magnetismo del sistema AB , cuando sí existe interacción de

cambio entre los centros metálicos, son denominadas orbitales magnéticos.

La diferencia fundamental entre los modelos de Kahn y Hoffmann radica en la diferente naturaleza de los orbitales magnéticos construídos.

En el modelo de Kahn ², estos orbitales magnéticos no son ortogonales y se corresponden con los orbitales moleculares de los fragmentos A y B de más alta energía, centrados sobre cada metal y deslocalizados hacia los átomos de la esfera de coordinación.

En el modelo de Hoffmann ³, estos orbitales magnéticos sí son ortogonales y aunque están igualmente centrados en cada uno de los metales, poseen una contribución residual en el centro metálico contiguo. Esta contribución es proporcional al solapamiento de ambos orbitales magnéticos.

En ambos modelos, el parámetro de canje J es el resultado de dos contribuciones, una ferromagnética y otra antiferromagnética: $J = J_F + J_{AF}$. La expresión de la diferencia de energía calculada entre el estado singlete y el estado triplete son las siguientes:

$$J = 2j + -2S (\Delta^2 - \delta^2) \quad \text{Modelo de Kahn}$$

$$-2J = K_{ab} + - |\epsilon_1 - \epsilon_2|^2 / J_{aa} - J_{ab} \quad \text{Modelo de Hoffmann}$$

En el modelo de Kahn, la componente antiferromagnética depende fundamentalmente de la diferencia de energía entre los orbitales moleculares ocupados por un solo electrón en el estado triplete Δ . Δ^2 es proporcional a la integral de solapamiento de los orbitales magnéticos, S, y por ello, la contribución antiferromagnética, en su conjunto, está regida por S^2 . El término δ , diferencia de energía entre los orbitales magnéticos, contribuye, generalmente, poco al valor de la componente antiferromagnética, más concretamente, en compuestos dinucleares simétricos ($\delta=0$), el factor que gobierna la contribución antiferromagnética es S^2 .

En este modelo la componente ferromagnética viene representada por $2j$, la cual es siempre positiva y está determinada por los extremos de la densidad de solapamiento entre los orbitales magnéticos ϕ_A y ϕ_B , y se define como $\rho(i) = \phi_A \cdot \phi_B$. Esta componente

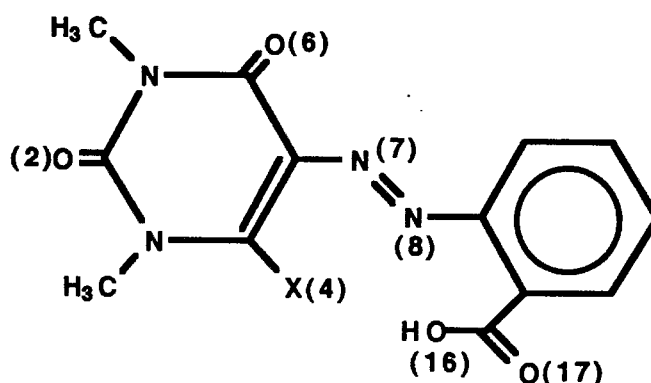
ferromagnética es, generalmente, en valor absoluto menor que la antiferromagnética. No obstante, para el caso de complejos polinucleares en los que la propia simetría de los orbitales magnéticos o del sistema provocan que la integral de solapamiento total sea nula (ortogonalidad estricta o accidental, respectivamente), la contribución ferromagnética predomina sobre la antiferromagnética: $J_{AF} \approx 0$ y $J \approx J_F$. El valor final del parámetro de canje dependerá, por tanto, de los extremos de la densidad de solapamiento de los orbitales magnéticos, los cuales son función de la naturaleza mono- o poliatómica del ligando puente, como se comentó previamente en la Introducción de esta Memoria, y de las propias características estructurales del sistema, en tanto que posibiliten una mayor o menor densidad de solapamiento. Por el contrario, cuando no existe esta ortogonalidad (estricta o accidental) de los orbitales magnéticos de los metales, la integral de solapamiento predomina, generalmente, sobre la contribución ferromagnética, y el comportamiento global es antiferromagnético. La fortaleza de este antiferromagnetismo estará, asimismo, regida por las características estructurales del compuesto, las cuales permitan un mayor o menor solapamiento de los orbitales magnéticos de los metales.

Una discusión análoga puede hacerse para la expresión de Hoffmann, que se aplica a compuestos dinucleares simétricos en los que no existe diferencia de energía entre los orbitales magnéticos, pero en la que el parámetro de canje viene también expresado en términos de dos contribuciones, una ferromagnética (K_{ab}) y otra antiferromagnética, la cual depende básicamente de $\epsilon_1 - \epsilon_2$ que está definido de forma análoga a Δ en el modelo de Kahn.

Si bien, el modelo de Hoffmann es más apropiado para cálculos cuantitativos, el modelo de Kahn se aproxima más al mecanismo real de la interacción de cambio entre centros metálicos, y de él se derivan algunos conceptos, como el de ortogonalidad estricta y accidental de los orbitales magnéticos, que son de gran utilidad para obtener compuestos donde la contribución ferromagnética sea predominante (y de valores considerables) y de forma más general, en relación con la síntesis de moléculas que tengan propiedades magnéticas deseadas. En este sentido, las discusiones realizadas a lo largo de esta Memoria, sobre el comportamiento magnético de los compuestos aislados, se hacen en base al concepto de orbital magnético utilizado en el modelo desarrollado por Kahn.

II.2 Algunas consideraciones de interés sobre los ligandos H_2L^1 y HL^2 .

Los dos ligandos utilizados en este capítulo son H_2L^1 , ácido 1,3-dimetil-5-(ortocarboxi)fenilazo barbitúrico y HL^2 , 6-metilamino-1,3-dimetil-5-(ortocarboxi)fenilazo uracilo, los cuales se encuentran representados en el siguiente esquema ($X=OH$, H_2L^1 y $X=NHMe$, HL^2).



La posición del grupo carboxilato hace que estos ligandos estén adaptados para la formación de especies polinucleares, condicionando a su vez, la conformación de dicho grupo. En efecto, la participación del grupo -azo y de un átomo de oxígeno del anillo pirimidínico en la esfera de coordinación del metal, configura un sitio NO_2 , e impide la coordinación del átomo de oxígeno O(17) al mismo átomo metálico. Asimismo, la coordinación del átomo O(17) a un segundo metal conlleva que el grupo carboxilato adopte una conformación sin-anti. Este aspecto será confirmado a lo largo de este segundo capítulo.

Es oportuno resaltar que la presencia de las funciones oxo del anillo pirimidínico pueden tener un papel importante, bien en la complejación directa al metal, bien en interacciones entre unidades mononucleares o polinucleares. Este extremo será también puesto de manifiesto en una serie de compuestos que serán descritos en la presente Memoria.

Con objeto de comprender mejor la coordinación de estos dos ligandos y las

diferencias relativas entre uno y otro, se realizó un estudio de las conformaciones más estables, así como un estudio de la distribución de densidad de carga en todo el conjunto de los ligandos, partiendo de cuatro formas límites, representadas en la Figura 12. En el caso del ligando L^1 , las funciones desprotonadas fueron la hidroxilo del anillo barbitúrico y la función ácido del anillo de benceno, mientras que para el ligando HL^2 , sólo se consideró la desprotonación de esta segunda función.

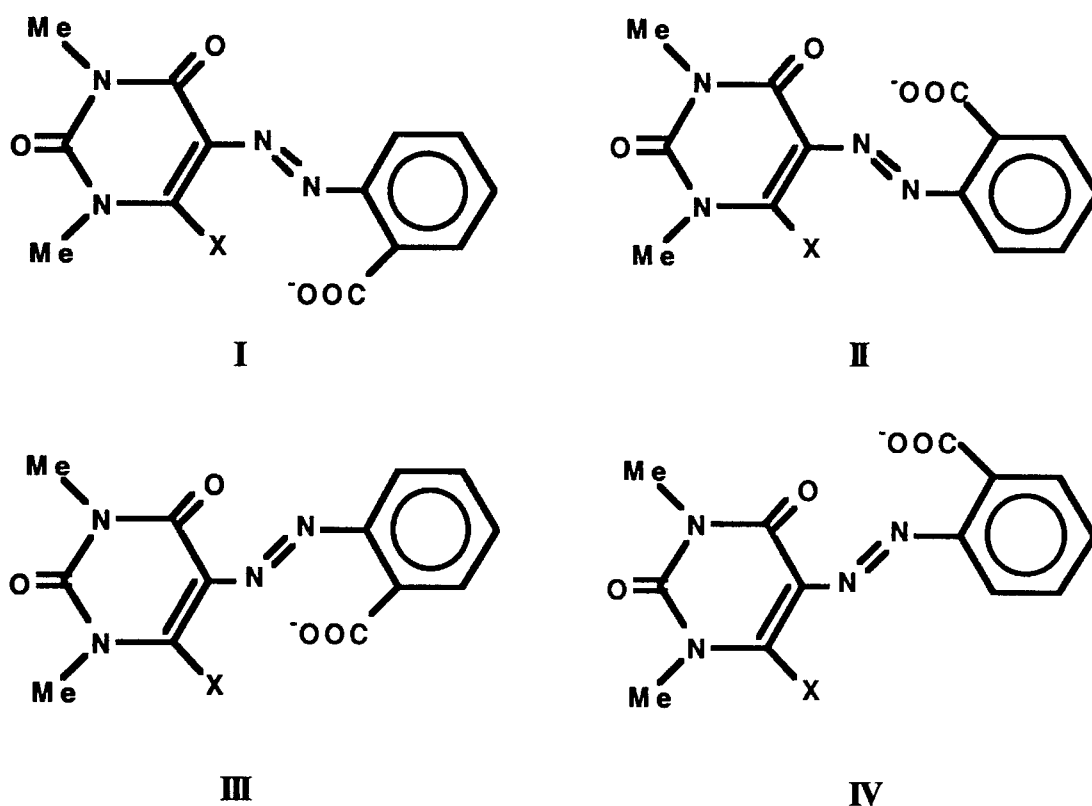


Figura 12. Representación esquemática de las cuatro conformaciones estudiadas para la forma dianiónica y monoaniónica de los ligandos L^1 ($X=O$) y L^2 ($X=NHMe$), respectivamente.

En la Tabla IV se recogen los valores de energías relativas obtenidas para las diferentes configuraciones y los diferentes ligandos.

Para el ligando L^1 en su forma dideprotonada, la conformación más estable es la I (o la IV, ya que en este ligando coinciden por la existencia de un plano de simetría en el anillo barbitúrico) que es básicamente la que presentan todos los complejos. Los átomos O(4), O(16) y N(8) se encuentran prácticamente en el mismo plano, configurando perfectamente

la posterior esfera de coordinación del ion metálico.

Tabla IV. Valores de energía para los ligandos H_2L^1 y HL^2 en sus cuatro conformaciones.

	I	II	III	IV
H_2L^1	-159.86 ^a	-159.58	-159.58	-159.86
HL^2	-119.86	-120.89	-121.35	-118.59

^aValores de energía en unidades de ev.

Para el ligando L^2 , en su forma monoaniónica, la conformación más estable resultó ser la III aunque hay que señalar que los anillos barbitúricos y fenilos no son totalmente coplanares. Si bien no es esta conformación la que presentan los complejos obtenidos a partir de este ligando, la posibilidad de libre rotación del enlace N-C (del anillo fenilo) permite que el ligando adopte la conformación IV, que es la que en realidad presenta el compuesto descrito en esta memoria $[Cu(H_2O)_4\{CuL^2(H_2O)(ClO_4)\}_2](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (**8a**). El hecho de que el átomo N(6) no se coordine debe ser consecuencia, fundamentalmente, de la presencia de un grupo metilo en el átomo de nitrógeno adyacente N(3), que provocaría, en caso de coordinación del primero, una fuerte interacción estérica entre ambos grupos metilos. No obstante, aunque es el átomo de oxígeno O(4) el que participa en la coordinación, el ligando actúa en su forma monodeprotonada, lo cual puede traducirse en el hecho de que en el ligando L^2 , el equilibrio característico en este tipo de pirimidinas ⁴ (fig. 13) se encuentra desplazado hacia la forma amino-oxo.

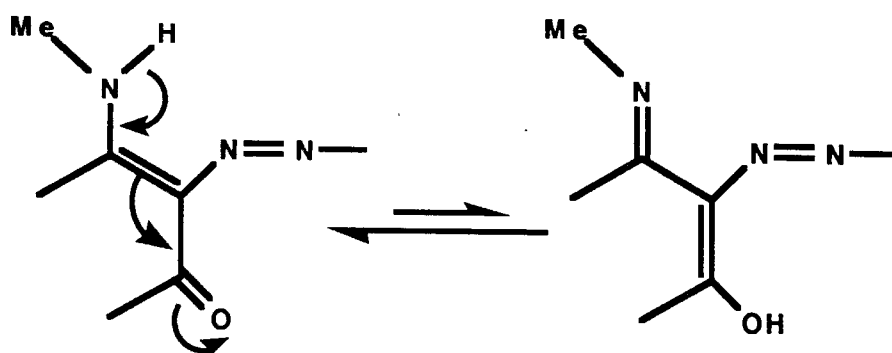


Figura 13. Equilibrio oxo-amino \leftrightarrow hidroxí-imino en el ligando HL^2 .

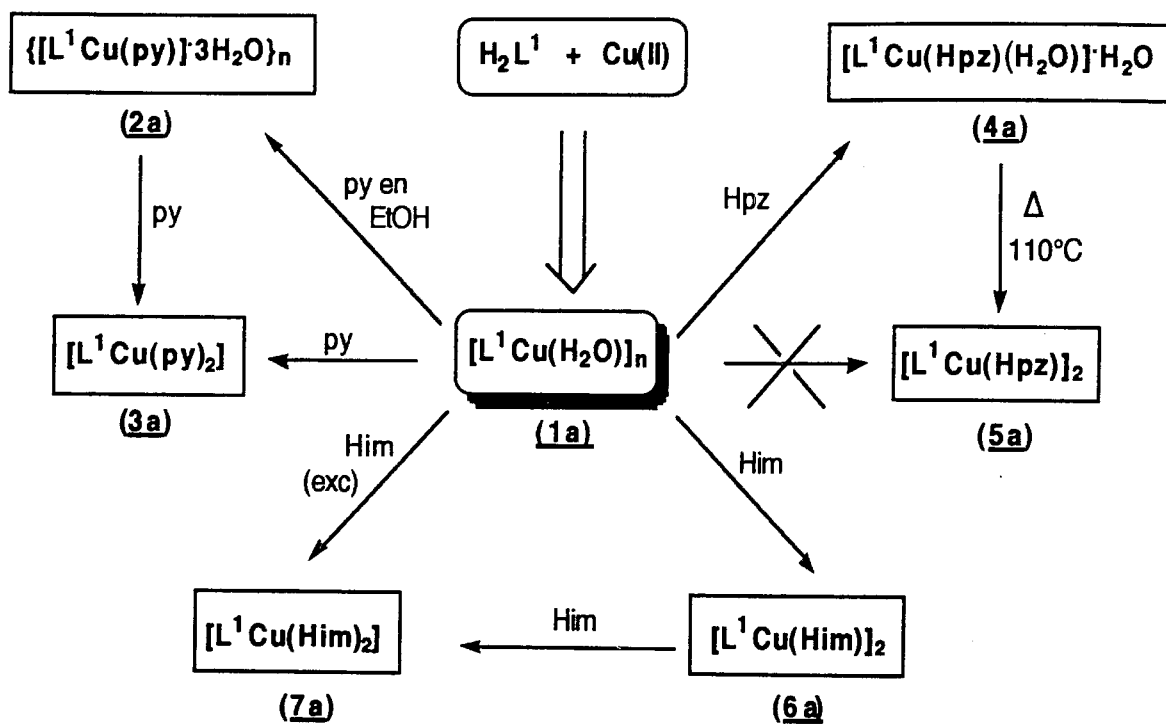
El mapa de densidad de carga para ambos ligandos es también coherente con sus modos de coordinación. Los átomos de oxígeno O(16) y O(17) de los grupos carboxilatos presentan la mayor densidad de carga, con valores de -0.637 y -0.644 para L¹ y -0.633 y -0.578 para L². La alta densidad de carga sobre ambos átomos de oxígeno justifica la formación de compuestos polinucleares.

En L¹ la densidad de carga sobre el átomo N(8) es negativa y positiva para el átomo N(7), de acuerdo también con la participación en la coordinación del primero en detrimento del segundo. No obstante, en el ligando L² la densidad de carga sobre ambos átomos de nitrógeno fue, aunque pequeña, de valores positivos (0.022 y 0.038).

Finalmente, hay que indicar que la densidad de carga sobre los átomos de oxígeno O(6) y O(2) en L¹ y de O(2) en HL² son del mismo orden que las calculadas para el átomo de oxígeno O(4) del anillo pirimidínico de ambos ligandos que se enlaza al metal. Estos valores sugieren la posibilidad de interacciones entre los átomos O(6) y O(2) con los iones Cu(II) de otra unidad y generar especies polinucleares. Este extremo ha sido confirmado en algunos compuestos como en {[L¹Cu(py)](3H₂O)}_n (**2a**) y en [L¹Cu(imH)]₂ (**6a**), dónde la existencia del enlace O(6)-Cu provoca la formación de un compuesto polinuclear en cadena el primero y dinuclear, el segundo.

En este capítulo II se exponen los resultados obtenidos en el estudio de la coordinación de estos dos ligandos con el ion Cu(II). Estudios paralelos a éste, llevados a cabo en nuestro Grupo de Investigación, han puesto de manifiesto la menor afinidad de estos ligandos por otros metales como Fe(III) o Mn(II). No obstante, hay que señalar que recientemente, han sido aislados los compuestos de Ni(II) con el ligando L¹, [NiL¹(H₂O)₃] y con un ligando de la misma familia L (L: 6-amino-5-(ortocarboxi)fenilazouracilo, [NiL(H₂O)₃]⁵. Los datos preliminares de la resolución de sus estructuras ponen de manifiesto que la coordinación de los ligandos H₂L¹ y H₂L en estos dos compuestos es similar a la observada en los compuestos de Cu(II) que se presentan en este capítulo.

Con objeto de facilitar un seguimiento más claro de la exposición de los resultados obtenidos con el ligando , a continuación se muestra un esquema que resume la vía de síntesis de todos los productos aislados con el ligando L¹, así como la relación química entre ellos. La síntesis más detallada de estos compuestos se encuentra en la parte experimental, capítulo IV.3.



II.3 $[\text{CuL}^1(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**1a**): Un complejo polinuclear en cadena con puente carboxilato sin-anti.

Como se encuentra descrito en la parte experimental (Cap.IV.3.1), por reacción de H_2L^1 con $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en medio hidroalcohólico se obtuvieron cristales negros de fórmula empírica $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})]$, adecuados para su estudio por difracción de R-X de monocristal.

II.3.1 Estructura cristalina de $[\text{L}^1\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**1a**).

La estructura cristalina consiste en cadenas infinitas $[\text{LCu}(\text{H}_2\text{O})]$ paralelas al eje cristalográfico a y dónde los átomos de $\text{Cu}(\text{II})$ se enlazan a través de grupos carboxilatos con conformación sin-anti.

Las distancias y ángulos más importantes se encuentran en las Tablas V y VI, respectivamente.

Tabla V. Distancias (Å) de enlaces de mayor interés para $[\text{CuL}^1(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**1a**).

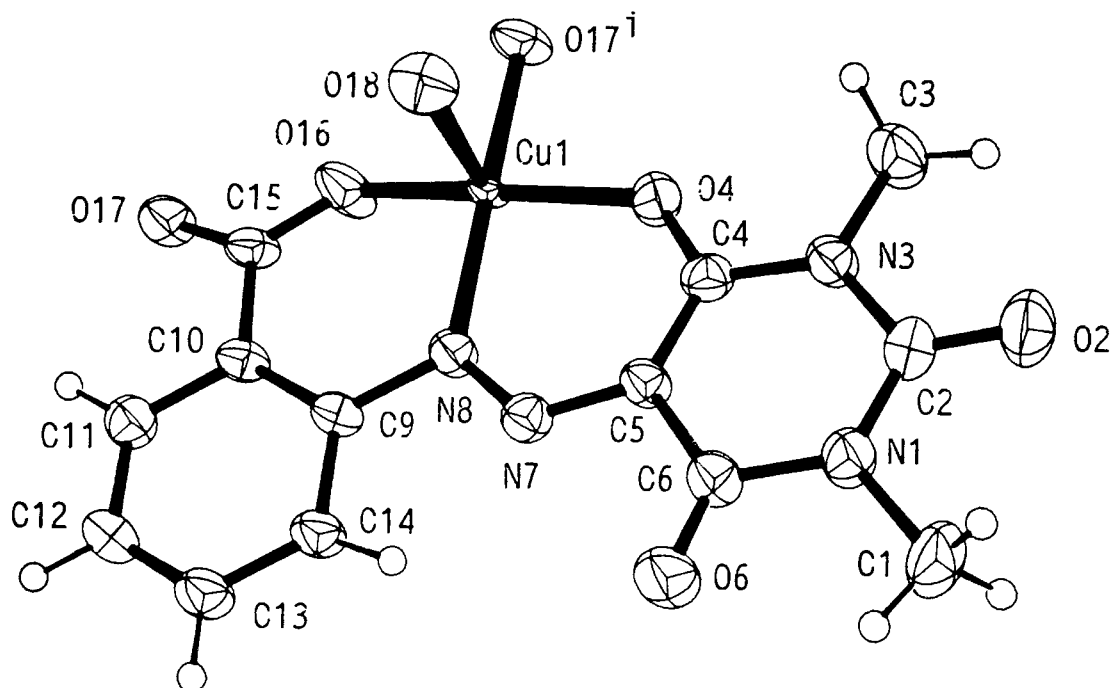
Cu(1)-O(4)	1.913(3)	O(2)-C(2)	1.214(6)
Cu(1)-O(16)	1.902(3)	O(4)-C(4)	1.260(5)
Cu(1)-O(17) ⁱ	1.995(3)	N(7)-N(8)	1.296(5)
Cu(1)-N(8)	1.949(3)	N(7)-C(5)	1.346(5)
Cu(1)-O(18)	2.359(3)	N(8)-C(9)	1.447(5)
O(16)-C(15)	1.253(5)	O(6)-C(6)	1.227(5)
O(17)-C(15)	1.253(5)	C(10)-C(15)	1.488(6)

i: $x-1/2, y-1/2, z$

Tabla VI. Angulos (°) más importantes para el compuesto $[\text{CuL}^1(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**1a**).

O(4)-Cu(1)-O(16)	162.4(1)	Cu(1)-O(16)-C(15)	131.8(3)
O(4)-Cu(1)-O(17) ⁱ	88.5(1)	Cu(1)-O(17) ⁱ -C(15) ⁱ	127.0(3)
O(4)-Cu(1)-O(18)	93.9(1)	Cu(1)-N(8)-N(7)	125.1(4)
O(4)-Cu(1)-N(8)	92.7(1)	O(16)-C(15)-O(17)	120.9(4)
O(16)-Cu(1)-O(17) ⁱ	83.8(1)	O(16)-C(15)-C(10)	120.9(4)
O(16)-Cu(1)-O(18)	102.3(1)	O(17)-C(15)-C(10)	118.0(4)
O(16)-Cu(1)-N(8)	93.4(1)	Cu(1)-O(4)-C(4)	125.8(3)
O(17) ⁱ -Cu(1)-N(8)	173.9(1)	N(7)-N(8)-C(9)	111.0(3)
O(17) ⁱ -Cu(1)-O(18)	93.5(1)	N(8)-N(7)-C(5)	122.8(3)
O(18) ⁱ -Cu(1)-N(8)	92.4(1)	N(8)-C(9)-C(10)	122.2(3)

i: x-1/2,-y-1/2,-z

Figura 14. Vista en perspectiva del fragmento monomérico $[\text{CuL}^1(\text{H}_2\text{O})]$ (**1a**).

La geometría de la esfera de coordinación de cada Cu(II) es prácticamente piramidal cuadrada (4+1) (fig. 14). Tres de las cuatro posiciones basales están ocupadas por los átomos O(4), O(16) y N(8) de un mismo ligando L¹, con distancias al ion Cu(II) de 1.913(3), 1.902(3) y 1.949(3) Å, respectivamente. Mientras que la cuarta posición está ocupada por un átomo O(17) del grupo carboxilato de un ligando vecino relacionado con el primero mediante la operación de simetría $i: x-1/2, -y-1/2, -z$, a una distancia de 1.995(3) Å. Finalmente, la posición axial está ocupada por un átomo de oxígeno de una molécula de H₂O, a una distancia más larga de 2.359 Å.

La distorsión del poliedro de coordinación fue calculada mediante el método descrito por Muetterties y Guggenberg ⁶, considerando como geometrías límites la piramidal de base cuadrada (PBC) y la bipirámide trigonal (BPT). Para ello se calcularon los ángulos diedros entre los planos que definen el poliedro de coordinación y se compararon a los de las geometrías límites. Los ángulos experimentales corresponden a los de una geometría PBC con una distorsión hacia BPT del 13 %. En esta geometría, el átomo de Cu(II) se encuentra desplazado respecto al plano medio basal 0.184(2) Å hacia la posición axial.

El comportamiento tridentado de L¹ genera dos anillos de 6 miembros, con el enlace Cu-N(8) común a ambos, siendo el ángulo diedro entre los planos de 8.77(9)°.

Como era de esperar, tanto el anillo barbitúrico como el de fenilo son prácticamente planos, con una máxima desviación de la planaridad de 0.03 y 0.018 Å, respectivamente. Las distancias y ángulos encontradas para estos dos anillos son las habituales y no merecen mayor comentario ⁷.

El grupo carboxilato hace de puente entre cada dos átomos de Cu(II) adoptando conformación sin-anti, con distancias diferentes Cu-O de 1.902(3) y 1.995(3) Å. Considerando únicamente los átomos de Cu(II), la estructura consiste en cadenas en zig-zag con una distancia Cu-Cu de 4.962(1) Å. No obstante, el hecho de que los átomos Cu y Cuⁱ estén fuera del plano COO con distancias respecto al mismo de 0.204(5) y 0.120(5) Å respectivamente, hace que la estructura pueda considerarse formada por cadenas helicoidales infinitas a lo largo del eje cristalográfico *a* (fig. 15).

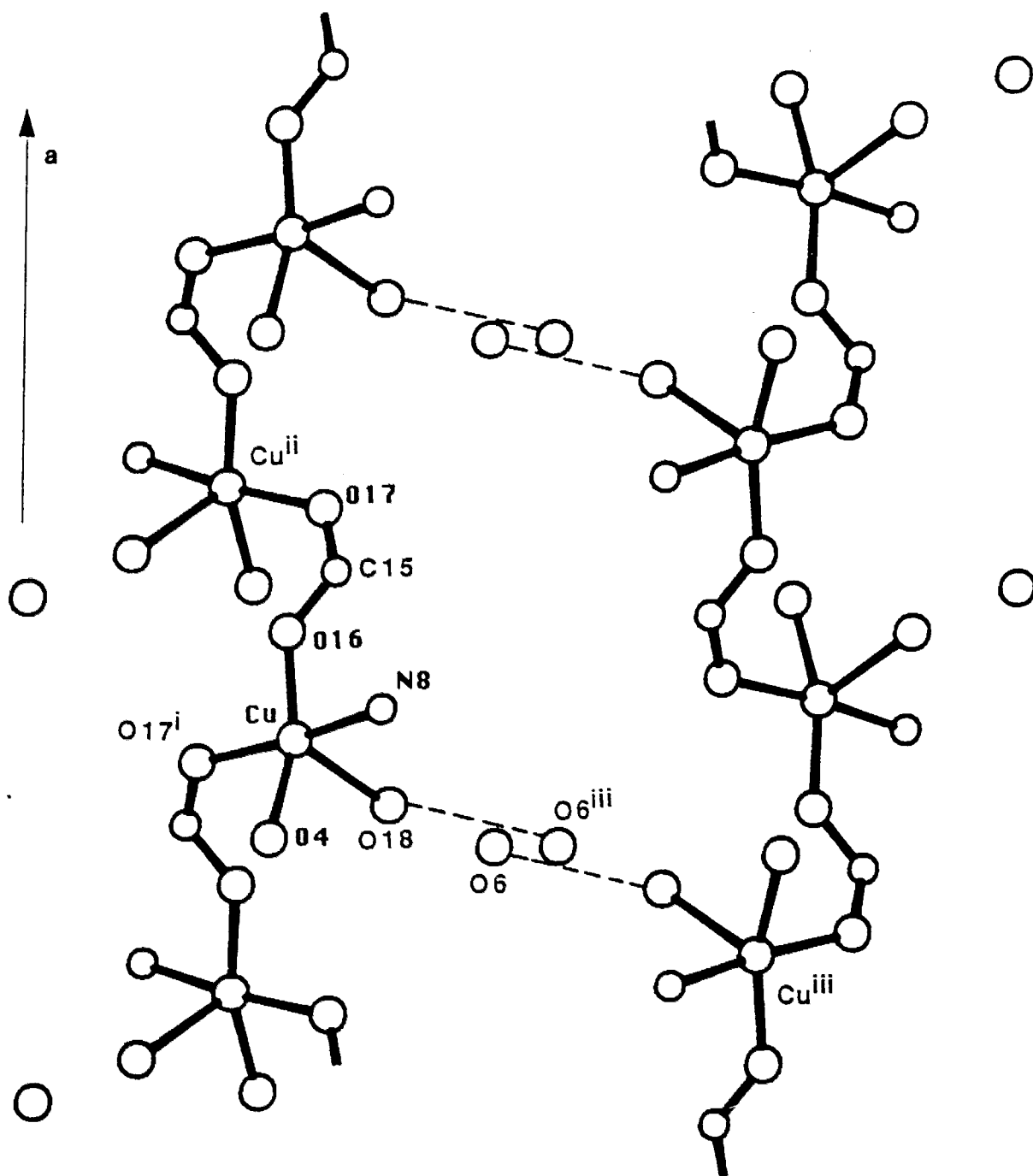


Figura 15. Vista en perspectiva de la estructura en forma de hélice del compuesto (1a).

Estas cadenas helicoidales paralelas interactúan mediante la formación de enlaces de hidrógeno entre el O(18) (de una molécula de H₂O) y el O(6) del anillo barbitúrico de una

cadena vecina, con una distancia dador-aceptor de 2.814(5) Å y siendo la distancia Cu-Cu más corta entre cadenas de 8.778 Å.

II.3.2 Espectroscopía IR.

El espectro IR de $[\text{CuL}^1(\text{H}_2\text{O})]_n$ (fig. 16) es representativo de los espectros IR de los restantes compuestos con el ligando L^1 y se discute a continuación a modo de ejemplo ³. Dicho espectro está de acuerdo con una coordinación tetradentada dianiónica observada para el ligando L^1 en el estudio por difracción de R-X.

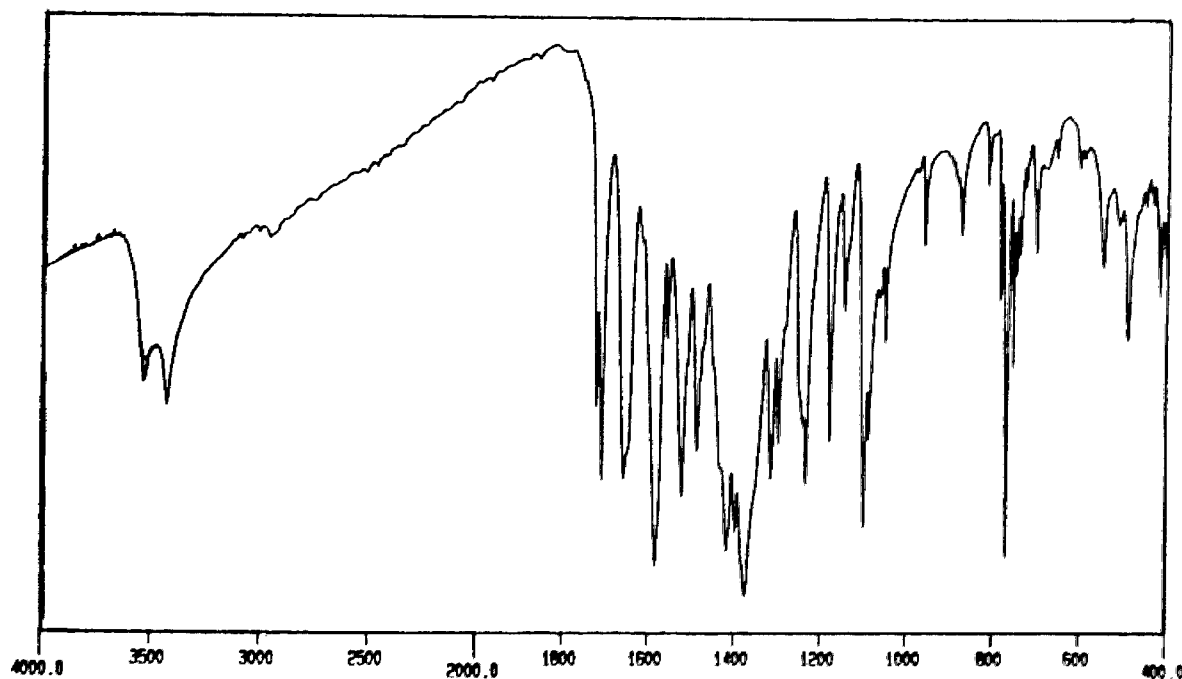


Figura 16. Espectro IR del compuesto $[\text{CuL}^1(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**1a**).

³ Para los restantes compuestos, los espectros de IR sólo serán discutido cuando pongan de manifiesto algún aspecto no contemplado en la siguiente discusión. No obstante, en el capítulo experimental IV.4 se recogen las bandas más relevantes de los espectros IR de todos los compuestos que aparecen en esta Memoria.

Así, a 1391 cm^{-1} , aparece la banda correspondiente a la vibración de tensión $\nu(\text{N}=\text{N})$, que se encuentra desplazada respecto a su posición en el ligando libre aproximadamente 200 cm^{-1} , poniendo de manifiesto la coordinación de un átomo de nitrógeno del grupo azo al átomo de $\text{Cu}(\text{II})$. A 1652 y 1413 cm^{-1} , se observan dos bandas correspondientes a la vibración de tensión de ν_{as} y ν_{s} del grupo COO , respectivamente. La diferencia entre ellas está de acuerdo con la coordinación bidentada del grupo carboxilato ⁸. Por otra parte, aparecen dos bandas a 3517 y 3426 cm^{-1} correspondientes a la vibración de tensión $\nu(\text{O}-\text{H})$ de una molécula de H_2O coordinada.

II.3.3 Propiedades magnéticas.

Dada la naturaleza polinuclear de este compuesto (**1a**) se realizó el estudio de la variación de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura. La dependencia de $\chi_{\text{M}}T$ con la temperatura en el rango $250\text{-}2\text{ K}$ se muestra en la Figura 17. Al disminuir la temperatura, $\chi_{\text{M}}T$ aumenta desde un valor de $0.456\text{ emu}\cdot\text{at}^{-1}$ a 250 K hasta $1.080\text{ emu}\cdot\text{at}^{-1}$ a 2 K . Este comportamiento es típico de compuestos con una débil interacción ferromagnética.

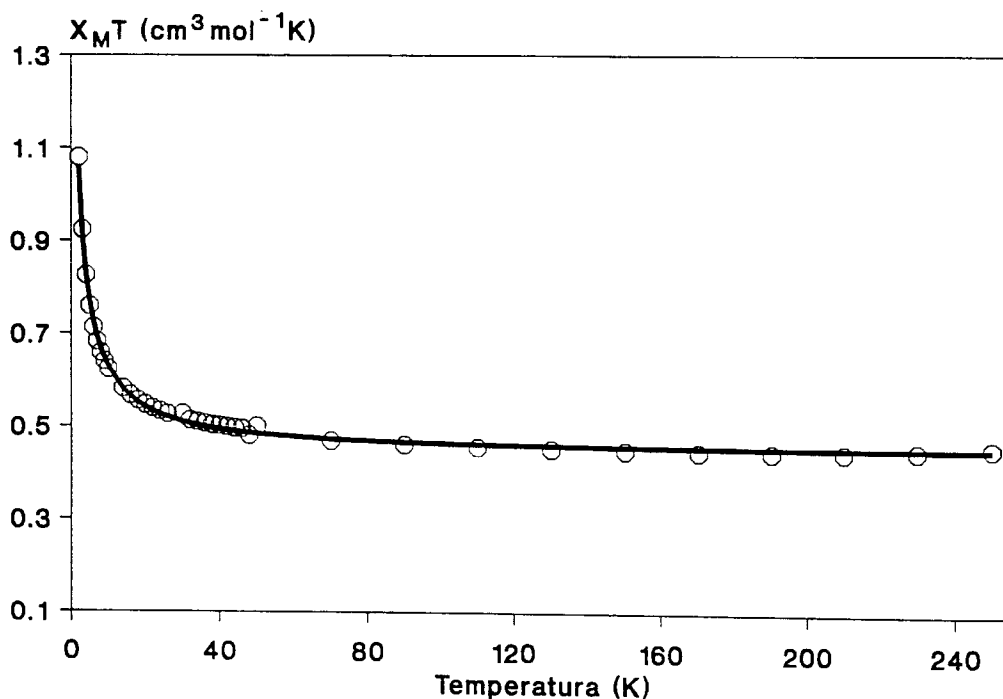


Figura 17. Dependencia de $\chi_{\text{M}}T$ con la temperatura para (**1a**). (o) experimentales y (-) calculados.

Este comportamiento ferromagnético también se pone de manifiesto al ajustar los valores de χ^{-1} en función de la temperatura a la ley de Curie-Weiss, obteniendo un valor positivo de $\theta = 3.43$ K con $C = 0.44$ Kcm³ at⁻¹ ($g = 2.17$).

Considerando la estructura y este comportamiento magnético se ajustaron los valores de χ en función de T a la expresión de Baker para una cadena ferromagnética con $S = 1/2$ ⁹.

$$\chi = [N\langle g \rangle^2 \beta^2 / 4kT] \left[(1 + A + BX^2 + CX^3 + DX^4 + EX^5) / (1 + A' + B'X^2 + C'X^3 + D'X^4) \right]^{2/3}$$

A = 5.7979916	A' = 2.7979916
B = 16.902653	B' = 7.0086780
C = 29.376885	C' = 8.6538644
D = 29.832959	D' = 4.5743114
E = 14.036918	

Del mejor ajuste (fig. 17) se obtuvieron valores de $J/k = 4.8$ ($x = J/k$) y $g = 2.13$ con un $R = 2.5 \cdot 10^{-4}$ ($R = \sum_i [(\chi_i^{\text{obs}} - \chi_i^{\text{cal}})]^2 / (\chi_i^{\text{obs}})^2$).

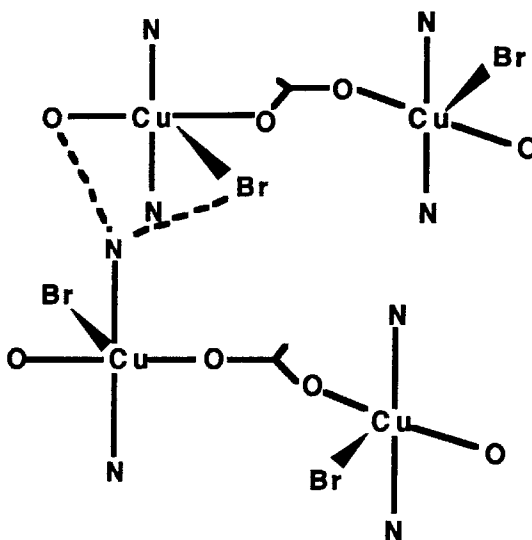
Si bien este valor está dentro de lo esperado podemos plantearnos la siguiente pregunta: ¿Qué parámetros estructurales están relacionados con este comportamiento ferromagnético y con su extensión?

Hay que señalar que, en la conformación sin-anti del puente carboxilato, las contribuciones de los orbitales 2p de los átomos de oxígeno a los orbitales magnéticos están orientadas desfavorablemente para producir un buen solapamiento entre dichos orbitales, y en consecuencia la contribución antiferromagnética es prácticamente nula, predominando la contribución ferromagnética. No obstante dos compuestos descritos en bibliografía han mostrado comportamiento antiferromagnético ^{10,11}.

El primer compuesto $\{[\text{Cu}(\text{OAc})\text{A}](\text{ClO}_4)_2\}_n$ ¹⁰ (dónde A es un ligando macrocíclico) presenta un valor de $J = -1$ cm⁻¹. En este complejo, las unidades dinucleares por puentes carboxilato con conformación sin-anti se unen entre sí a través de un ligando macrocíclico, dando lugar a cadenas infinitas. Por tanto, no es un genuino ejemplo de compuesto en cadena y se puede considerar más adecuadamente como un complejo pseudo-dinuclear.

El segundo complejo, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{COO})\text{Br}]_n$ ¹¹, (fig. 18) tiene grandes similitudes estructurales con el presente complejo $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})]_n$.

Figura 18. Esquema de la estructura y de puentes de hidrógenos en el compuesto $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{COO})\text{Br}]$ con $d(\text{N-O})= 3.048 \text{ \AA}$, $d(\text{N-Br})= 3.156 \text{ \AA}$ $d(\text{Cu-Cu})= 5.22 \text{ \AA}$.



En ambos, cada grupo carboxilato se enlaza a dos $\text{Cu}(\text{II})$, con geometría piramidal cuadrada, a través de posiciones ecuatoriales para generar cadenas infinitas. No obstante, hay dos diferencias estructurales entre ambos que pueden ser responsables del cambio de signo de J de uno a otro.

En primer lugar, a diferencia de $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{COO})\text{Br}]_n$, dónde el fragmento Cu-O-C-O-Cu es plano ¹², en $[\text{CuL}^1(\text{H}_2\text{O})]_n$ los átomos de $\text{Cu}(\text{II})$ están fuera del plano formado por el carboxilato, generando una estructura en forma de hélice y no en zig-zag como en $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{COO})\text{Br}]_n$.

En segundo lugar, considerando cada $\text{Cu}(\text{II})$, los dos enlaces Cu-O (del carboxilato) en $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{COO})\text{Br}]_n$ se encuentran en *trans* uno con respecto a otro, mientras que en $[\text{CuL}^1(\text{H}_2\text{O})]_n$, están en *cis*. La conformación *cis* provoca que los lóbulos del orbital $d_{x^2-y^2}$ tengan fase opuesta, a diferencia de la *trans*, dónde tienen la misma fase. Esto puede comprenderse mejor con la ayuda de la Figura 19.

La influencia del primer punto en el diferente comportamiento magnético parece evidente, ya que la no-planaridad de los orbitales magnéticos provoca una disminución de la componente antiferromagnética como consecuencia de un menor solapamiento entre dichos orbitales.

Sin embargo, la influencia del segundo punto es más difícil de evaluar. El hecho de

que los lóbulos del orbital $d_{x^2-y^2}$ tengan fase opuesta divide en dos el espacio del puente mediante una superficie nodal, dónde la densidad de solapamiento es nula. Este efecto equivale a una especie de ortogonalidad adicional, predominando por tanto la contribución ferromagnética. No obstante, por lo que nosotros conocemos, no existe en bibliografía ningún ejemplo o cálculo al respecto que pueda confirmar esta sugerencia.

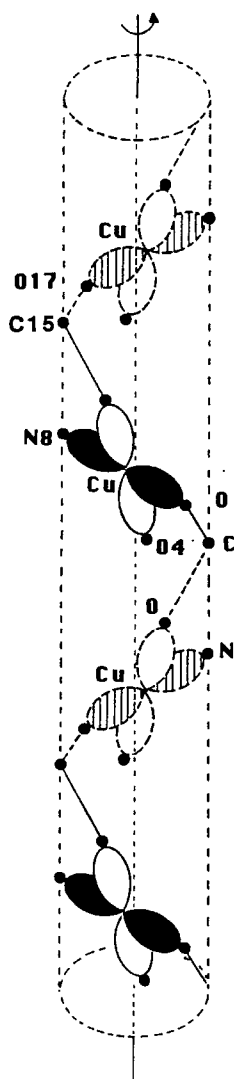


Figura 19. Representación esquemática del cambio de fase en los orbitales dx^2-y^2 para $[\text{CuL}^1(\text{H}_2\text{O})]_n$.

Si bien la razón del cambio de signo en J de $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{COO})\text{Br}]_n$ a $[\text{CuL}^1(\text{H}_2\text{O})]_n$ puede radicar en estas dos diferencias estructurales, hay que señalar que la posibilidad de interacción magnética vía enlace de hidrógeno es más favorable en el

primero. Así, en $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{COO})\text{Br}]_n$, los enlaces $\text{Cu}-\text{N}(\text{H}_3)\cdots\text{O}-\text{Cu}$ ó $\text{Cu}-\text{N}(\text{H}_3)\cdots\text{Br}-\text{Cu}$ (fig. 18) involucran sólo dos átomos, con distancias $d(\text{N}-\text{O})$ y $d(\text{N}-\text{Br})$ de 3.048 y 3.156 Å, respectivamente y $d(\text{Cu}-\text{Cu})$ de 5.22 Å. En $[\text{CuL}^1(\text{H}_2\text{O})]_n$ el enlace entre cadenas se da a través del oxígeno de la molécula de H_2O coordinada en posición axial al $\text{Cu}(\text{II})$ y el oxígeno del anillo barbitúrico, transmitiéndose la interacción vía $\text{Cu}-\text{O}(18)(\text{H}_2)\cdots\text{O}(6)-\text{C}(6)-\text{C}(5)-\text{N}(7)-\text{N}(8)-\text{Cu}$, con una distancia $\text{O}(18)-\text{O}(6)$ de 2.814 Å y una distancia $\text{Cu}-\text{Cu}$ de 8.778 Å.

Si tenemos en cuenta que este camino para la interacción, comparado con los existente en $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{COO})\text{Br}]_n$, involucra un número mayor de átomos y, además posiciones axiales, dónde de acuerdo con la geometría C_{4v} , la densidad electrónica del electrón desapareado debe ser pequeña (en una geometría PBC el electrón desapareado está descrito por un orbital $d_{x^2-y^2}$), es comprensible que la componente antiferromagnética sea más importante en $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{COO})\text{Br}]_n$ que en $[\text{CuL}^1(\text{H}_2\text{O})]_n$, conduciendo a un comportamiento global de tipo antiferromagnético.

Los espectros de RPE de una muestra policristalina del compuesto $[\text{CuL}^1(\text{H}_2\text{O})]_n$ resultaron ser muy complejos, sugiriendo la necesidad de un estudio sobre monocristal.

A temperatura ambiente el espectro consiste en dos señales centradas a $g=2.23$ y $g=2.05$, y una tercera, sólo observable a alta amplificación a $g=4.0$. Un número no determinado de señales de menor intensidad, aparecen entre los extremos establecidos por estas dos señales más importantes.

La variación del espectro con la temperatura es asimismo compleja, observándose un aumento de intensidad para algunas señales en el espectro realizado a 90 K, que vuelven a disminuir en el espectro registrado a 4 K. La única variación continua es el aumento de intensidad de la señal a $g=4.0$.

El elevado número de señales que aparecen se deben corresponder con las transiciones $\Delta M=1$ dentro de los numerosos estados generados por el acoplamiento de los iones $\text{Cu}(\text{II})$ en la cadena.

II.4 Reacción del compuesto (1a) con piridina.
 $\{[\text{CuL}^1(\text{py})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (2a) y $[\text{CuL}^1(\text{py})_2]$ (3a): Un complejo polinuclear en cadena zig-zag por puente barbitúrico y un derivado dinuclear con acoplamiento dipolar.

De la reacción de H_2L^1 con $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en medio hidroalcohólico y en presencia de piridina se obtuvieron cristales de fórmula $[\text{CuL}^1(\text{py})(\text{H}_2\text{O})_3]$ (2a), mientras que cuando la reacción se realizó en piridina, se obtuvieron cristales de fórmula $[\text{CuL}^1(\text{py})_2]$ (3a). Este complejo (3a) puede obtenerse también al disolver (2a) en piridina seca (Cap. IV.4). Los cristales de ambos compuestos fueron adecuados para el estudio por difracción de R-X.

II.4.1 Estructura cristalina del compuesto $\{[\text{CuL}^1(\text{py})](3\text{H}_2\text{O})\}_n$.

La estructura de (2a) consiste en cadenas $\{[\text{CuL}^1(\text{py})](3\text{H}_2\text{O})\}_n$ en forma de zig-zag alineadas a lo largo del eje cristalográfico b (fig. 20). La unión de los átomos de Cu(II) se produce a través de los átomos O(6)ⁱ de los anillos barbitúricos de fragmentos vecinos ($i: 1/2-x, 1/2+y, 1/2-z$) con una distancia Cu-Cu de 6.322(3) Å. Las distancias y ángulos más relevantes se recogen en las Tablas VII y VIII, respectivamente.

Tabla VII. Distancias (Å) de enlace más significativas en el compuesto (2a).

Cu-O(4)	1.941(5)	Cu-O(6) ⁱ	2.462(4)
Cu-N(8)	2.000(7)	C(15)-O(16)	1.429(7)
Cu-O(16)	1.866(6)	C(15)-O(17)	1.228(8)
Cu-N(18)	2.092(8)	N(7)-N(8)	1.289(6)

i: $1/2-x, 1/2+y, 1/2-z$

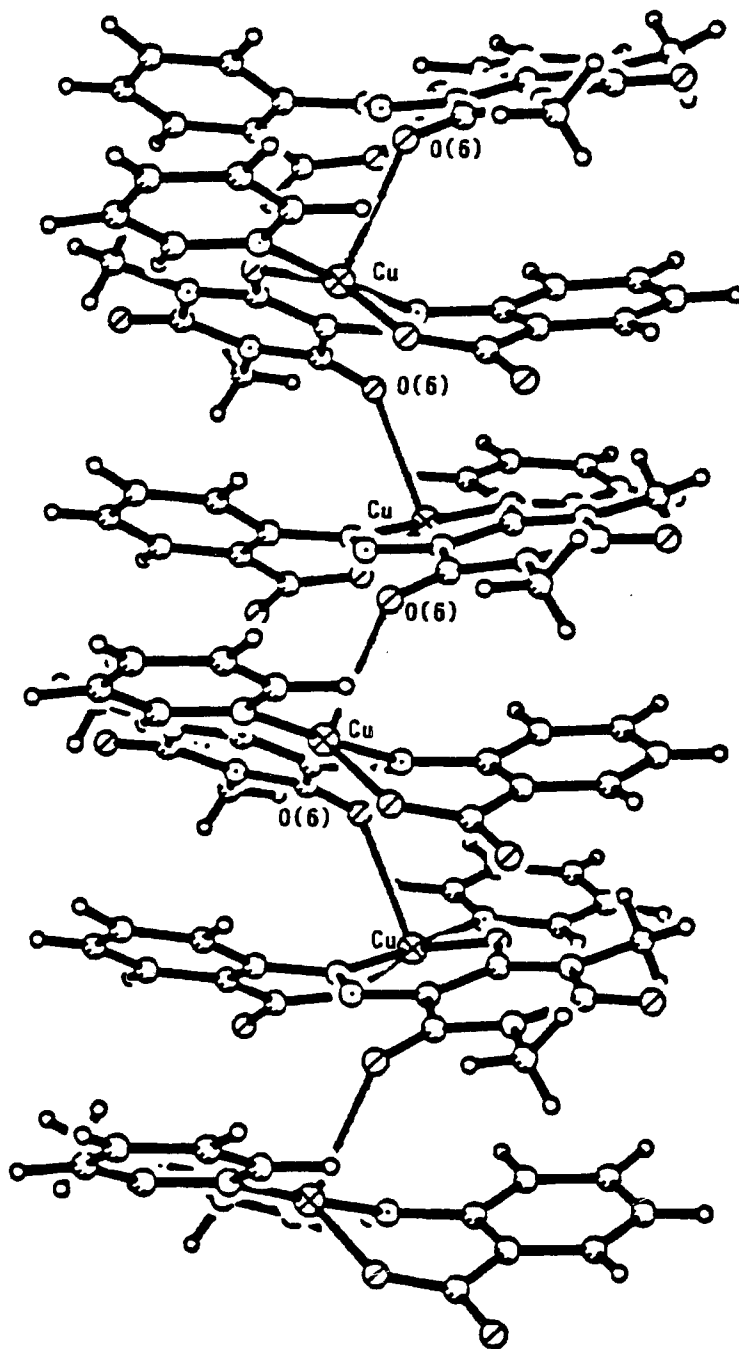
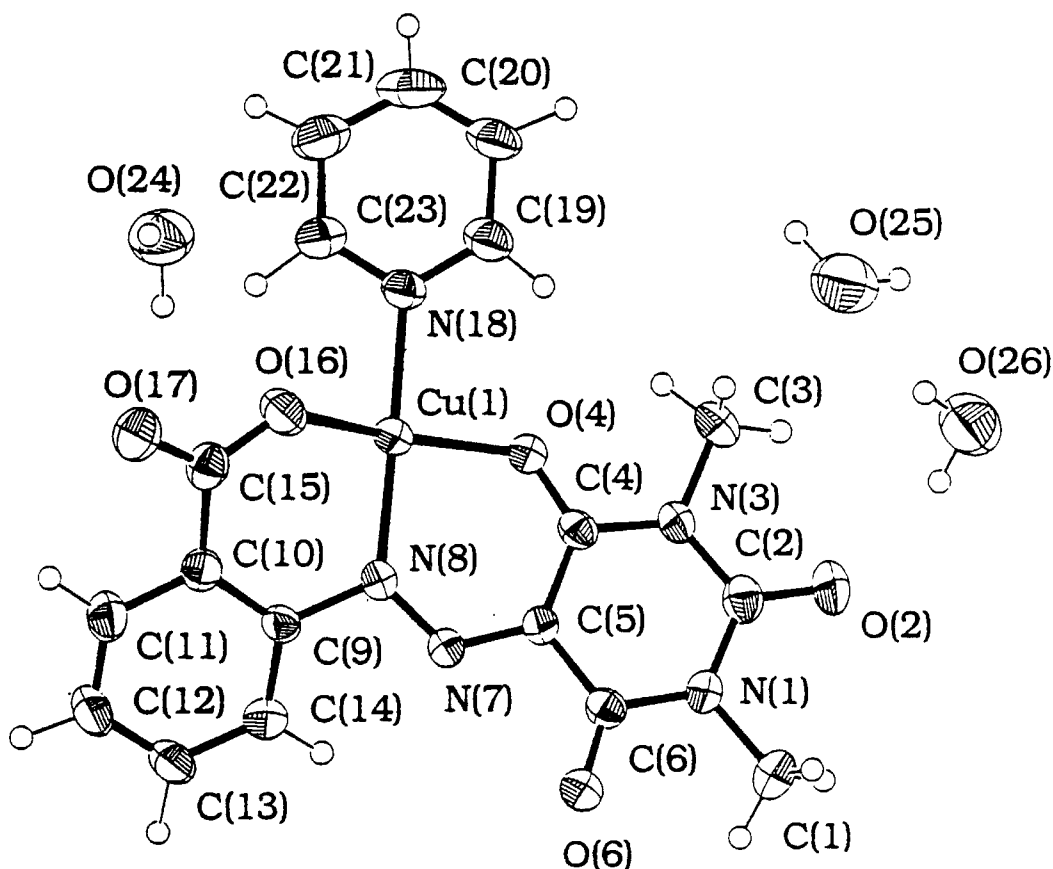


Figura 20. Vista en perspectiva de la estructura en cadenas zig-zag del compuesto (2a).

Tabla VIII. Angulos ($^{\circ}$) más relevantes en el compuesto (**2a**).

O(4)-Cu-O(6)	104.2(2)	O(6)-Cu-N(18)	87.7(2)
O(4)-Cu-O(16)	157.8(2)	O(16)-Cu-N(8)	91.6(2)
O(4)-Cu-N(8)	90.1(2)	O(16)-Cu-N(18)	88.5(2)
O(4)-Cu-N(18)	90.8(2)	N(8)-Cu-N(18)	177.4(3)
O(6)-Cu-O(16)	98.0(2)	O(16)-C(15)-O(17)	121.3(5)
O(6)-Cu-N(8)	89.7(2)		

El entorno de coordinación del átomo de Cu(II) es (4+1), el cual es compatible con dos geometrías ideales: piramidal cuadrada y bipiramidal trigonal. Aplicando el método de Muetterties y Guggenberg ⁶, se obtiene que para este compuesto la geometría es piramidal cuadrada con un 36% de distorsión hacia bipirámide trigonal. Una vista en perspectiva del fragmento monomérico se muestra en la Figura 21.

Figura 21. Vista en perspectiva del fragmento mononuclear del compuesto (**2a**).

En esta geometría, los átomos O(4), N(8), O(16) del ligando L¹ y N(18) de la piridina, constituyen la base, con distancias más cortas entorno a 2.0 Å, mientras que la posición apical está ocupada por el átomo O(6)ⁱ del anillo barbitúrico del ligando adyacente, relacionado con el primero por la operación de simetría *i* (*i*: 1/2-x, 1/2+y, 1/2-z), siendo la distancia Cu-O(6)ⁱ, más larga que las anteriores, de 2.462(4) Å. Este enlace es precisamente el responsable de la naturaleza polinuclear en cadena del compuesto.

Las distancias y ángulos de los ligandos están dentro del rango habitual, únicamente indicar que la menor distancia intermolecular entre los anillos de pirimidina y fenilo de 3.217 Å (entre los átomos C(23) y O(4)^I) es más pequeña que la suma de los radios de Van der Waals, indicando que existe cierto impedimento estérico en la estructura.

Finalmente, hay que señalar la existencia de enlaces de hidrógenos entre las cadenas paralelas vecinas. En dichos enlaces participan los átomos O(2) del anillo barbitúrico y el O(17) del grupo carboxilato junto con las tres moléculas de H₂O de cristalización, siendo la distancia más corta Cu-Cu entre cadenas de 7.008(3) Å. Las distancias entre los átomos involucrados en estos puentes de hidrógenos aparecen en la Tabla IX.

Tabla IX. Distancias (Å) de enlace de hidrógeno en el compuesto (2a).

O(24)-O(26) ^{II}	2.863(8)	O(17)-O(24)	2.796(6)
O(24)-O(25) ^{IV}	2.786(8)	O(25)-O(26) ^{III}	2.819(8)
O(26)-O(2)	2.971(6)	O(25)-O(26)	2.897(7)

II: -1/2+x, 1/2-y, 1/2+z III: -1/2+x, 1/2-y, 1/2+z IV: 2-x, 1-y, 1-z

II.4.2 Estructura cristalina del compuesto [CuL¹(py)₂].

La estructura de (3a) consiste en moléculas discretas de fórmula [CuL(py)₂]. Una vista en perspectiva de la estructura junto con la numeración de los átomos empleada, se observa en la Figura 22. Las distancias y ángulos más relevantes se recogen en las Tablas X y XI.

Tabla X. Distancias (Å) de enlace de mayor interés en el compuesto **(3a)**.

Cu-O(4)	1.944(9)	N(7)-N(8)	1.283(14)
Cu-N(8)	1.993(12)	C(14)-C(15)	1.542(21)
Cu-O(16)	1.857(10)	C(15)-O(16)	1.222(21)
Cu-N(18)	2.097(13)	C(15)-O(17)	1.207(19)
Cu-N(24)	2.303(13)		

Tabla XI. Angulos (°) de enlace más importantes en [CuL(py)₂] **(3a)**.

O(4)-Cu-N(8)	91.8(4)	N(8)-Cu-N(24)	92.6(5)
O(4)-Cu-O(16)	159.5(5)	O(16)-Cu-N(18)	86.5(5)
O(4)-Cu-N(18)	86.6(4)	O(16)-Cu-N(24)	104.1(5)
O(4)-Cu-N(24)	95.8(4)	N(18)-Cu-N(24)	95.9(5)
N(8)-Cu-O(16)	92.6(5)	O(16)-C(15)-O(17)	125.0(15)
N(8)-Cu-N(18)	172.6(5)		

Al igual que en el compuesto **(2a)**, la coordinación del átomo de Cu(II) en el complejo [CuL¹(py)₂] es (4+1), pero en este caso, el ligando dideprotonado actúa de forma tridentada, a través de los átomos O(4), O(16) y N(8), con distancias al átomo de Cu(II) de 1.944(9), 1.857(10) y 1.993(12) Å, respectivamente. Las dos restantes posiciones de coordinación están ocupadas por los átomos N(18) y N(24) de dos anillos de piridinas, con distancias al átomo de Cu(II) de 2.097(13) y 2.303(13), respectivamente.

La geometría del poliedro de coordinación es piramidal cuadrada con una deformación del 25% hacia bipirámide trigonal. La base de esta pirámide está formada por los átomos O(4), O(16), N(8) y N(18), ocupando la posición apical el átomo N(24) de la segunda piridina, a una distancia mayor.

Parece ser que la reacción de **(2a)** con piridina da lugar al desplazamiento de la quinta posición de coordinación de un átomo del ligando L¹ por el átomo N(24) de la segunda molécula de piridina y como consecuencia a la ruptura de su estructura polinuclear.

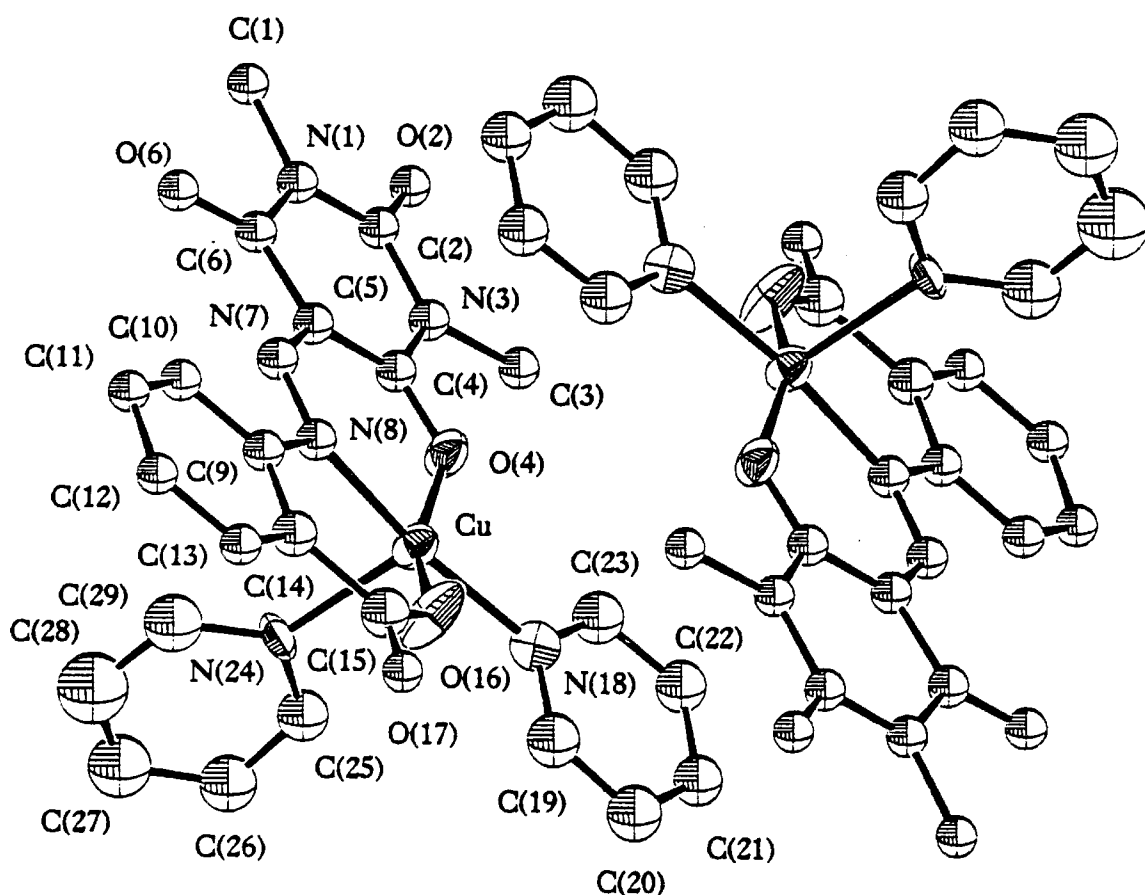


Figura 22. Vista en perspectiva de la estructura del compuesto $[\text{CuL}(\text{py})_2]$ (**3a**).

Las moléculas se empaquetan en pares en los que aquéllas, están relacionadas por un centro de simetría con sus planos basales enfrentados, siendo la distancia $\text{Cu}-\text{Cu}^{\text{I}}$ de $5.410(3) \text{ \AA}$ ($i: -x, -y, -z$) (fig.22).

Un interesante aspecto de esta estructura es la ausencia de enlaces intermoleculares. La distancia más corta entre los fragmentos monoméricos de esta unidad centrosimétrica es de $3.37(2) \text{ \AA}$ y se da entre los átomos C(23) de la molécula de piridina y un átomo O(4)^I del anillo de pirimidina del otro fragmento monomérico. Esto sugiere la existencia de interacción de tipo atractiva π , responsable de este empaquetamiento cristalino.

Un empaquetamiento similar ha sido observado en el compuesto dinuclear por interacción de espín dipolar $[\text{CuL}^2(\text{dbm})]_2$ (L^2 es 1,3-bis[(5-metil-2-piridil)imino] isoindolina y dbm, dibenzoilmetano) ¹³.

Los espectros IR de los compuestos son similares y consistentes con el carácter didesprotonado tridentado del ligando L^1 . La única diferencia importante entre ellos es el desplazamiento que presenta la banda correspondiente al grupo carbonilo $\text{C}=\text{O}(6)$, de una frecuencia de 1659, para (3a), a 1632 cm^{-1} para (2a). Este desplazamiento es probablemente debido a la coordinación de $\text{O}(6)$ en el compuesto $\{[\text{CuL}^1(\text{py})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$.

II.4.3 Propiedades magnéticas de $\{[\text{CuL}^1(\text{py})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (2a) y $[\text{CuL}^1(\text{py})_2]$ (3a).

Dado el carácter polinuclear en cadena del compuesto (2a), se realizaron las medidas de la susceptibilidad magnética en el intervalo de temperatura 280-4 K. La variación de $\chi_M \cdot T$ en dicho intervalo se muestra en la Figura 23. Al disminuir la temperatura, el producto $\chi_M \cdot T$ aumenta ligeramente, desde un valor de 0.39 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ a 279 K hasta un valor de 0.54 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ a 10 K, dónde alcanza su máximo valor, para disminuir a continuación, hasta llegar a un valor de 0.44 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ a 4 K.

Este comportamiento resulta de la existencia de un acoplamiento predominantemente ferromagnético entre los iones $\text{Cu}(\text{II})$. Este ferromagnetismo se pone también de manifiesto en la variación de χ^{-1} en dicho intervalo de temperatura, la cual se ajusta a una ley de Curie-Weiss, con valores de $C = 0.37 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$ y $\theta = + 3.90 \text{ K}$ ($g = 2.03$). La disminución de $\chi_M \cdot T$ a bajas temperaturas se puede atribuir a una interacción antiferromagnética, posiblemente debida a los enlaces de hidrógenos existentes entre cadenas.

Estos datos se ajustaron, de acuerdo con la estructura, a la serie de Baker para cadenas ferromagnéticas con $s=1/2$ ⁹. Del mejor ajuste (fig. 23) se obtuvieron los valores de $J/2k = 1.70$ y $g = 2.05$ con $R = 2 \cdot 10^{-4}$. No fue posible ajustar los valores de $\chi_M \cdot T$ por debajo de 10 K introduciendo la corrección del campo molecular en la ecuación de la susceptibilidad magnética.

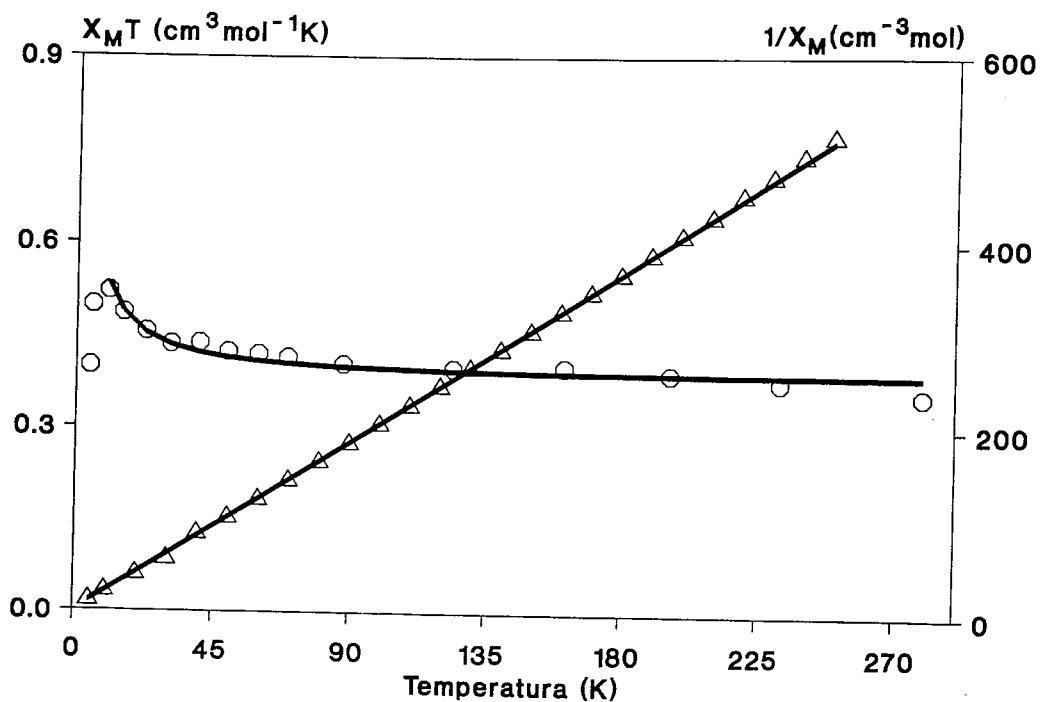


Figura 23. Dependencia de $\chi_A T$ y χ^{-1} con la temperatura para el compuesto (**2a**), (o) exp. y (-) calc. y (**3a**), respectivamente, (Δ) exp. y (-) calc.

El comportamiento ferromagnético mostrado es consistente con la estructura. El camino de la interacción entre los iones de Cu(II) a lo largo de la cadena está impedido por dos razones. En primer lugar, por la propia extensión del puente: Cu(1)-O(4)-C(4)-C(5)-O(6)-Cu(1)ⁱ (o bien vía N(8)-N(7)), y en segundo lugar, porque dicho puente involucra una posición axial del Cu(II), dónde, debido a la geometría C_{4v} débilmente distorsionada hacia D_{3h} , la densidad electrónica no debe ser importante (en una geometría PBC distorsionada el electrón desapareado se encuentra predominantemente en un orbital $d_{x^2-y^2}$ o d_{x-y}). Estas dos razones hacen que la componente antiferromagnética sea prácticamente nula, predominando la contribución ferromagnética, que debe ser pequeña por la naturaleza poliatómica del puente.

A temperatura ambiente, el espectro RPE en polvo del compuesto (**2a**) es de tipo axial, con $g_{||} = 2.19 > g_{\perp} = 2.08 > 2.00$, como era de esperar para un ión Cu(II) con un estado fundamental $d_{x^2-y^2}$. Al disminuir la temperatura, no cambia la forma del espectro y sólo se observa un ligero aumento en la intensidad de las señales. En el espectro registrado a 5 K se observa a 1635 G, la señal correspondiente a la transición $\Delta M = 2$. La

presencia de esta señal a campo mitad a temperaturas bajas es consistente con la naturaleza ferromagnética de la interacción, que hace que a temperaturas más bajas, niveles de mayor multiplicidad vayan aumentando su población electrónica. No obstante, este efecto debería ir asimismo acompañado de la aparición de nuevas señales en la región $\Delta M = 1$, lo cual no parece cumplirse en el presente caso. Un estudio sobre monocristal parece necesario para poder comprender más rigurosamente la dependencia del espectro con la temperatura.

Los espectros RPE sobre una muestra policristalina del compuesto $[\text{CuL}^1(\text{py})_2]$ (**3a**) a 90 K (fig. 24), mostraron señales correspondientes a resonancias $\Delta M = 1$ ($g_{\perp} = 2.20$ y $g_{\parallel} = 2.08$) y sorprendentemente a $\Delta M = 2$ ($H = 1654$ G). Hay que señalar que la intensidad de la señal a campo mitad disminuye drásticamente a temperatura ambiente. Las señales no presentan estructura hiperfina, lo cual, junto a la señal a campo mitad, pone de manifiesto la existencia de algún tipo de interacción entre los iones Cu(II) , y descarta la idea del aislamiento magnético de los iones Cu(II) como se podía prever en un principio, a la vista de la estructura.

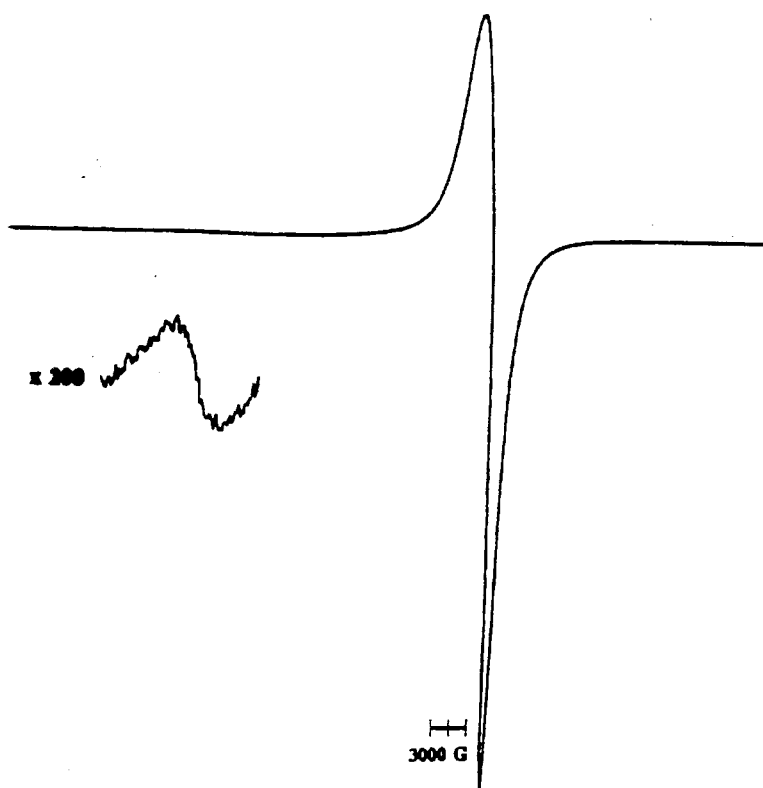


Figura 24. Espectro de RPE a 90 K de una muestra policristalina de $[\text{CuL}^1(\text{py})_2]$ (**3a**).

Con la finalidad de estimar esta posible interacción se realizó la medida de la susceptibilidad magnética en el intervalo de temperatura 250-5 K. El producto χT permanece prácticamente constante hasta 5 K, indicando que $|J| < 0.5 \text{ cm}^{-1}$. Los datos siguen la ley de Curie-Weiss con $C = 0.49 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ y $\theta = -0.11 \text{ K}$ (fig. 23). A partir de este valor de θ y mediante la expresión de $\theta = 2S(S+1) zJ / 3k$ (z es el número de unidades vecinas más próximas que interaccionan) en términos de la constante de intercambio del campo molecular ⁸, se calculó un valor de $J = -0.15 \text{ cm}^{-1}$. Este valor indica la existencia de un débil acoplamiento antiferromagnético entre los átomos de Cu(II), puesto de manifiesto anteriormente en los espectros de RPE.

Teniendo en cuenta, tal como indican claramente los resultados de la determinación estructural de este compuesto, que no hay átomo o ligando puente entre los átomos de Cu(II) que puedan propagar la interacción de cambio y que, además, la distancia Cu-Cu en el dímero es demasiado elevada como para considerar un solapamiento directo entre sus orbitales, el acoplamiento antiferromagnético deber ser de naturaleza puramente dipolar. Hay que señalar que para el compuesto $[\text{CuL}^2(\text{dbm})]_2$ ¹³, cuya estructura y valores de distancia y ángulos son del orden de los encontrados en $[\text{CuL}(\text{py})_2]$, se ha observado un acoplamiento dipolar análogo.

Los espectros en disolución de piridina a 90 K de los compuestos (**2a**) y (**3a**) son idénticos. En ellos se observan dos señales correspondientes a un espectro doblete axial ($g_{\parallel} = 2.26$ y $g_{\perp} = 2.07$) y otras dos, a 3500 y 3066 G debidas a transiciones $\Delta M = 1$ en el estado triplete, apareciendo la señal a campo-mitad a $g = 4.12$. En la componente paralela del espectro doblete, se observan las cuatro señales de la estructura hiperfina, con un espaciado entre ellas de $A_{\text{Cu}} = 158 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, mientras que en la perpendicular, aparecen cinco señales, debidas a la estructura superhiperfina con $A_{\text{N}} = 13 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ (fig. 25).

Este doble espectro indica que en piridina y a esta temperatura coexisten en disolución dos especies, una mono- y otra dinuclear. De la diferencia de intensidades entre las señales de este espectro se puede deducir que la especie mononuclear es mayoritaria. Cuando se usa DMSO como disolvente, en lugar de piridina, los espectros de RPE a 90 K de ambos compuestos (**2a**) y (**3a**) siguen siendo idénticos, y muy similares a los realizados en piridina, observándose sólo una mayor resolución de la señal a campo mitad (fig. 26).

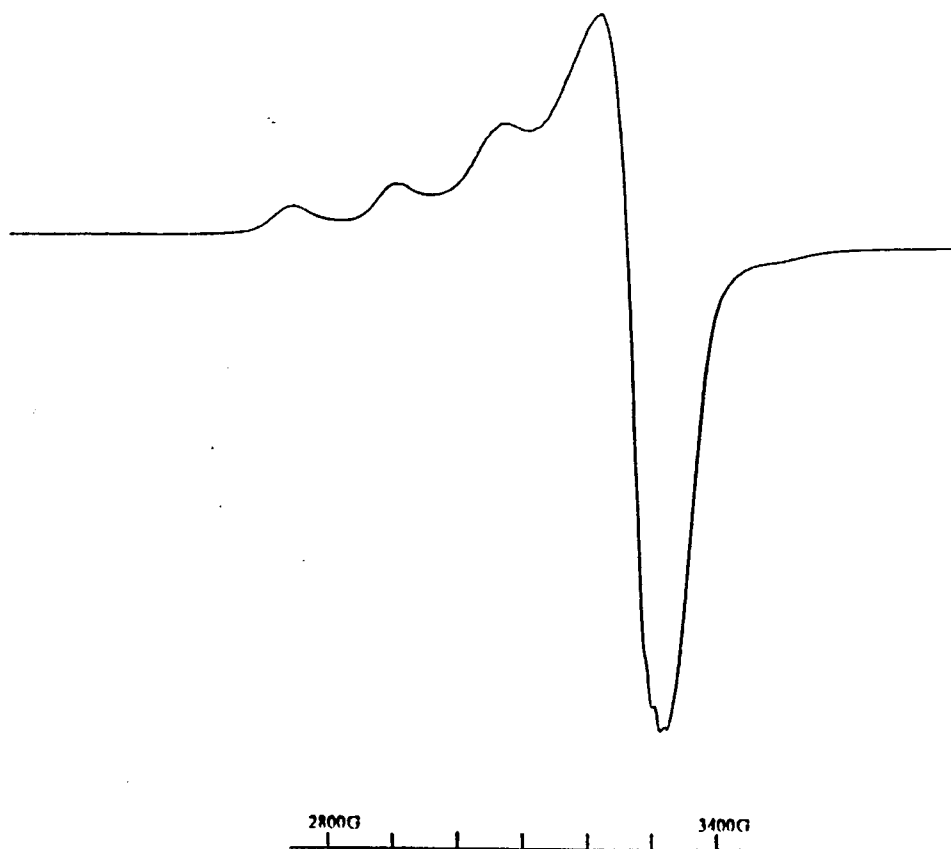


Figura 25. Espectro de RPE en disolución de piridina a 90 K para los compuestos **(2a)** y **(3a)**.

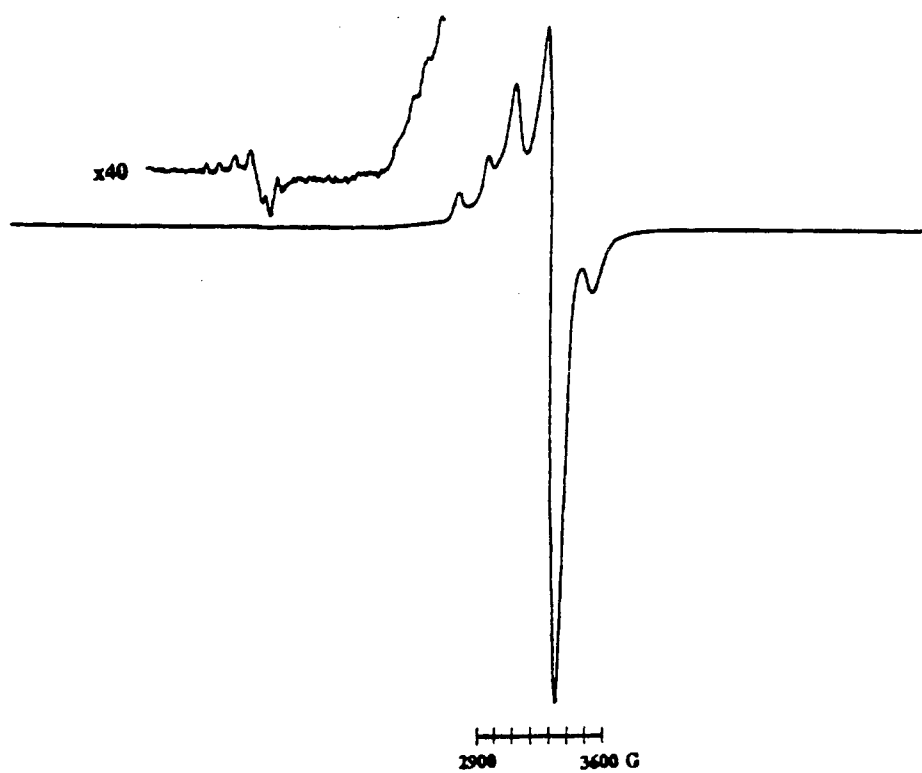


Figura 26. Espectro de RPE a 90 K en disolución de DMSO de los compuestos **(2a)** y **(3a)**.

En efecto, el espectro muestra, por una parte, señales correspondiente a una especie monomérica ($g_{\perp} = 2.05$, $g_{\parallel} = 2.25$ y $A_{\parallel} = 158 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) y por otra, señales características de un espectro triplete. La presencia de siete líneas centradas a 1520 G, con un espaciado $77 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, confirma la existencia de una especie dinuclear en disolución. Por otra parte, en la región $\Delta M = 1$, concretamente entre 2410-2630, se pueden observar, aunque poco resueltas, cuatro señales con un espaciado entre ellas de $78 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. El hecho de que este espaciado sea del mismo orden que el encontrado en la estructura hiperfina de la señal a campo mitad indica que este grupo de señales corresponde a la estructura hiperfina de una señal del espectro triplete. Hay que resaltar que el espaciado de la estructura hiperfina en esta transición $\Delta M = 2$ es, como cabe esperar, aproximadamente la mitad que en aquélla correspondiente a transiciones $\Delta M = 1$ ¹⁴. Las tres señales restantes deben encontrarse englobadas en señales del espectro doblete. Asimismo, no se observa, incluso a amplificaciones altas, ningún otro grupo de señales correspondientes a estructuras hiperfina de transiciones en el estado triplete.

Hay que señalar que los intentos de obtener espectros de tipo triplete de mayor resolución mediante una mayor concentración o la elección de disolvente menos polar fueron todos infructuosos.

II.5 Reacción del compuesto (1a) con pirazol.

[CuL¹(Hpz)(H₂O)]·H₂O (4a) y [CuL¹(Hpz)]₂ (5a): Un compuesto polinuclear por enlaces de hidrógeno y un compuesto dinuclear con puentes carboxilato sin-anti.

Cuando la reacción entre el compuesto (1a) y pirazol se hace en presencia de H₂O, se obtienen cristales, en forma de agujas verdes, de fórmula [CuL¹(H₂O)₂(Hpz)] (4a). Por eliminación de dos moléculas de H₂O en este compuesto por calentamiento y recristalización en acetona o disolución en DMSO (ver apartado experimental, IV.3.5) se obtuvieron cristales de fórmula [CuL¹(Hpz)] (5a). Los cristales de ambos compuestos resultaron adecuados para su estudio por difracción de R-X de monocristal.

II.5.1 Estructura cristalina del compuesto [CuL¹(Hpz)(H₂O)]·H₂O.

La estructura del compuesto (4a) consiste en moléculas [CuL¹(Hpz)(H₂O)]·H₂O unidas entre sí por una compleja red de enlaces de hidrógeno.

El entorno de coordinación de cada átomo de Cu(II) es (4+1), con cuatro distancias cortas, de aproximadamente 2.0 Å, a tres átomos O(4), O(16) y N(8) de un mismo ligando didesprotonado, L¹, y a un átomo N(18) de una molécula de pirazol, mientras que a una distancia más larga, de 2.339 Å, se encuentra el átomo O(23) de una molécula de H₂O coordinada. Una vista en perspectiva del fragmento mononuclear con la numeración de los átomos empleada se encuentra en la Figura 27. Asimismo, las distancias y ángulos de enlace de mayor relevancia se recogen en las Tablas XII y XIII, respectivamente.

La coordinación (4+1) es compatible con dos geometrías ideales, piramidal de base cuadrada (PBC) y bipiramidal trigonal (BPT). La distorsión del poliedro de coordinación del compuesto (4a) se calculó mediante el método descrito por Muetterties y Guggenberg ⁶, obteniéndose que dicho poliedro es prácticamente PBC con una ligera deformación del 2.3 % hacia BPT. En esta geometría, los átomos que forman el plano basal, O(4), O(16), N(8) y N(18), presenta una desviación máxima de la planaridad de 0.03 Å, mientras que el átomo de Cu(II) está desplazado del plano medio basal, como suele ser habitual en este tipo de geometrías, hacia la posición apical en 0.154 Å, en la cual se encuentra el átomo de oxígeno

O(23), de acuerdo con la mayor distancia de enlace.

Tabla XII. Distancias (Å) de enlace más importantes en el compuesto **(4a)**.

Cu-O(4)	1.934(2)	N(7)-N(8)	1.293(3)
Cu-O(16)	1.887(2)	N(8)-C(9)	1.449(5)
Cu-N(8)	1.964(3)	C(9)-C(10)	1.408(4)
Cu-N(18)	1.993(4)	C(10)-C(15)	1.508(6)
Cu-O(23)	2.339(4)	C(15)-O(16)	1.278(5)
O(4)-C(4)	1.252(4)	C(15)-O(17)	1.225(4)
N(7)-C(5)	1.340(4)		

Tabla XIII. Ángulos (°) de enlace más relevantes en el compuesto **(4a)**.

O(4)-Cu-O(16)	167.6(1)	Cu-O(4)-C(4)	126.7(3)
O(4)-Cu-N(8)	92.1(1)	Cu-N(8)-N(7)	125.8(2)
O(4)-Cu-N(18)	86.6(1)	Cu-N(8)-C(9)	123.4(2)
O(16)-Cu-N(8)	93.8(1)	Cu-O(16)-C(15)	129.7(2)
O(16)-Cu-N(18)	86.2(1)	O(16)-C(15)-C(10)	119.1(3)
N(8)-Cu-N(18)	172.5(1)	O(17)-C(15)-C(10)	119.2(4)
O(23)-Cu-O(4)	93.8(1)	O(16)-C(15)-O(17)	121.6(4)
O(23)-Cu-O(16)	96.6(1)	O(23)-Cu-N(8)	95.3(1)
O(23)-Cu-N(18)	92.1(1)		

El ligando, como es habitual, se coordina en forma tridentada, dando lugar a dos anillos de seis miembros con el enlace Cu-N(8) en común. Las distancias y ángulos en el ligando son del orden de las encontradas en los anteriores compuestos. El anillo de pirazol presenta una máxima desviación de la planaridad de 0.005 Å y es prácticamente coplanar con el plano medio basal del poliedro de coordinación.

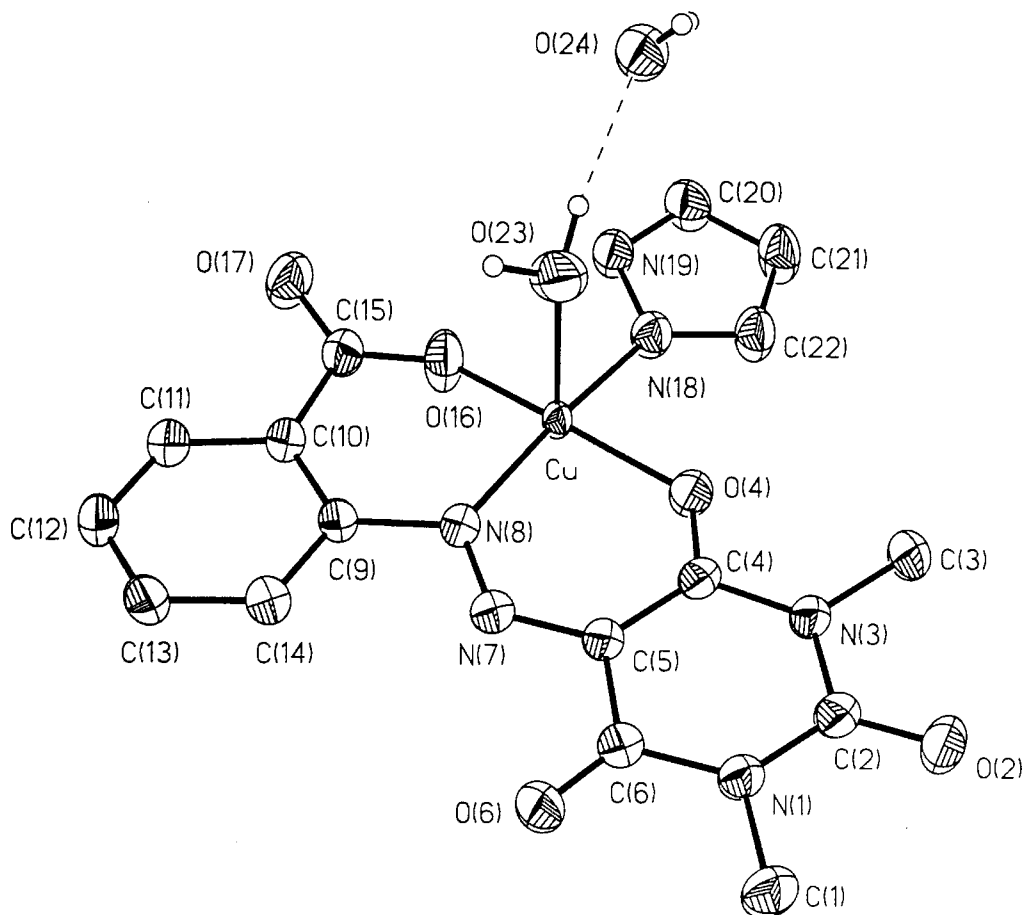


Figura 27. Vista en perspectiva del fragmento mononuclear $[\text{CuL}^1(\text{Hpz})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$ (**4a**).

Cada dos unidades $[\text{CuL}^1(\text{Hpz})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ se unen entre sí mediante enlaces de hidrógeno que involucran la molécula de H_2O de cristalización, el átomo O(17)ⁱ del grupo carboxilato y el N(19)ⁱ de la molécula de pirazol de una unidad, y el átomo de oxígeno de la molécula de H_2O coordinada de una unidad vecina relacionada por un centro de simetría, con una distancia Cu-Cuⁱ de 7.862(4) Å (i: 1-x, 2-y, 1-z). La existencia de un enlace de hidrógeno en el que participa la molécula de H_2O coordinada y el átomo O(6)ⁱⁱⁱ de una unidad vecina (iii: -x, 2-y, -z) hace que la estructura de este compuesto pueda ser considerada como cadenas en zig-zag, con dos distancias Cu-Cu no equivalentes de 7.862(4) y 7.221(1) Å.

Finalmente, la molécula de H_2O de cristalización participa en un cuarto enlace de hidrógeno, concretamente con el átomo O(2)ⁱⁱ del anillo barbitúrico de una cadena vecina (ii: -x, 1-y, -z), siendo la distancia Cu-Cuⁱⁱ de 9.607 Å. Una vista en perspectiva de esta

estructura aparece en la Figura 28, mientras que las distancias entre los átomos involucrados en los puentes de hidrógeno se recoge en la Tabla XIV.

Hay que señalar que la distancia más corta Cu-Cu^{IV} de 5.096 Å corresponde a unidades que no están enlazadas mediante puentes de hidrógeno (IV: 1-x, 2-y, -z).

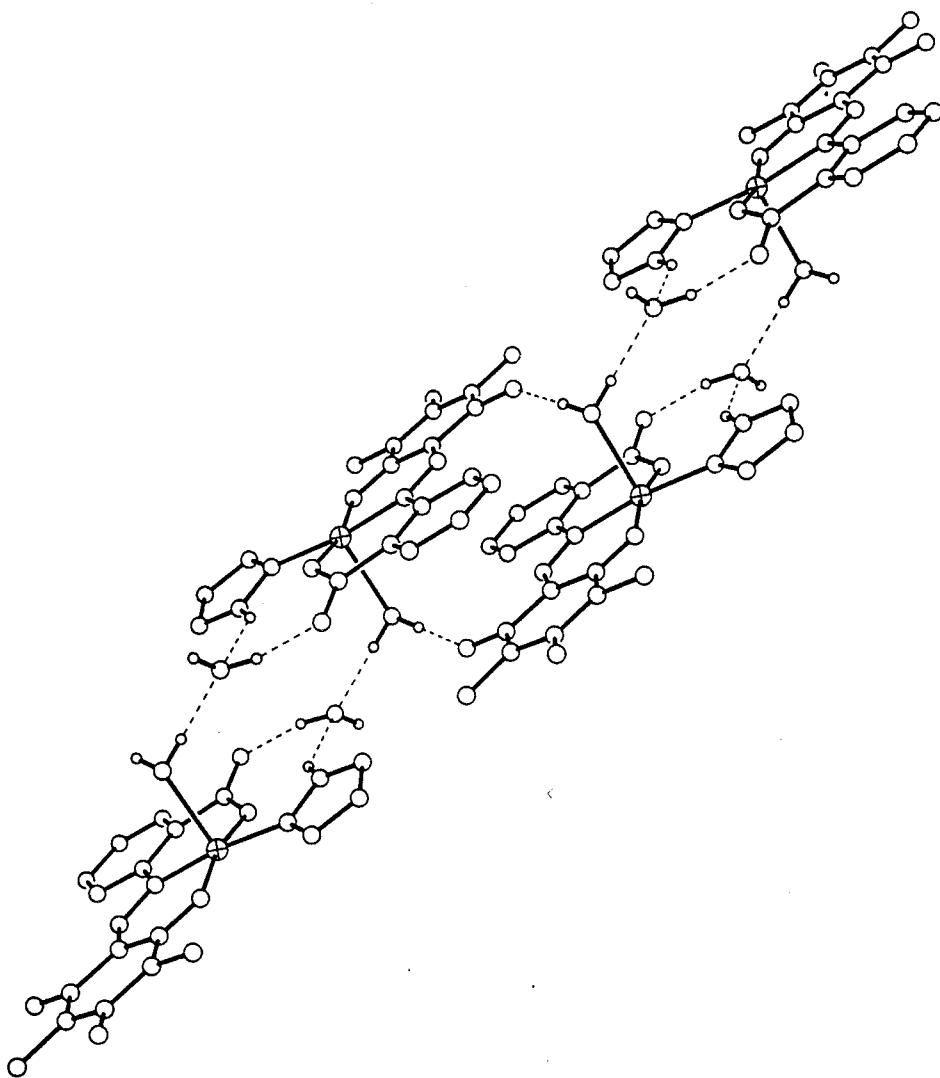


Figura 28. Vista en perspectiva de la estructura en cadena del compuesto (4a).

Tabla XIV. Distancia (Å) en los enlaces de hidrógenos en el compuesto (4a).

Configuración del puente	distancia dador-aceptor
O(24)-H \cdots O(17) ⁱ	2.757(5)
N(19) ⁱ -H \cdots O(24)	3.004(4)
O(23)-H \cdots O(24)	2.891(5)
O(23)-H \cdots O(6) ⁱⁱⁱ	2.835(5)
O(24)-H \cdots O(2) ⁱⁱ	2.996(6)

i: (1-x, 2-y, 1-z); ii: (-x, 1-y, -z); iii: (-x, 2-y, -z)

II.5.2 Estructura cristalina del compuesto [CuL¹(Hpz)]₂.

La estructura de (4a) consiste en moléculas discretas de fórmula [CuL¹(Hpz)]₂ dónde dos grupos carboxilatos hacen de puente entre los iones de Cu(II) de la unidad dimérica adoptando una conformación sin-anti. La mitad de la molécula se relaciona con la otra mediante un centro de simetría, teniendo la molécula en su conjunto simetría C_i. Una perspectiva de esta unidad dinuclear y la numeración de los átomos empleada se muestra en la Figura 29. Las distancias y ángulos más relevantes se recogen en las Tablas XV y XVI, respectivamente.

Tabla XV. Distancias (Å) de enlace más relevante en el compuesto (5a).

Cu-O(4)	1.945(3)	C(5)-N(7)	1.355(6)
Cu-N(8)	1.948(3)	N(7)-N(8)	1.281(5)
Cu-O(16)	1.912(3)	N(8)-C(9)	1.452(6)
Cu-O(17) ⁱ	2.451(3)	C(10)-C(15)	1.498(6)
Cu-N(18)	1.991(4)	C(15)-O(16)	1.289(6)
C(15)-O(17)	1.232(6)		

i=-x, 1-y, 2-z

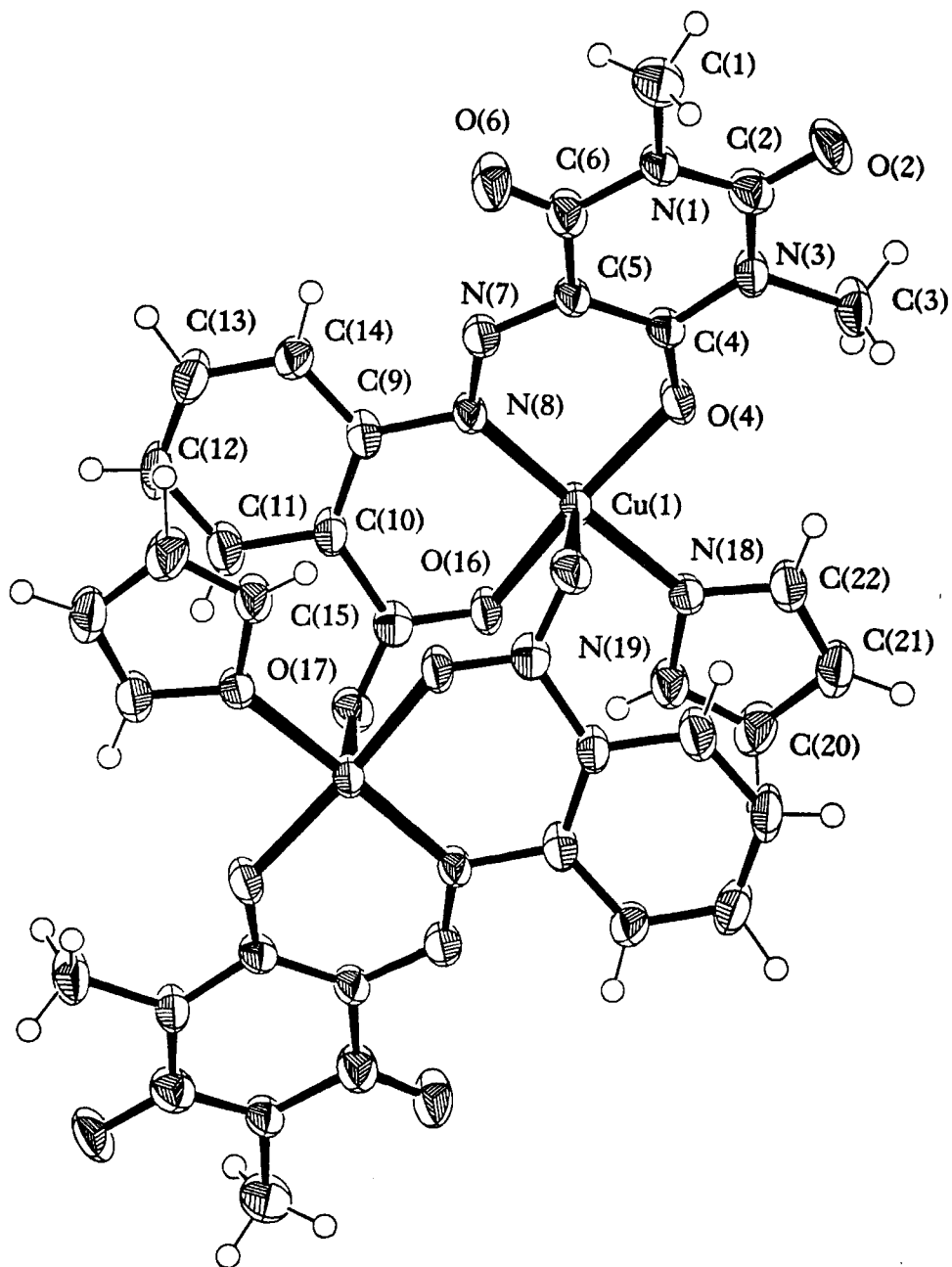


Figura 29. Vista en perspectiva de la estructura cristalina del compuesto (5a).

Tabla XVI. Angulos (°) de enlace más importantes en el compuesto (**5a**).

O(4)-Cu-N(8)	91.3(1)	O(16)-Cu-O(17) ⁱ	91.3(1)
O(4)-Cu-O(16)	171.2(1)	O(16)-Cu-N(18)	86.5(1)
O(4)-Cu-O(17) ⁱ	95.4(1)	N(18)-Cu-O(17) ⁱ	97.1(1)
O(4)-Cu-N(18)	87.1(1)	Cu-N(8)-N(7)	125.6(3)
N(8)-Cu-O(16)	95.0(1)	Cu-N(8)-C(9)	123.3(3)
N(8)-Cu-O(17) ⁱ	85.0(1)	O(16)-C(15)-O(17)	122.6(4)
N(8)-Cu-N(18)	177.4(2)	Cu-O(16)-C(15)	128.3(3)

ⁱ=-x, 1-y, 2-z

La coordinación del ion Cu(II) es (4+1), de los cuatro enlaces cortos, de aproximadamente 2.0 Å, tres se forman con los átomos O(4), O(16) y N(8) de un mismo ligando L¹, mientras que el cuarto lo forma con el átomo N(18) de un anillo neutro de pirazol. A una distancia más larga, de 2.448(5) Å, se encuentra el átomo O(17) del grupo carboxilato del ligando L¹ⁱ, relacionado con el primero por el centro de simetría *i*: -x, 1-y, 2-z.

La distorsión del poliedro de coordinación no pudo cuantificarse en esta ocasión mediante el método de Muetterties y Guggemberg, y se hizo usando el método de Addison¹⁵, obteniéndose un valor de τ de 0.11 (τ se encuentra entre valores de 0 y 1 para las geometrías perfectas piramidal de base cuadrada y bipirámide trigonal, respectivamente). La geometría de la esfera de coordinación puede ser considerada, por tanto, como piramidal de base cuadrada con una pequeña distorsión hacia bipirámide trigonal. En esta geometría, el plano basal está definido por los átomos O(4), O(16), N(8) y N(18), mientras que la posición axial corresponde al átomo O(17)ⁱ, de acuerdo con la mayor distancia Cu-O(17)ⁱ.

El grupo carboxilato hace de puente entre los iones Cu(II) a través de los átomos de oxígeno O(16) y O(17), involucrando posiciones ecuatoriales para un ion Cu(II) y axiales para el segundo. Esta coordinación ecuatorial-axial del grupo carboxilato a cada par de átomos de Cu(II) genera la formación de una especie de *silla* de ocho miembros, dónde el fragmento (Cu-O-C-O-Cu) no es plano (fig. 30) y siendo la distancia Cu-Cu de 5.054 Å.

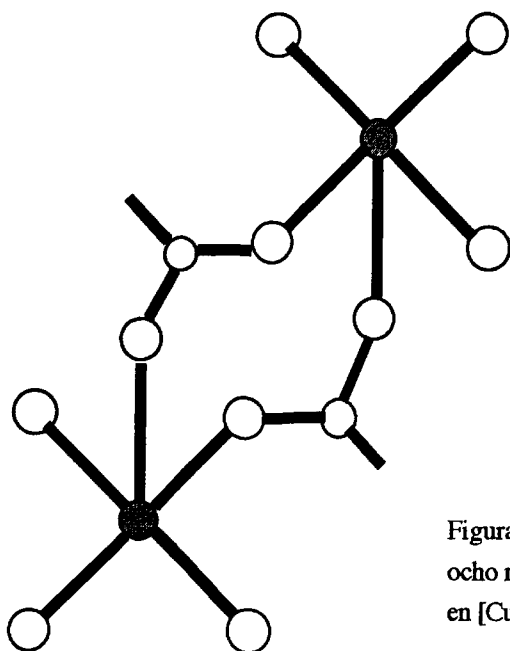


Figura 30. Perspectiva del anillo de ocho miembros en conformación silla en $[\text{CuL}^1(\text{Hpz})_2]$.

Esta conformación *silla* ha sido observada en dos compuestos descritos anteriormente en bibliografía, $\{[\text{Cu}(\text{OAc})(\text{A})](\text{ClO}_4)_2\}_n$ **10** y $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{Him})_2]$ **16**.

El primer compuesto **10**, a diferencia de $[\text{CuL}^1(\text{Hpz})_2]$, no es un genuino ejemplo de complejo dinuclear, en el sentido en que estas unidades dinucleares se enlazan entre sí a través del ligando macrocíclico, generando un compuesto en cadena.

En el segundo compuesto **16**, la distancia del átomo O^i del grupo carboxilato del ligando adyacente, de simetría relativa i : 1-x, 1-y, -z (el equivalente a $\text{O}(17)^i$ en (**5a**) al ion $\text{Cu}(\text{II})$ es de 2.873(7) Å. Esta distancia es demasiado elevada para considerar enlace de coordinación $\text{Cu}-\text{O}^i$ y el compuesto puede ser mejor considerado como mononuclear.

El compuesto $[\text{CuL}^1(\text{Hpz})_2]$ representa, por tanto, el primer ejemplo de un genuino compuesto dinuclear de $\text{Cu}(\text{II})$ dónde el ligando puente entre los iones metálicos es un carboxilato con conformación sin-anti.

Las moléculas dinucleares se encuentran prácticamente aisladas en el retículo cristalino, existiendo solamente un enlace de hidrógeno a través del $\text{N}(19)\text{-H}$ del anillo de pirazol y el $\text{O}(6)^{ii}$ del anillo barbitúrico de otra unidad dinuclear con una distancia de $\text{N}(19)\text{-O}(6)^{ii}$ de 2.840(6) Å (ii : -x, y-1/2, 3/2-z).

O(6)ⁱⁱ de 2.840(6) Å (ii: -x, y-1/2, 3/2-z).

II.5.3 Propiedades magnéticas de [CuL¹(Hpz)(H₂O)]·H₂O (4a) y [CuL¹(Hpz)]₂ (5a).

Tal como se indicó en la Introducción de esta Memoria, el número de compuestos polinucleares de Cu(II) dónde la interacción magnética se trasmite vía enlace de hidrógeno es muy reducido ¹⁷⁻²³. En vista de la estructura y de la existencia de enlaces de hidrógeno en [CuL¹(Hpz)(H₂O)]·H₂O, se realizó un estudio de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura en el intervalo 2-250 K. Los resultados de dicho estudio aparecen recogidos en la Figura 31, en la forma de $\chi_M \cdot T$ y χ^{-1} en función de la temperatura.

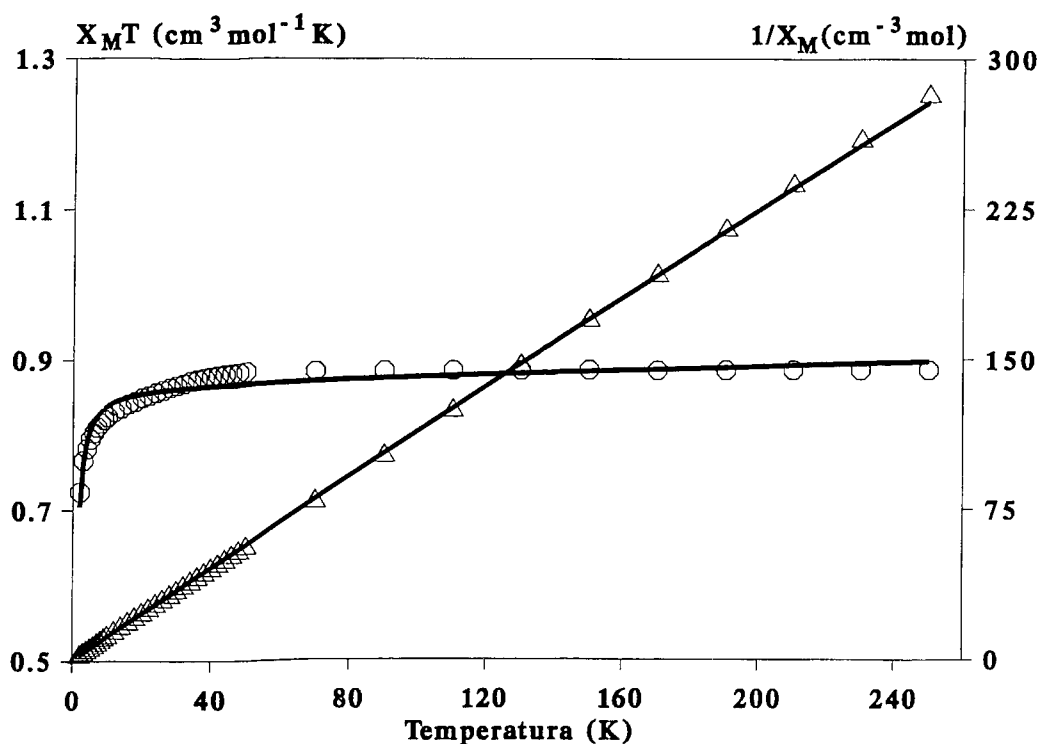


Figura 31. Dependencia de $\chi_M \cdot T$ y χ^{-1} con la temperatura para el compuesto (4a), (o, Δ) exp. y (-) calc.

K hasta 0.725 emu a 2 K. Esta variación pone de manifiesto la existencia de una interacción antiferromagnética débil entre los iones de Cu(II). Este antiferromagnetismo es también deducible de la dependencia de χ^{-1} con la temperatura, la cual puede ser representada por la ley de Curie-Weiss, con un valor de $C = 0.44 \text{ Kcm}^3\text{atom}^{-1}$ y θ de -0.66 K (fig. 31). A partir de este valor de θ , y mediante la expresión $\theta = zJ/2k$ ⁸ en términos del parámetro de acoplamiento del campo molecular, se estimó un valor de zJ de -0.90 cm^{-1} .

Considerando, de acuerdo con la estructura que presenta el compuesto (**4a**), que la vía más importante de la interacción de cambio se da en la unidad dinuclear, los datos de la susceptibilidad magnética se ajustaron a la ecuación de Bleaney-Bowers ²⁴. Del mejor ajuste ($R = 3 \times 10^{-4}$) (fig. 31), se obtuvo un valor de $J = -0.55 \text{ cm}^{-1}$, que es del mismo orden que el obtenido anteriormente mediante la expresión del campo molecular.

Este valor de J es muy pequeño en comparación con los encontrados, por ejemplo, para los complejos de Bertrand ¹⁸, donde el parámetro de canje alcanza valores entorno a 100 cm^{-1} . No obstante, el débil acoplamiento magnético observado en (**4a**) se puede entender en base a su estructura y a las configuraciones de los enlaces de hidrógenos. Así, mientras que los compuestos de Bertrand el enlace de hidrógeno se puede considerar a tres centros, según el esquema $M-O-H \cdots O'-M'$, en (**4a**), los enlaces de hidrógeno se encuentran más extendidos, lo cual debe traducirse en una disminución de la interacción antiferromagnética. Una discusión similar ha sido realizada en una serie de compuestos descritos por Hendrickson y col. ²⁰⁻²³ y para el compuesto $\{[\text{CuL}(\text{py})]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}\}$ con un ligando similar a L^1 ²⁵, en los que el enlace de hidrógeno existente involucra, como en el compuesto (**4a**), un número elevado de átomos.

Los dos caminos más favorables de la interacción magnética en el presente compuesto (**4a**) son $\text{Cu}-\text{O}(16)-\text{C}(15)-\text{O}(17) \cdots \text{H}-\text{O}(24)^i \cdots \text{H}-\text{O}(25)^i-\text{Cu}^i$ (ó alternativamente $\text{N}(19)-\text{H}$ del anillo imidazol) y $\text{Cu}-\text{O}(23)-\text{H} \cdots \text{O}(6)^{iii}-\text{anillo barbitúrico}-\text{Cu}^{ii}$. A la gran extensión de dichos puentes hay que añadir el hecho de que ámbos envuelven posiciones axiales de los átomos de Cu(II), donde, de acuerdo con la geometría de la esfera de coordinación, la densidad electrónica del electrón desapareado no debe ser importante. Estos parámetros geométricos deben ser los responsables de la débil interacción de canje existente entre los iones Cu(II) en $[\text{CuL}^1(\text{Hpz})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

La eliminación de la molécula de H_2O de la esfera de coordinación del átomo de

La eliminación de la molécula de H_2O de la esfera de coordinación del átomo de Cu(II) , mediante calentamiento a $110\text{ }^\circ\text{C}$, en el compuesto $[\text{CuL}^1(\text{Hpz})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$, provoca una reordenación de la molécula, que conlleva la coordinación del átomo O(17) del carboxilato a un ion de Cu(II) de una unidad vecina, generando la especie dinuclear $[\text{CuL}^1(\text{Hpz})]_2$. Un resultado análogo se obtiene al disolver $[\text{CuL}^1(\text{Hpz})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$ en DMSO o acetona seca.

En vista de las características estructurales de $[\text{CuL}^1(\text{Hpz})]_2$ se realizaron las medidas de susceptibilidad magnética en el intervalo de temperatura 3-250 K. La dependencia de $\chi_M T$ con respecto a la temperatura se muestra en la Figura 32. A medida que descende la temperatura, $\chi_M T$ aumenta, aunque muy levemente, desde un valor de $0.72\text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ a 250 K hasta $0.84\text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ a 3 K, indicando la existencia de una interacción ferromagnética débil.

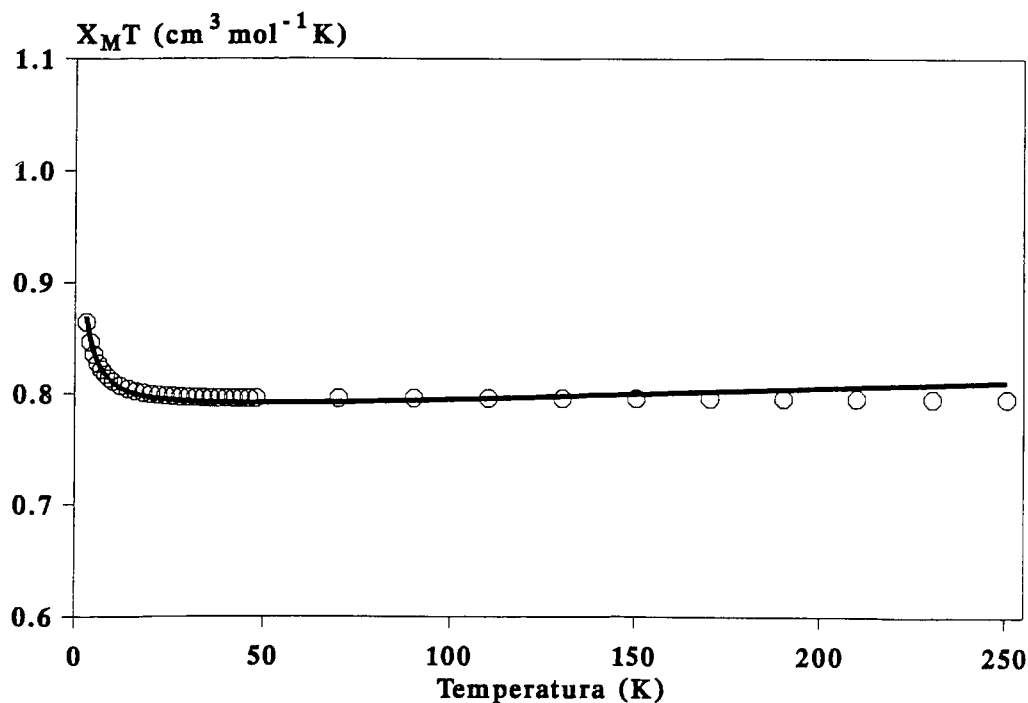


Figura 32. Dependencia de $\chi_M T$ con la temperatura para el compuesto (**5a**), (o) exp. y (-) calc.

Este comportamiento ferromagnético es también deducible del valor positivo de θ (2.86 K), calculado del ajuste de los valores de χ^{-1} , en este mismo rango de temperatura, a

la ley de Curie-Weiss.

Los valores experimentales de la susceptibilidad magnética, corregidos teniendo en cuenta el diamagnetismo del ligando, se ajustaron a la ecuación de Bleaney-Bower ²⁴. Del mejor ajuste, se obtuvieron valores de $2J = 0.5 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.04$ con $R = 0.004$ ($N\alpha$ fijado a $120 \cdot 10^{-6} \text{ ucgs}$).

Como se ha expuesto anteriormente en esta Memoria, cuando el ligando puente carboxilato, en complejos de Cu(II), adopta conformación sin-anti, el comportamiento magnético de los escasos ejemplos descritos en literatura, es ferro- o antiferromagnético, pero siempre como valores pequeños de J ^{10,11,26-33}. El comportamiento magnético en estos compuestos ha sido explicado, fundamentalmente, en base a la desfavorable orientación de los orbitales magnéticos de los centros metálicos para producir un buen solapamiento, como consecuencia de la conformación sin-anti del grupo carboxilato.

En el compuesto $[\text{CuL}^1(\text{Hpz})]_2$, el comportamiento magnético es producto de tres factores geométrico-estructurales existente en la molécula dinuclear: (1) la propia conformación del grupo puente carboxilato, (2) La no-planaridad del fragmento (Cu-O-C-O-Cu-O-C-O-) y (3) el hecho de que el grupo carboxilato involucre una posición axial de la geometría piramidal cuadrada del átomo de Cu(II) donde la densidad del electrón desapareado es pequeña. Estos tres factores, deben hacer prácticamente nula la componente antiferromagnética, de tal forma que la componente ferromagnética sea predominante, aunque pequeña, debido a la naturaleza poliatómica del ligando puente.

Finalmente, hay que señalar que el hecho de que el grupo carboxilato se una en posición ecuatorial al primer átomo de Cu(II) y en posición axial al segundo, junto con la simetría C_i de la molécula, hace que exista un mínimo solapamiento entre los orbitales magnéticos de los iones Cu(II) involucrados a través del ligando puente. Esto hace que la interacción magnética sea prácticamente independiente de la naturaleza y conformación del mismo.

Los espectros de RPE sobre una muestra policristalina de los compuestos (4a) y (5a) son similares y ponen de manifiesto la existencia de algún tipo de interacción de cambio en ambos compuestos. Así, los espectros, muestran ambos además de las dos señales de un espectro axial ($g_{\perp} = 2.06$ y $g_{\parallel} = 2.13$ para (4a) y $g_{\perp} = 2.10$ y $g_{\parallel} = 2.15$ para (5a)), una señal a $g = 4.02$, correspondiente a la transición $\Delta M = 2$ en el estado triplete. A modo de ejemplo, en

la Figura 33 se muestra el espectro correspondiente al compuesto (4a).

La dependencia de los espectros con la temperatura es también similar para ambos compuestos. La disminución de la temperatura provoca únicamente un aumento en intensidad de la señal a campo mitad.

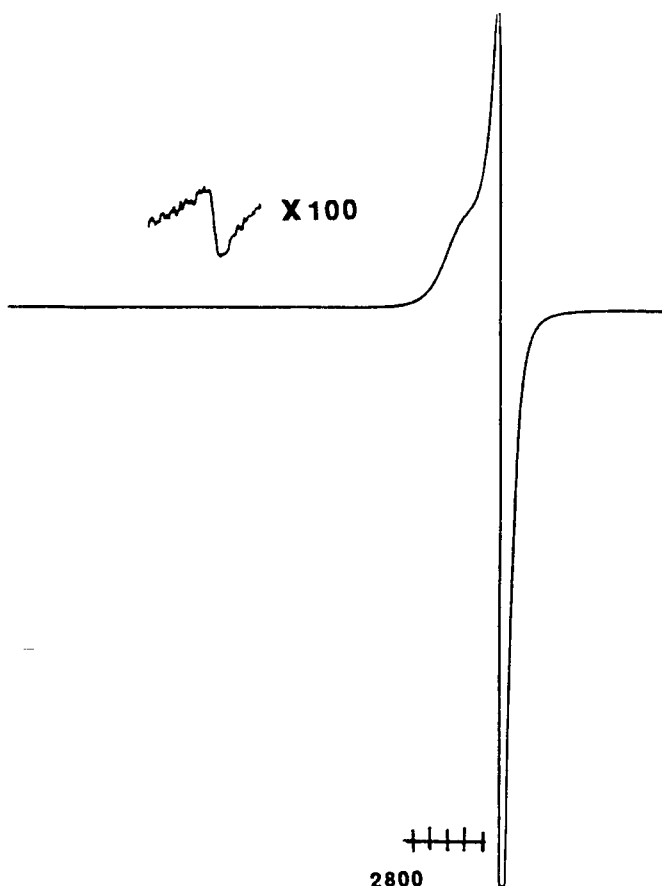


Figura 33. Espectro de RPE sobre una muestra policristalina a 90 K del compuesto (4a).

La presencia de la señal a campo mitad pone de manifiesto la existencia de algún tipo de interacción entre los iones Cu(II). Si bien, parece lógico pensar que la interacción es de “supercambio”, esto es, a través de un ligando puente (vía enlace de hidrógeno en el primero y a través del carboxilato en el segundo), no se puede descartar una interacción de naturaleza dipolar. Este tipo de interacción ha sido observada en el compuesto $[\text{CuL}^1(\text{py})_2]$, previamente descrito en esta Memoria, el cual presenta similitudes estructurales con los compuestos (4a) y (5a), tales como la existencia de un centro de inversión entre los iones Cu(II) más cercanos a una distancia Cu-Cu del orden de 5 Å.

Los espectros de RPE en disolución de DMSO para los compuestos (**4a**) y (**5a**) resultaron también ser similares ⁴. El hecho de que en disolución los espectros sean prácticamente superponibles parece lógico, si consideramos que de la disolución de $[\text{CuL}^1(\text{Hpz})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ en DMSO se obtiene $[\text{CuL}^1(\text{Hpz})]_2$.

Los espectros de RPE en disolución a 90 K muestran señales características de una especie dinuclear, así como las de una especie monomérica, que coexisten en disolución (fig. 34) ⁵. Observándose por una parte dos señales intensas de un espectro doblete axial, $g_{\perp}=2.06$ y $g_{\parallel}=2.13$, y por otra, dos señales a ambos lados de estas dos primeras, cuya asignación resulta complicada, ya que además de una baja intensidad, aparecen solapadas con las señales de la estructura hiperfina de la g_{\parallel} del espectro monomérico axial. No obstante, deben corresponder a transiciones $\Delta M=1$ en el estado triplete. Por otra parte, centradas a $g=4.14$, se observan siete señales de pequeña intensidad y un espaciado medio de 75 G que corresponden a la transición a campo mitad $\Delta M=2$ en el estado triplete de la especie dinuclear.

Este espectro pone de manifiesto que, en DMSO, ambos compuestos $[\text{CuL}^1(\text{Hpz})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{CuL}^1(\text{Hpz})]_2$, existen en disolución como una mezcla de especies mono- y dinuclear. Teniendo en cuenta que el compuesto (**5a**) puede ser aislado de la disolución de (**4a**) en DMSO, parece razonable pensar que la especie dinuclear existente en disolución de DMSO a 90 K se corresponde con la estructura que presenta $[\text{CuL}^1(\text{Hpz})]_2$ en estado sólido, mientras que la mononuclear se debe corresponder con una estructura del tipo $[\text{CuL}^1(\text{Hpz})(\text{H}_2\text{O})]$.

⁴ Cuando se usó acetona o diclorometano como disolvente los espectros seguían siendo similares y sólo se apreciaba una menor resolución de las señales debido a la menor solubilidad que presentan estos compuestos en estos disolventes.

⁵ Si bien, los valores medidos de las transiciones para ambos compuestos difieren ligeramente, se citan por mayor simplicidad los correspondientes a (**4a**), el cual aparece en la figura 34. Aunque desde el punto de vista cualitativo, la discusión es análoga para ambos compuestos.

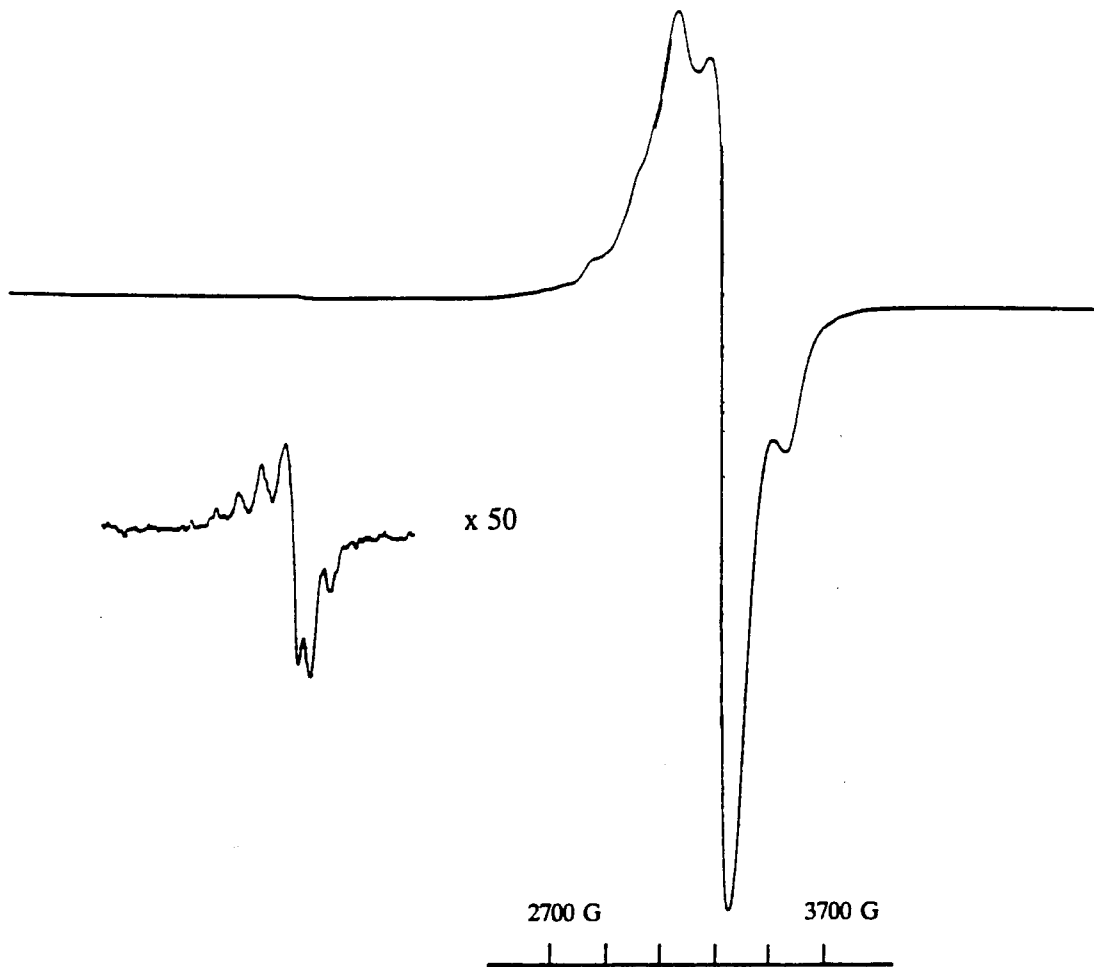


Figura 34. Espectro de RPE en disolución de DMSO a 90 K del compuesto (4a).

II.6 Reacción del compuesto (1a) con imidazol. [CuL¹(Him)]₂ (6a) y [CuL¹(Him)₂] (7a): Un complejo dinuclear con un anillo barbitúrico como ligando puente y un compuesto polinuclear en cadena mediante puentes de hidrógeno.

Al hacer reaccionar el complejo [CuL¹(H₂O)] (1a) con imidazol en estequiometría 1:1 se obtiene un producto cristalino de fórmula [CuL¹(Him)]₂ (6a). Si esta misma reacción se lleva a cabo utilizándose un exceso de imidazol se obtiene un compuesto, también cristalino cuya fórmula responde a [CuL¹(Him)₂] (7a). Asimismo de la reacción del compuesto (6a) con imidazol se obtiene (7a). Los cristales de ambos compuestos fueron apropiados para el estudio por difracción de R-X de monocristal.

II.6.1 Estructura cristalina del compuesto [CuL¹(Him)]₂.

La estructura cristalina de (6a) consiste en moléculas dinucleares de fórmula [CuL¹(Him)]₂, en dónde los anillos barbitúricos, a través del átomo de oxígeno exocíclico O(6), hacen de puente entre los iones Cu(II). Las distancias y ángulos más importantes se encuentran en las Tablas XVII y XVIII, respectivamente. La estructura molecular del compuesto, junto con la numeración empleada para asignar los átomos, aparecen representados en la Figura 35.

Tabla XVII. Distancias (Å) de enlace más relevantes en [CuL¹(Him)]₂.

Cu-O(4)	1.937(4)	Cu-O(16)	1.914(4)
Cu-N(8)	1.954(4)	Cu-N(18)	1.983(4)
Cu-O(6) ⁱ	2.651(3)	O(2)-C(2)	1.201(6)
O(4)-C(4)	1.253(7)	O(6)-C(6)	1.234(6)
O(16)-C(15)	1.266(6)	O(17)-C(15)	1.235(7)
N(7)-N(8)	1.298(6)	N(7)-C(5)	1.341(6)
N(8)-C(9)	1.446(6)	C(9)-C(10)	1.404(7)
C(9)-C(14)	1.401(8)	C(10)-C(15)	1.508(7)

Tabla XVIII. Angulos ($^{\circ}$) de enlace más relevantes en $[\text{CuL}^1(\text{Him})]_2$.

O(4)-Cu-O(16)	164.6(1)	O(4)-Cu-N(8)	92.9(2)
O(4)-Cu-N(18)	87.5(2)	O(16)-Cu-N(8)	92.7(2)
O(16)-Cu-N(18)	88.5(2)	N(8)-Cu-N(18)	173.8(1)
O(6) ⁱ -Cu-O(4)	106.7(1)	O(6) ⁱ -Cu-N(8)	86.0(1)
O(6) ⁱ -Cu-O(16)	88.0(1)	O(6) ⁱ -Cu-N(18)	87.9(1)
Cu-O(4)-C(4)	126.0(3)	Cu-N(8)-N(7)	125.1(3)
Cu-N(8)-C(9)	124.0(3)	O(16)-C(15)-O(17)	122.1(5)
O(16)-C(15)-C(10)	119.8(5)	O(17)-C(15)-C(10)	118.0(4)

$i=1-x, y, -z$.

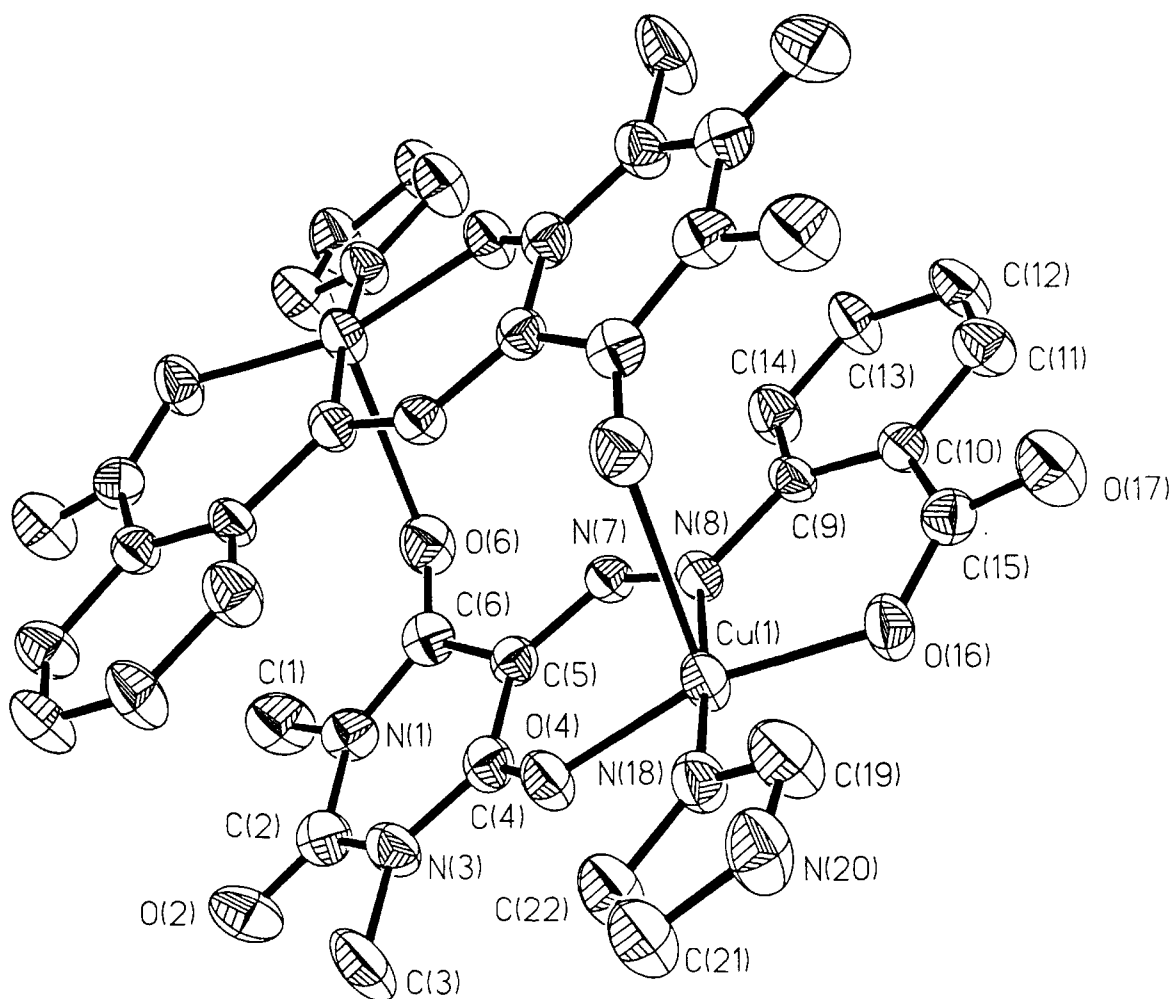


Figura 35. Vista en perspectiva de la molécula dinuclear del compuesto (6a).

El entorno de coordinación del ión Cu(II) es (4+1), con cuatro distancias cortas de aproximadamente 2.0 Å, con los átomos O(4), O(16) y N(8) de un mismo ligando L¹, y con el átomo N(18) de un anillo neutro de imidazol. A una distancia mayor, de 2.651(3) Å, se encuentra el átomo O(6)ⁱ del anillo barbitúrico del fragmento adyacente con una simetría respecto al primero i: 1-x, -y, -z. Este enlace, responsable de la naturaleza dinuclear del compuesto, genera una especie de sandwich, donde cada fragmento [CuL¹(Him)] representaría una capa, existiendo en el centro de la molécula un centro de simetría (fig. 35), con una distancia Cu-Cuⁱ de 6.115(1) Å.

La distorsión del poliedro se calculó según el método de Addison ¹⁵, obteniéndose un valor de τ de 0.15 (τ se encuentra entre valores de 0 y 1 para las geometrías perfectas piramidal de base cuadrada y bipirámide trigonal, respectivamente). La geometría de la esfera de coordinación puede ser considerada, por tanto, como piramidal de base cuadrada con una ligera distorsión hacia bipirámide trigonal. En esta geometría, el plano basal está definido por los átomos O(4), O(16), N(8) y N(18), mientras que la posición axial corresponde al átomo O(6)ⁱ, de acuerdo con la distancia más larga Cu-O(6)ⁱ.

Hay que señalar que existe interacción entre el átomo de oxígeno O(16) coordinado y el átomo de Cu(II) de una unidad dinuclear vecina, con una distancia Cu-O(16)ⁱⁱ de 2.865(3) Å, (ii: -x, -y, -z). Si bien esta distancia es demasiado elevada para considerar enlace, es menor que la suma de los radios de van der Waals, indicando la existencia de una débil interacción. Esta interacción genera un empaquetamiento en cadenas infinitas de dímeros alineados de forma paralela al eje cristalográfico *c*, con la existencia de un centro de simetría entre cada dos fragmentos dinucleares. Considerando únicamente los iones Cu(II), la estructura se pueda entender, por tanto, como cadenas en zig-zag, donde la geometría de la esfera de coordinación de los átomos de Cu(II) es octaédrica distorsionada, estando la base formada por los átomos O(4), O(16), N(8), y N(18) y siendo las posiciones apicales para los átomos O(6)ⁱ y O(16)ⁱⁱ. En el rombo Cu-O(16)-Cuⁱⁱ-O(16)ⁱⁱ que se forma entre dímeros, el ángulo Cu-O(16)-Cuⁱⁱ es de 91.9° y la distancia Cu-Cuⁱⁱ de 3.4985(1) Å. Una perspectiva de esta cadena se puede observar en la Figura 36. Asimismo, las cadenas interaccionan entre sí mediante enlaces de hidrógeno establecidos entre el átomo de nitrógeno N(20) de un anillo de imidazol y el de oxígeno O(17)ⁱⁱⁱ de una molécula vecina (iii: -x, -y, -z+1), con una distancia N(20)-O(17)ⁱⁱⁱ de 2.720(2) Å.

Finalmente, hay que señalar que la existencia de los enlaces Cu(1)-O(6)ⁱ y Cu(1)ⁱ-O(6) entre cada dos unidades [CuL¹(Him)] genera una especie dinuclear, a diferencia de

$\{[\text{CuL}^1(\text{py})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**2a**), dónde los enlaces entre fragmentos mononucleares siguen el esquema $\text{Cu}(1)\text{-O}(6)^i$ y $\text{Cu}(1)\text{-O}(6)^{ii}$ (ver fig. 20), generando cadenas infinitas. No obstante hay que señalar que en el compuesto (**2a**), la distancia $\text{Cu}(1)\text{-O}(6)^i$, 2.46 Å, es sensiblemente más corta que en $[\text{CuL}^1(\text{Him})]_2$ (**6a**).

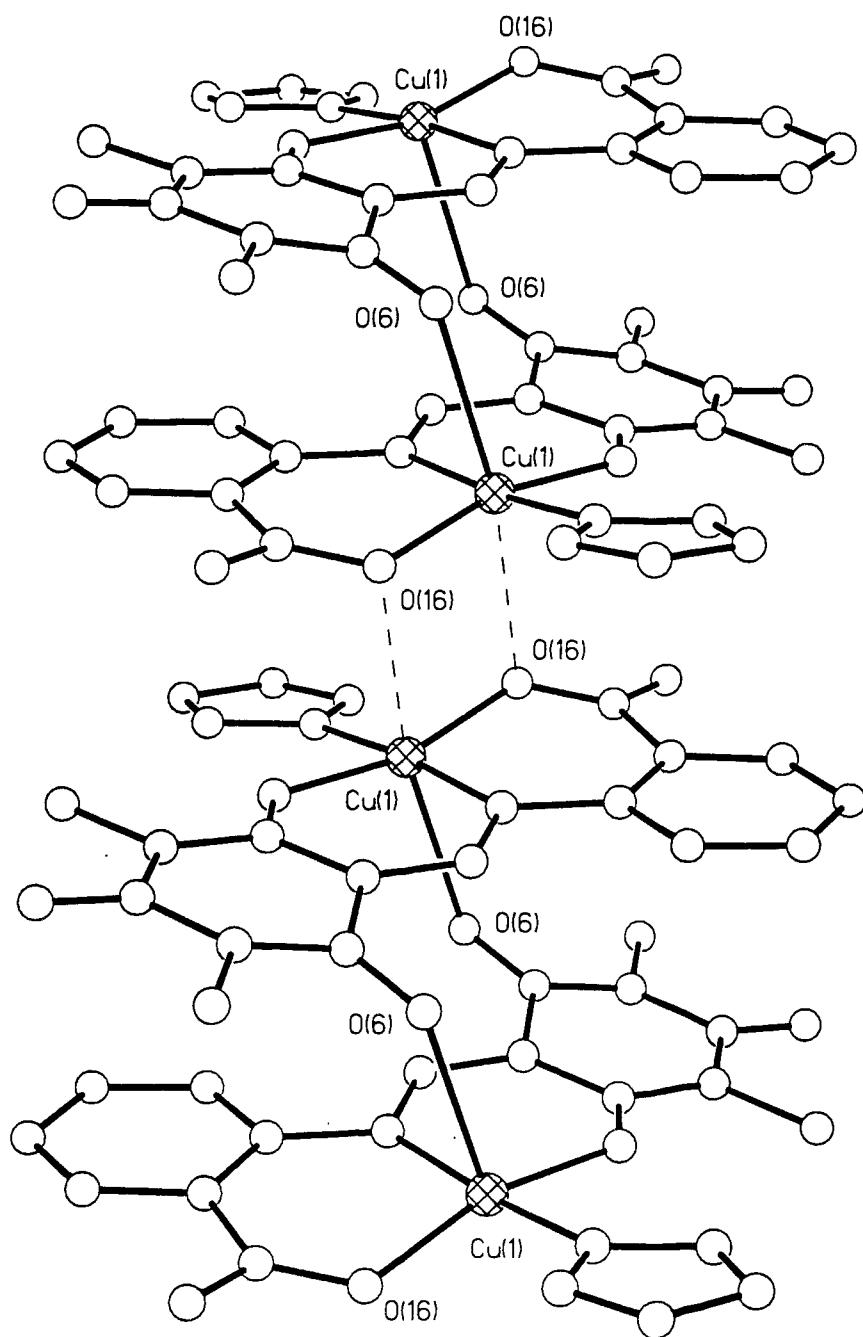


Figura 36. Estructura en cadena del compuesto (**6a**).

II.6.2 Estructura cristalina del compuesto [CuL¹(Him)₂].

La estructura del complejo (**7a**) consiste en moléculas neutras [CuL¹(Him)₂] unidas entre sí mediante una complicada red de enlaces de hidrógeno.

El átomo de Cu(II) presenta también en este caso una coordinación (4+1), siendo la geometría de la esfera de coordinación piramidal de base cuadrada con una pequeña distorsión hacia BPT ($\tau = 0.15$). En esta geometría PBC, las cuatro posiciones ecuatoriales están ocupadas por el O(4), N(8) y O(16) del ligando dideprotonado L¹, con distancias al átomo de Cu(II) de 1.970(2), 1.984(2) y 1.919(2) Å, respectivamente; mientras que la cuarta posición de coordinación corresponde a un átomo de nitrógeno, N(18), de un anillo de imidazol, con una distancia Cu-N(18) de 2.014(2) Å. En la posición apical se encuentra el átomo N(23) del segundo anillo de imidazol, a una distancia de 2.215(3) Å.

La estructura molecular de este compuesto junto con el sistema de numeración empleado para designar los átomos se da en la Figura 37; mientras que las distancias y ángulos más relevantes se recogen en las Tablas XIX y XX, respectivamente.

Tabla XIX. Distancias (Å) de enlace de mayor interés en [CuL¹(Him)₂] (**7a**).

Cu-O(4)	1.970(2)	Cu-O(16)	1.919(2)
Cu-N(8)	1.984(2)	Cu-N(18)	2.014(2)
Cu-N(23)	2.215(3)	O(2)-C(2)	1.214(3)
O(4)-C(4)	1.247(3)	O(6)-C(6)	1.231(3)
C(15)-O(16)	1.271(4)	C(15)-O(17)	1.234(3)
N(7)-N(8)	1.290(2)	C(10)-C(15)	1.506(4)

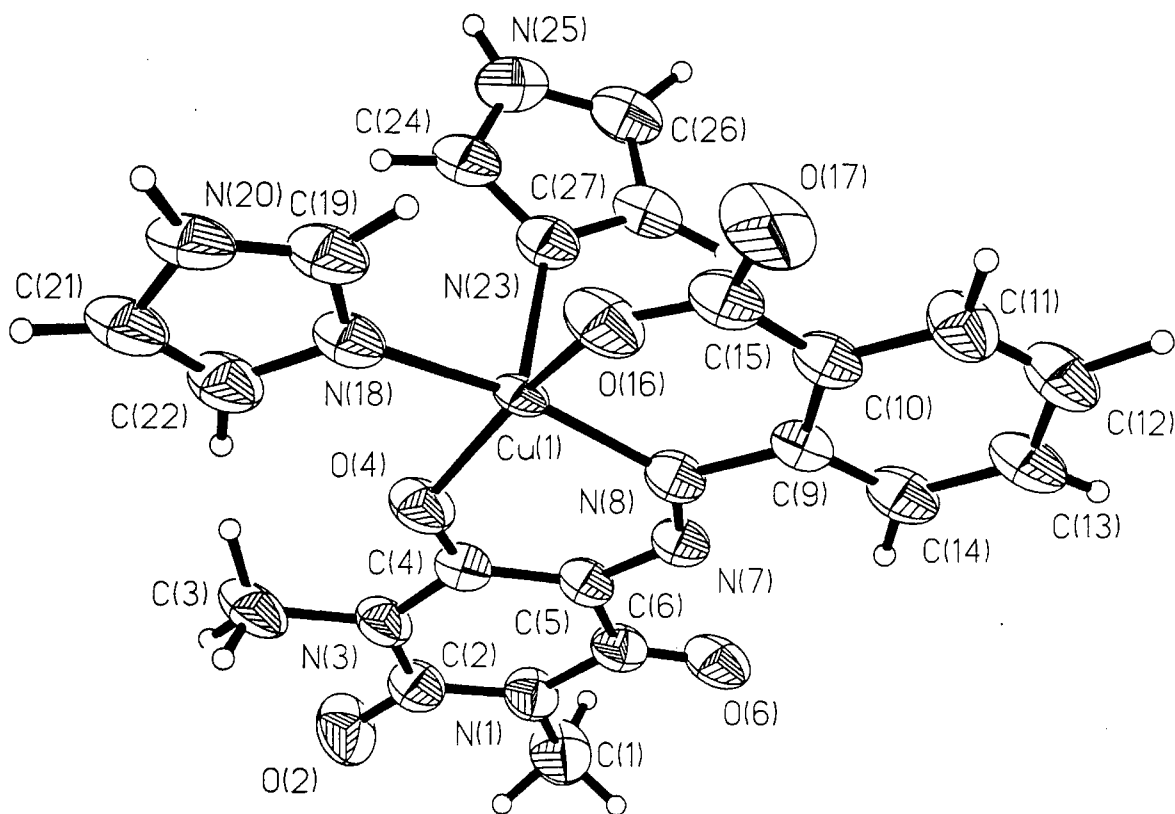


Figura 37. Vista en perspectiva del fragmento monomérico del compuesto (7a).

Tabla XX. Angulos (°) de enlace más relevante en $[\text{CuL}^1(\text{Him})_2]$ (7a).

O(4)-Cu-O(16)	160.1(9)	O(4)-Cu-N(8)	90.7(1)
O(4)-Cu-N(18)	86.3(1)	O(16)-Cu-N(8)	92.6(1)
O(16)-Cu-N(18)	86.7(1)	N(8)-Cu-N(18)	168.9(1)
N(23)-Cu-O(4)	98.0(1)	N(23)-Cu-O(16)	101.5(1)
N(23)-Cu-N(18)	99.7(1)	N(23)-Cu-N(8)	91.3(1)
Cu-O(4)-C(4)	126.3(2)	Cu-N(8)-N(7)	125.3(2)
Cu-N(8)-C(9)	123.5(1)	O(16)-C(15)-O(17)	121.5(2)
O(16)-C(15)-C(10)	120.2(2)	O(17)-C(15)-C(10)	118.3(3)

Al igual que en el complejo $[\text{CuL}^1(\text{Hpz})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$ (**4a**) (apartado II.5.1), la estructura puede ser considerada como una cadena de dímeros mediante enlaces de hidrógeno entre sus unidades dinucleares, originándose, igualmente, esta unidad dinuclear mediante la interacción por enlace de hidrógeno entre dos fragmentos monoméricos vecinos de fórmula $[\text{CuL}^1(\text{Him})_2]$ (fig. 38).

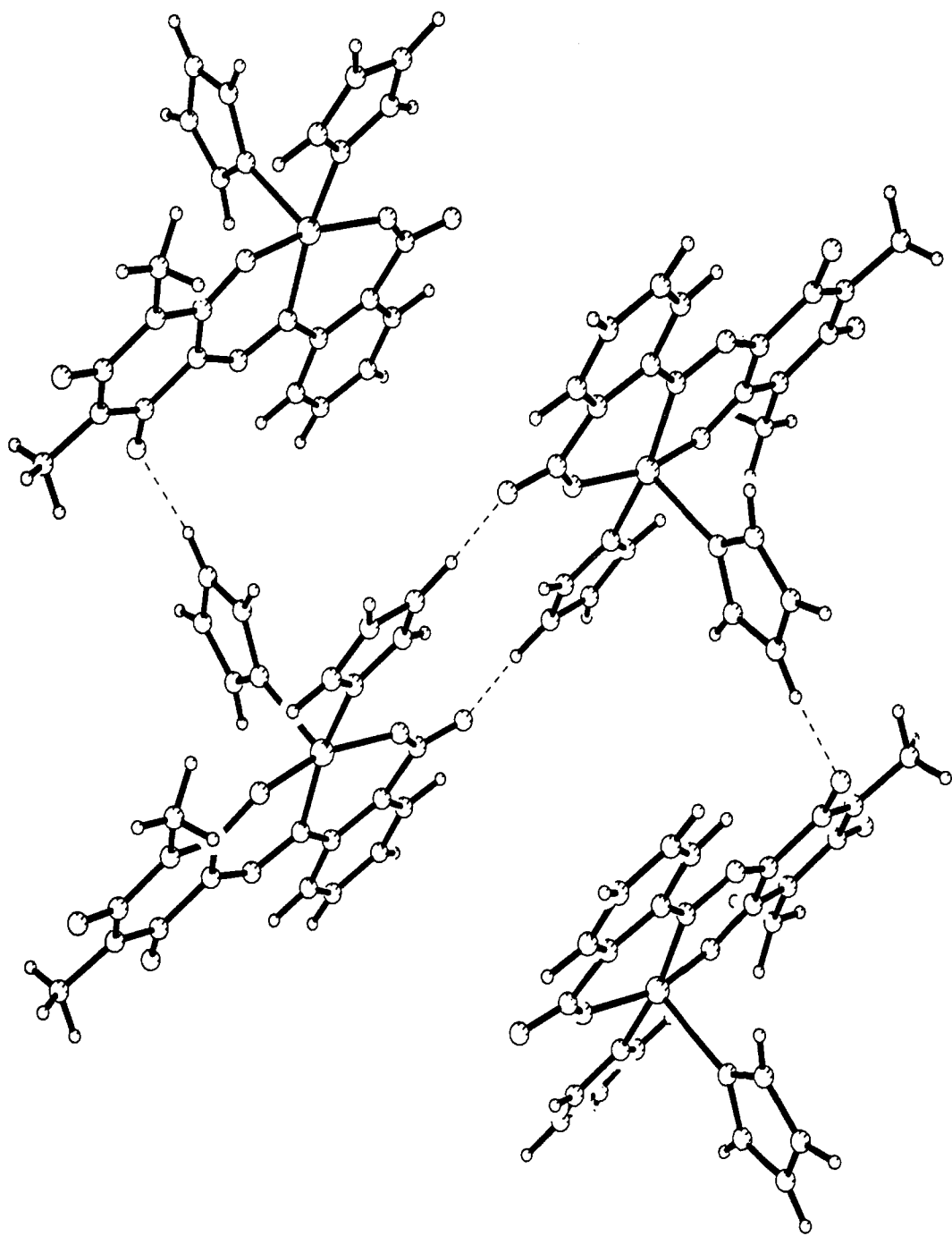


Figura 38. Vista en perspectiva de la estructura en cadena del compuesto (**7a**) por enlaces de hidrógenos.

Tanto en la unidad dimérica como en la cadena, en todos los enlaces de hidrógenos participan los anillos de imidazol. Considerando dos fragmentos monoméricos, la unidad dinuclear con simetría C_i se origina mediante la formación de enlaces de hidrógeno entre el átomo N(20) del anillo de imidazol ecuatorial y el átomo O(17) del grupo carboxilato, con una distancia N(20)-O(17)ⁱ (u obviamente O(17)-N(20)ⁱ) de 2.773 Å (i: 1-x, 2-y, 1-z). La distancia Cu-Cu dentro de esta unidad dinuclear es 8.620(2) Å.

No obstante, la distancia más corta entre átomos metálicos es de 5.361(2) Å y se corresponde al enlace entre el átomo de Cu de un fragmento mononuclear y el del relacionado por la operación de simetría (-x, 1-y, 1-z). En este sentido, hay que resaltar que la posición relativa de estos dos fragmentos en el conjunto de la estructura del compuesto (**7a**) es la análoga a la encontrada en [CuL¹(py)₂] (**3a**) y [CuL¹(Hpz)(H₂O)]·H₂O (**4a**).

Finalmente, hay que señalar que entre las unidades dinucleares se establece otro enlace de hidrógeno en el que participan el átomo de nitrógeno N(25) del anillo de imidazol apical y el átomo de oxígeno O(6)ⁱ (i: x, y, 1-z) de una unidad dinuclear vecina, con una distancia dador-aceptor de 2.908(8) Å. El hecho de que los dos anillos de imidazol en posición axial estén en direcciones opuestas en la unidad dimérica, de acuerdo con la existencia de un centro de simetría, hace que este enlace de hidrógeno N(25)-H···O(6)ⁱ (i: x, y-1, z) genere cadenas infinitas y no unidades tetranucleares.

II.6.3 Propiedades magnéticas de [CuL¹(Him)]₂ y [CuL¹(Him)₂].

Como se ha comentado anteriormente, y se recoge de forma más explícita en la parte experimental, cap. IV.3, es posible incorporar una segunda molécula de imidazol a la esfera de coordinación del átomo de Cu(II) en el compuesto (**6a**) para obtener (**7a**), desplazando de la esfera de coordinación del primero el átomo de oxígeno O(6)ⁱ (ver estructura del compuesto (**6a**)).

Aunque dada la extensión del puente en ambos compuestos es previsible una interacción de cambio débil, se realizó un estudio de la variación de la susceptibilidad con respecto a la temperatura en el rango 250-2 K para ambos compuestos, con objeto de comparar resultados con el compuesto {[CuL¹(py)]3H₂O}_n (**2a**) y con otros incluidos en esta Memoria en los que la interacción de cambio se transmite vía enlace de hidrógeno.

La evolución de $\chi_M \cdot T$ en función de la temperatura para el compuesto (**6a**) se muestra en la Figura 39. El producto $\chi_M \cdot T$ disminuye ligeramente desde un valor de 0.800 emu a 250 K hasta 0.599 emu a 2 K.

Esta dependencia pone de manifiesto la existencia de una interacción antiferromagnética débil entre los iones metálicos.

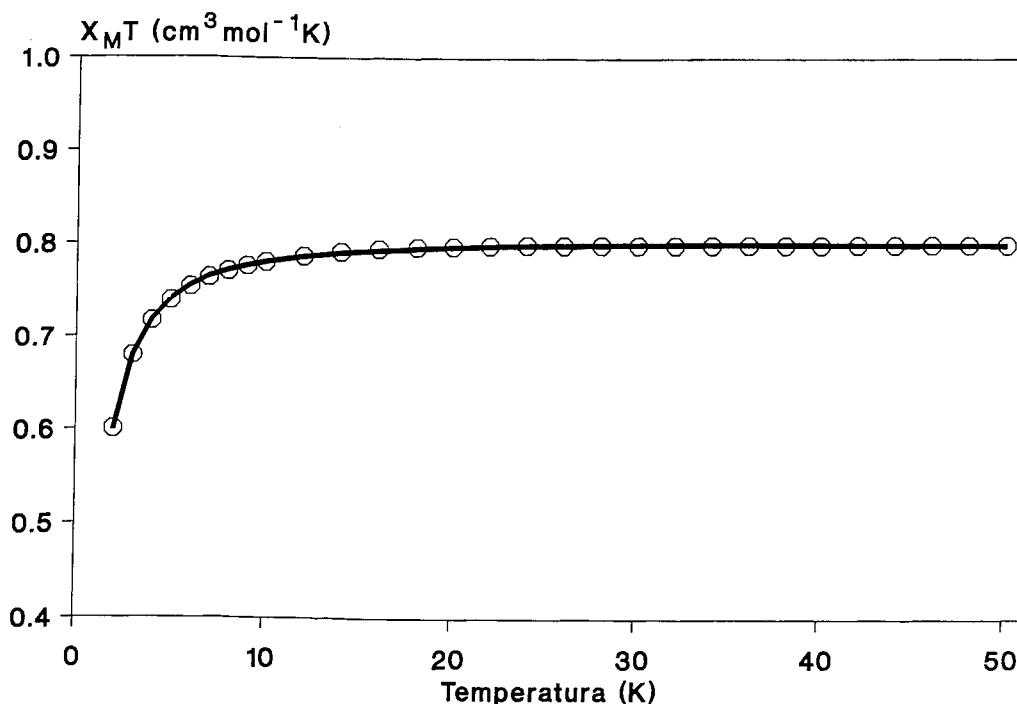


Figura 39. Dependencia de $\chi_M T$ con la temperatura para el compuesto (**6a**), (o) exp. y (-) calc.

En vista de este comportamiento magnético y de la estructura, se ajustaron los valores de la susceptibilidad magnética en este intervalo de temperatura a la ecuación de Bleaney-Bowers ²⁴. Del mejor ajuste ($R= 2 \cdot 10^{-3}$) se obtuvo un valor de $2J= -0.91$, con valores de $g= 2.09$, $p= 0$ y $N\alpha$ fijado a $120 \cdot 10^{-6}$. El uso de otros modelos polinucleares de interacción no mejoró el ajuste.

No es posible conocer la diferente contribución de las vías de interacción en el comportamiento magnético final. Por una parte, en el compuesto

$\{[\text{CuL}^1(\text{py})](3\text{H}_2\text{O})\}_n$ (**2a**) se ha podido comprobar que la interacción entre iones de Cu(II) a través de un anillo barbitúrico es muy débil y de naturaleza ferromagnética. Si bien, una de las posibles vías de la interacción de canje en el presente complejo (**6a**) es también a través de un anillo barbitúrico, hay que recordar que la distancia Cu-O(6)ⁱ en este compuesto es sensiblemente superior a la encontrada en el compuesto (**2a**), con lo que la contribución de este camino de interacción al magnetismo final debe ser prácticamente despreciable.

Asimismo, la posible interacción de cambio entre unidades dinucleares, a través del átomo O(16) del grupo carboxilato, no debe ser importante, ya que, por una parte, la distancia Cu(1)-O(16) de 2.85 Å es demasiado elevada como para considerar incluso semicoordinación al átomo de Cu(II). En este sentido, hay que indicar que dicha distancia es 0.2 Å mayor que la encontrada para moléculas de agua o aniones pequeños débilmente coordinados en posición axial ³⁴ y asimismo, mayor que las encontradas para complejos dinucleares de Cu(II) donde el ligando puente es un grupo carboxilato monoatómico. Por otra parte, estos últimos compuestos dinucleares presentan, tal como se indicó en la Introducción de esta Memoria, interacciones de canje débiles. Finalmente, hay que hacer énfasis en que el puente carboxilato monoatómico involucra posiciones axiales del octaedro distorsionado de Cu(II), donde la densidad electrónica no debe ser importante. Y en conclusión, la suma de estos tres factores debe hacer que la contribución definitiva de esta vía en el magnetismo del compuesto sea también prácticamente despreciable.

Finalmente, la contribución de la vía de interacción a través de los enlaces de hidrógeno existentes debe ser del mismo orden y naturaleza que en otros compuestos descritos en la presente Memoria y en los que se ha puesto de manifiesto la existencia de una débil interacción antiferromagnética. Por tanto, parece razonable asumir que el magnetismo final de este compuesto es el resultado de todas las contribuciones existentes, especialmente de la existencia de enlaces de hidrógeno establecidos entre el átomo de nitrógeno N(20) del anillo de imidazol y el O(17)ⁱⁱⁱ, con una distancia N(20)-O(17)ⁱⁱⁱ de 2.72 Å (iii: -x, -y, -z+1).

Los espectros de RPE de una muestra policristalina del compuesto (**6a**) en el rango 298-12 K son de tipo doblete axial, con valores de $g_{\parallel} = 2.20$ y $g_{\perp} = 2.04$. A altas amplificaciones se observa la señal a campo mitad, $g = 4.0$, que va aumentando en intensidad a medida que desciende la temperatura. El resto del espectro no parece depender de forma acusada con la temperatura. En la Figura 40, se muestra el espectro realizado a 90 K.

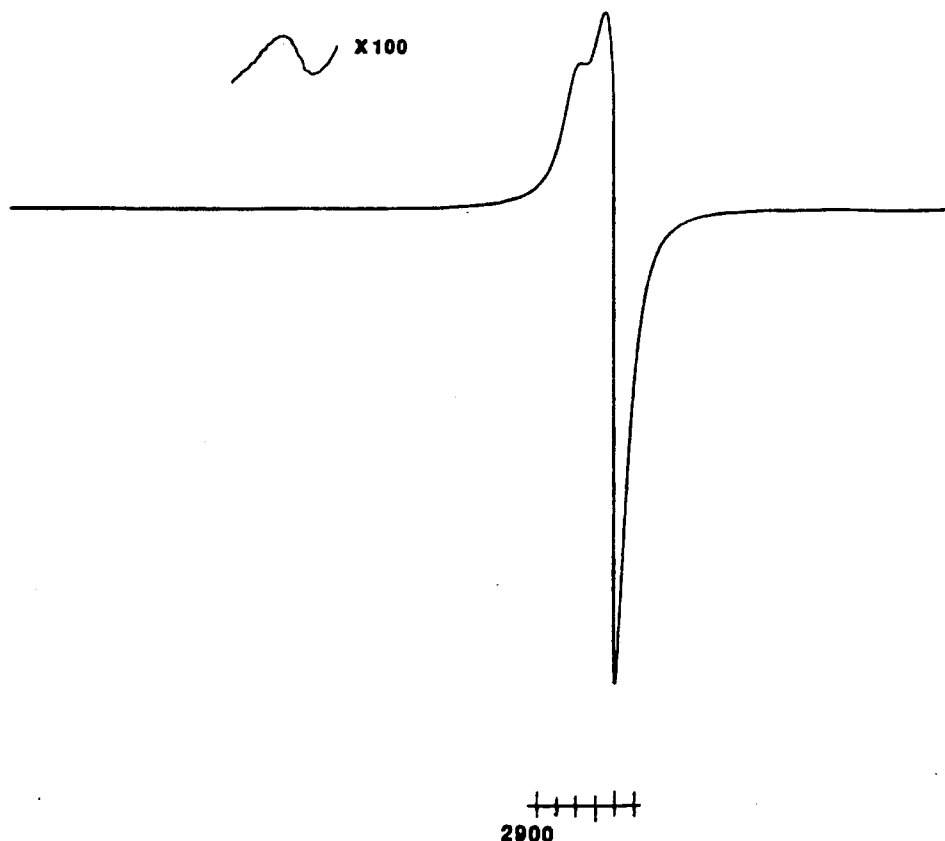


Figura 40. Espectro de RPE a 90 K de una muestra policristalina del compuesto (6a).

El espectro en disolución de DMSO a 90 K (fig. 41), de acuerdo con la estructura en estado sólido, es de tipo triplete. Así, centradas a $g = 4.2$, aparecen claramente las siete señales de la estructura hiperfina de la señal a campo mitad, debidas al acoplamiento electrón-espín nuclear de dos átomos de Cu(II) $((3/2 + 3/2) \times 2 + 1)$, con un espaciado de 64 G.

En la región $\Delta M = 1$ se observan las señales correspondiente al estado triplete probablemente con simetría axial. Entre 2750 y 2965 G aparecen claramente cuatro señales con un espaciado entre ellas de 66 G. El hecho de que sea del mismo orden que el observado para la señal a campo mitad, indica que se trata de la estructura hiperfina de la g_{\parallel} , correspondiente a la resonancia H_{z_1} . Las tres restantes pueden encontrarse, una a campos más alto que solapa con una señal más intensa y dos a campos más bajos que aparecen

solapadas. Según esta asignación, H_{z_1} tendría un valor de 2865 G.

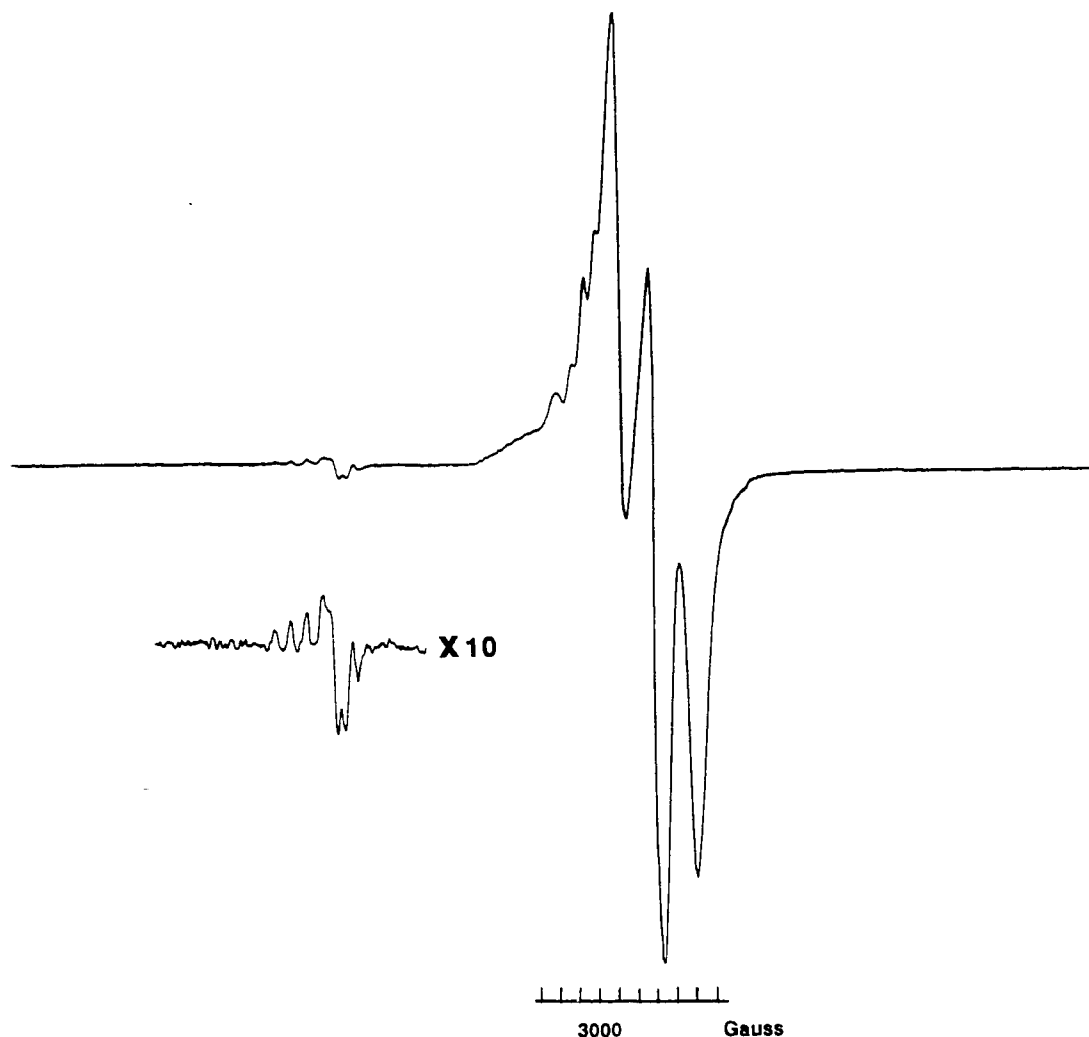


Figura 41. Espectro de RPE en disolución de DMSO a 90 K de $[\text{CuL}^1(\text{Him})]_2$.

Si bien, la asignación de una de las transiciones $\Delta M = 1$ en el estado triplete en la dirección Z parece clara, $H_{z_1} = 2865$ G, las restantes señales, correspondientes a las direcciones X e Y en este estado triplete son más difíciles de asignar. En este sentido, el espectro puede ser considerado de tipo rómbico o bien de tipo axial. En el primer caso, deberían aparecer cuatro señales, dos correspondientes a la dirección X y otras dos a la Y, mientras que en el segundo caso, las direcciones X e Y son equivalentes y se cumple que $H_{x_1} = H_{y_1}$, $H_{x_2} = H_{y_2}$ ($E = 0$), observándose solamente dos señales.

Trasladando estas dos posibilidades al espectro del compuesto (**6a**), si consideramos que el espectro es de tipo axial, podríamos asignar las dos señales intensas a 3040 G y 3500 G como transiciones $Hx_1=Hy_1$ y $Hx_2=Hy_2$. En este caso, la señal intensa restante a 3260 G correspondería con transiciones $\Delta M=1$ de una especie mononuclear, que coexiste a esta temperatura en disolución con la especie dinuclear. Si, por el contrario, el espectro se considera de tipo triplete rómbico, las cuatro señales $\Delta M=1$ en las direcciones X e Y se encontrarían, dos a 3040 y 3500 G, mientras que las dos restantes estarían solapadas en la señal a 3260 G. Es oportuno resaltar que no es posible asignar las dos transiciones $\Delta M=1$ en la dirección X y las correspondientes en la dirección Y, a menos que se realice un estudio de RPE sobre monocristal.

Con objeto de determinar si el espectro es consistente con la coexistencia de dos especies en disolución, una mono- y otra dinuclear, se llevó a cabo un estudio de la variación del espectro con la proporción de agua/DMSO. En la Figura 42 se muestran los espectros del compuesto (**6a**) cuando la relación agua/DMSO fue de 1:4 y 2:4.

La evolución del espectro parece coherente con la presencia en disolución de una especie mononuclear que aumenta de concentración con la cantidad de agua presente en la disolución, originada probablemente, por la existencia de un equilibrio especie mononuclear \leftrightarrow especie dinuclear que se ve desplazado hacia la primera en disolventes más polares. En efecto, al aumentar la relación agua/DMSO, la señal a 3260 G aumenta en intensidad, lo cual pone de manifiesto que esta señal puede ser asignada a transiciones de la especie mononuclear. Por otra parte, se observa que este aumento en la relación agua/DMSO modifica el aspecto de las señales en la región 2750- 2965 G, que previamente se había asignado a la estructura hiperfina de la $g_{||}$ en el estado triplete. Concretamente, se observa como la primera y la tercera de las cuatro señales resueltas en esta zona aumentan de intensidad. El hecho de que las señales que aumentan de intensidad sean la primera y la tercera hace que el espaciado entre estas dos señales sea el doble del correspondiente a la estructura hiperfina de la especie dinuclear (66 G x 2). Esto parece poner de manifiesto que estas dos señales pertenecen a la estructura hiperfina de la $g_{||}$ de la especie mononuclear. Considerando un espaciado de 132 G, las dos restantes señales de esta estructura hiperfina se encontrarían incluídas en las señales intensas a 3040 y 3260 G.

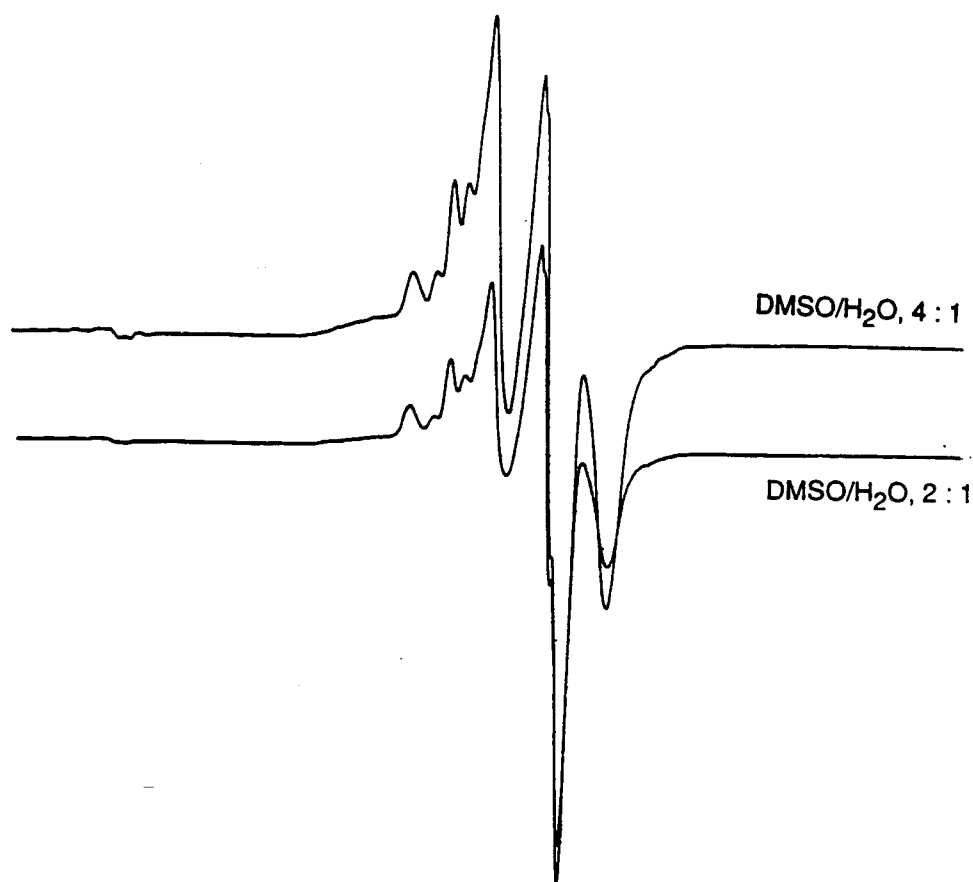


Figura 42. Evolución del espectro de RPE a 90 K de **(6a)** con la proporción agua/DMSO.

En definitiva, el espectro de una disolución congelada del compuesto $[\text{CuL}^1(\text{Him})]_2$ (**6a**) en DMSO consiste en la superposición de un espectro triplete (probablemente de simetría axial) y de otro doblete, y que por tanto en disolución a esta temperatura, parece existir, como en el resto de los compuestos aislados con el ligando L^1 , un equilibrio especie dinuclear-mononuclear.

El valor del desdoblamiento a campo cero, D , puede ser obtenido mediante la expresión ³⁵:

$$H_{\min} = [(hv)^2 - 4/3 D^2]^{1/2} / 2g\beta$$

en la que H_{\min} representa el campo al que se produce la transición prohibida $\Delta M = 2$, en nuestro caso 1600 G. Con este valor de la transición a campo mitad se obtiene un valor aproximado de $D = 0.048 \text{ cm}^{-1}$.

Considerando que el espectro triplete es de tipo axial, el valor del desdoblamiento a campo cero puede ser también obtenido, de forma aproximada, a partir de la diferencia entre las dos señales correspondientes a la g_{\perp} en el estado triplete o bien de las correspondientes a la g_{\parallel} mediante las expresiones $D = H_{xy_2} - H_{xy_1}$ y $2D = H_{z_2} - H_{z_1}$ ³⁶, respectivamente. Considerando las asignaciones realizadas para H_{xy_2} y H_{xy_1} , se obtiene un valor aproximado de $D = 0.045 \text{ cm}^{-1}$, en buen acuerdo con el calculado anteriormente.

Considerando estos valores obtenidos del desdoblamiento a campo cero y, nuevamente, la relación $2D = H_{z_2} - H_{z_1}$, se podría estimar, de forma aproximada, el valor de la segunda resonancia en el estado triplete en la dirección Z, H_{z_2} , en el intervalo 3700-3800 G. La ausencia de esta señal en el espectro del presente compuesto (**6a**) no resulta sorprendente, en la medida en que este mismo tipo de espectro han sido descritos con anterioridad en bibliografía¹⁴.

Las propiedades magnéticas de $[\text{CuL}^1(\text{Him})_2]$ (**7a**) son similares a las encontradas en $[\text{CuL}^1(\text{Hpz})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$ (**4a**). El producto $\chi_M \cdot T$ permanece prácticamente constante en todo el rango de temperatura estudiado, indicando que el parámetro de canje debe ser inferior a 0.5 cm^{-1} , aproximadamente.

Las razones de este acoplamiento prácticamente nulo son las mismas que para el compuesto $[\text{CuL}^1(\text{Hpz})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$ (**4a**), para el que se calculó un valor de $J = -0.65 \text{ cm}^{-1}$. Por una parte, la extensión de los enlaces de hidrógeno, que involucran un elevado número de átomos en el camino de la interacción de cambio entre los iones metálicos. Por otra, el hecho de que esta vía de interacción, en el caso del imidazol axial, involucra posiciones de coordinación de los átomos de Cu(II) dónde la densidad electrónica no debe ser importante debido a la geometría PBC distorsionada del poliedro de coordinación.

Si bien de la variación de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura no se puede obtener una prueba inequívoca de la existencia de interacción de cambio entre los

iones Cu(II), en los espectros de RPE sobre una muestra policristalina en el mismo rango de temperatura para el que se midió la susceptibilidad magnética, se observa, al margen de dos señales en la región $\Delta M=1$ ($g_{\parallel}=2.20$ y $g_{\perp}=2.04$), la presencia de la señal a campo mitad, $g=4.07$, que pone en evidencia la existencia de algún tipo de interacción entre los iones Cu(II) (fig. 43).

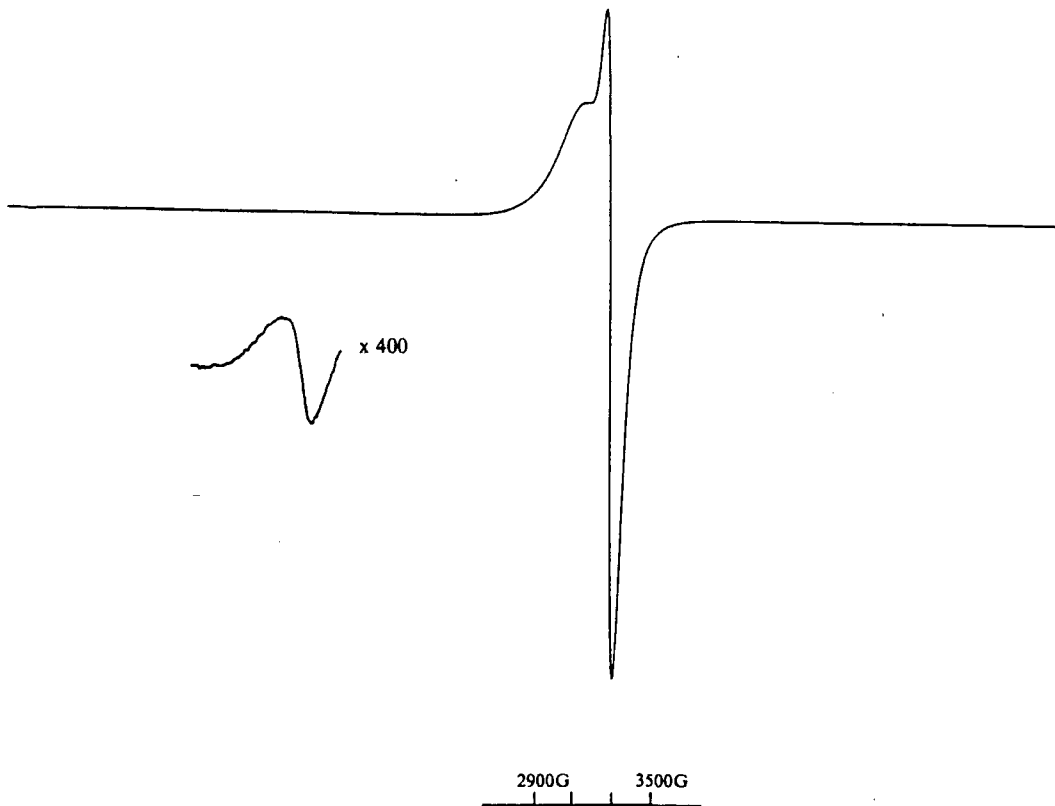


Figura 43. Espectro de RPE sobre una muestra policristalina a 90 K del compuesto (7a).

Los espectros de RPE en disolución de este compuesto (**7a**) ponen de manifiesto la coexistencia de dos especies: dinuclear y mononuclear; un fenómeno similar al observado para los espectros (**2a**)/(**3a**) y (**4a**)/(**5a**). Esta similitud será discutida más detalladamente a continuación.

II.7 Estudio comparativo de RPE en disolución.

Como se puede ver en la discusión de las propiedades magnéticas de cada uno de los compuestos, los espectros de RPE en disolución, tanto a temperatura ambiente como a 90 K, de los complejos aislados con el ligando L¹ son muy similares.

A temperatura ambiente los espectros son isotrópicos, observándose cuatro señales con un valor medio de $g_{\text{iso}} = 2.10$ ($A_{\text{iso}} = 75$ G). Esta similitud no resulta sorprendente si consideramos que la gran mayoría de las especies polinucleares no existen como tal en disolución a esta temperatura, sino que se encuentran como unidades mononucleares magnéticamente aisladas.⁶

Tal como indicamos previamente, los espectros de RPE a 90 K en DMSO de los compuestos aislados con el ligando L¹ consisten en la superposición de dos espectros, uno predominante de tipo triplete y un segundo monomérico de simetría axial. Esto pone de manifiesto que dos especies, una de naturaleza dinuclear y una segunda mononuclear coexisten a esta temperatura en disolución.

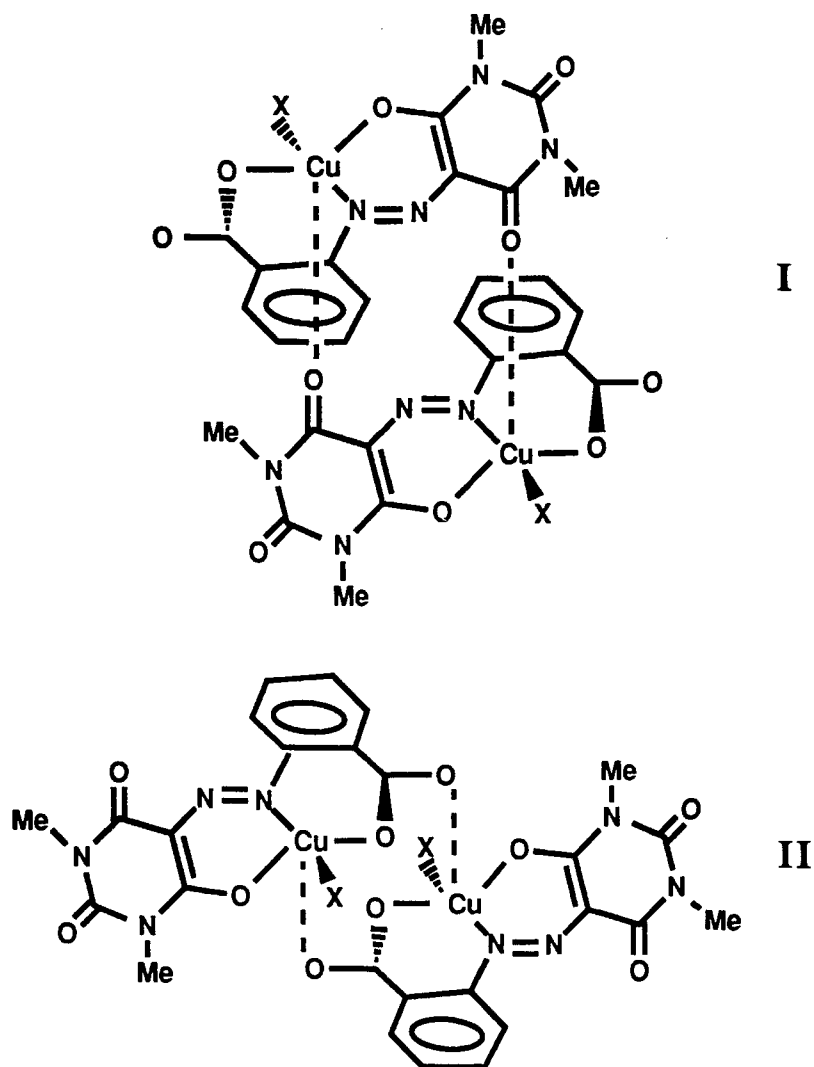
El cambio de disolvente (acetona, diclorometano) no afecta considerablemente la naturaleza de los espectros y sólo parece observarse una menor resolución de las señales del espectro triplete, que afecta a todos los compuestos por igual.

El hecho de que los espectros no dependan del disolvente y que de la disolución de $[\text{CuL}^1(\text{Hpz})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**4a**) en DMSO se obtenga $[\text{CuL}^1(\text{Hpz})]_2$ (**5a**), parece indicar que las moléculas de disolvente no participan en las especies existentes en disolución.

La especie dinuclear existente en disolución debe ser consecuencia de una interacción entre unidades mononucleares. Considerando las estructuras que presentan los compuestos aislados en estado sólido, y la transformación que sufren alguno de ellos en disolución de DMSO como anteriormente se ha comentado, se pueden considerar dos mecanismos de interacción: en el primero, la formación de una especie dinuclear es producto de la interacción del átomo de oxígeno exocíclico del anillo pirimidínico O(6) con el ion Cu(II) de otra unidad vecina, mientras que en el segundo, esta especie dinuclear se produciría como

⁶ Los intentos de obtención de espectros de tipo triplete a partir de disoluciones saturadas y disolventes poco polares a temperatura ambiente fueron todos infructuosos.

consecuencia de la interacción del átomo de oxígeno sin coordinar del grupo carboxilato y un átomo de Cu(II) de una unidad vecina. Ambos mecanismos de interacción se encuentran representados en el siguiente esquema.



Parece lógico pensar, a la vista de las estructuras que presentan cada uno de los compuestos aislados en estado sólido, que cuando X= Py o Him, la especie en disolución es del tipo I, mientras que cuando X= Hpz, la especie es del tipo II (esq. anterior).

En el primer caso, la formación de la especie dinuclear I induce la salida de una molécula de piridina (o imidazol) de la esfera de coordinación del metal, mientras que en el segundo, la formación de la especie dinuclear II conlleva la salida de una molécula de H₂O.

Hasta el momento, todos los intentos encaminados hacia la obtención de especies del tipo I en las que un anillo de pirazol forma parte de la esfera de coordinación del ion Cu(II) o de especies del tipo II con piridina o imidazol han sido infructuosos.

II.8 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\{\text{CuL}^2(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)\}_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**8a**): Un compuesto trinuclear lineal con ligandos puente carboxilato en conformación sin-anti.

Como se ha comentado a lo largo de esta Memoria, la estrategia empleada para la síntesis de complejos homopolinucleares de Cu(II) con ligandos puente carboxilato en conformación sin-anti, ha sido la incorporación de un grupo carboxilato en un ligando polidentado. La obtención de un compuesto tetranuclear de estas características con el ligando H_2L (dónde en posición 6 del anillo barbitúrico se encuentra una función $-\text{NH}_2$, ver fig. 7, pag. 18) puso de manifiesto la viabilidad de esta estrategia ²⁹. Nosotros hemos intentado explotar las posibilidades de incorporar otras funciones en la posición 6 del anillo uracilo, de forma que nos permita aislar una serie de compuestos que presenten estas características y poder estudiar las propiedades magnéticas que genera esta conformación.

La introducción de una función $-\text{OH}$ en lugar de $-\text{NH}_2$ en el ligando H_2L^1 nos permitió obtener dos complejos polinucleares, uno en cadena y su derivado dinuclear, en los que el que el carboxilato puente adopta una conformación sin-anti. Siguiendo con esta estrategia, se introdujo la función $-\text{NHMe}$ en la posición 6 del anillo barbitúrico y se estudió la complejación del ligando, denominado HL^2 .

Al hacer reaccionar el ligando HL^2 con un ligero exceso de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ se obtuvieron cristales de color negro de fórmula $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\{\text{CuL}^2(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)\}_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**8a**), adecuados para la difracción de R-X.

II.8.1 Estructura cristalina del compuesto



La estructura consiste en cationes trinucleares de fórmula $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\{\text{CuL}^2(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)\}_2]^{2+}$, con dos aniones ClO_4^- no coordinados y dos moléculas de H_2O de cristalización. Una perspectiva de la unidad simétrica trinuclear con la numeración de los átomos empleada se puede observar en la Figura 44, mientras que las distancias de enlaces y ángulos más relevantes se recogen en las Tablas XXI y XXII.

Tabla XXI. Distancias (Å) de enlace más relevantes en el compuesto **(8a)**.

Cu(1)-O(20)	1.943(4)	Cu(1)-O(21)	2.680(5)
Cu(1)-O(17)	1.949(3)	Cu(2)-O(16)	1.880(3)
Cu(2)-N(8)	1.938(4)	Cu(2)-O(4)	1.882(7)
Cu(2)-O(22)	1.940(4)	Cu(2)-O(23A)	2.584(9)
Cu(2)-O(23B)	2.508(3)	C(10)-C(15)	1.500(6)
C(15)-O(16)	1.236(7)	C(15)-O(17)	1.249(5)

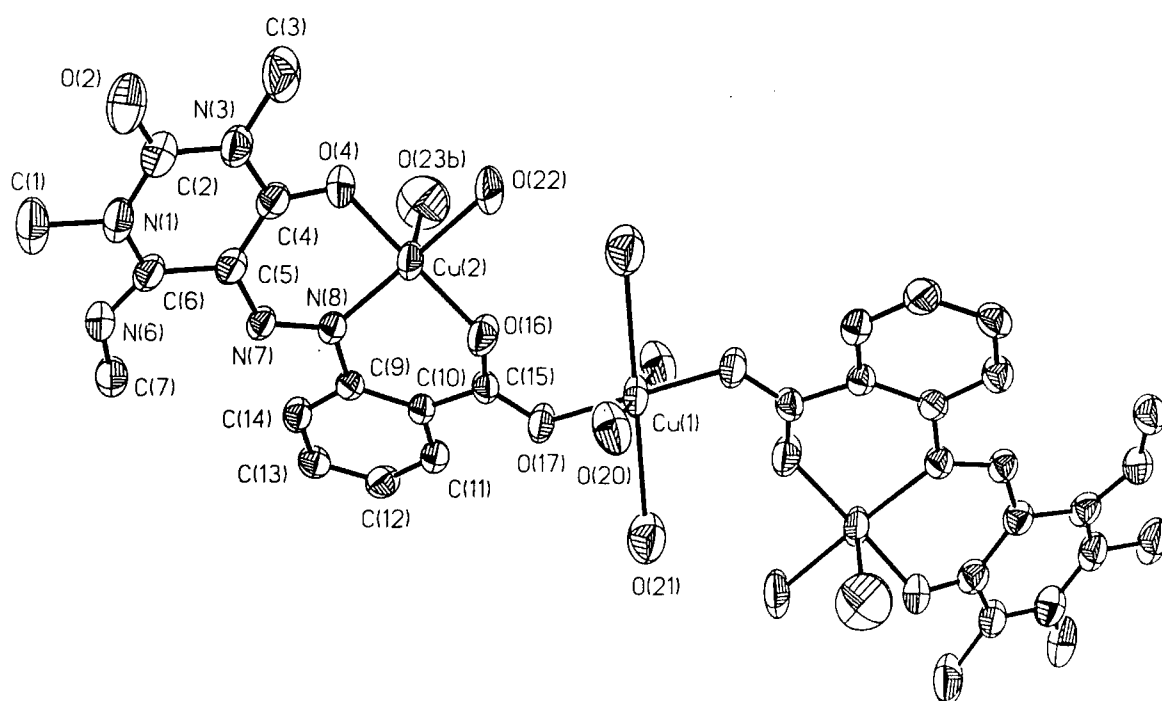


Figura 44. Vista en perspectiva de la estructura trinuclear del catión **(8a)**, donde se han omitido los átomos de los aniones percloratos, a excepción de los coordinados al átomo de Cu(II), por claridad.

Tabla XXII. Angulos ($^{\circ}$) de enlace más relevantes en el compuesto (**8a**).

O(20)-Cu(1)-O(21)	84.63(8)	O(21)-Cu(1)-O(17)	75.97(5)
O(20)-Cu(1)-O(17)	93.557(8)	O(4)-Cu(2)-O(16)	164.018(2)
O(4)-Cu(2)-N(8)	91.827(7)	O(22)-Cu(2)-O(4)	87.564(4)
O(23A)-Cu(2)-O(4)	109.37(5)	O(23B)-Cu(2)-O(4)	89.41(1)
N(8)-Cu(2)-O(16)	93.848(2)	O(22)-Cu(2)-O(16)	87.427(7)
O(22)-Cu(2)-N(8)	177.323(1)	O(23A)-Cu(2)-O(16)	85.68(5)
O(23B)-Cu(2)-O(16)	104.94(1)	O(22)-Cu(2)-O(23A)	88.76(7)
O(22)-Cu(2)-O(23B)	82.39(4)	Cu(1)-O(17)-C(15)	122.978(1)
O(16)-C(15)-O(17)	121.394(4)	O(23A)-Cu(2)-N(8)	88.99(4)
O(23B)-Cu(2)-N(8)	95.00(2)	Cu(2)-O(16)-C(15)	126.473

La mitad de la molécula se relaciona con la otra mitad mediante un centro de simetría que coincide con la posición cristalográfica del átomo central Cu(1). Este átomo central de Cu(1) se enlaza a los iones Cu(2) terminales a través de dos grupos carboxilatos, los cuales presentan conformación sin-anti.

El entorno de coordinación de los átomos de Cu(2) terminales es (4+1). Tres de las posiciones basales están ocupadas por los átomos O(4), N(8) y O(16) de un mismo ligando L², con distancias al átomo de Cu(II) de 1.882(7), 1.938(4) y 1.880(3) Å, respectivamente; y la cuarta, por un átomo de oxígeno O(22) de una molécula de H₂O, a una distancia de 1.940(4) Å. En posición apical se encuentra un átomo de oxígeno O(23) de un anión perclorato, desordenado cristalográficamente, a una distancia media de 2.6 Å.

Esta coordinación (4+1) es compatible con dos geometrías ideales, piramidal de base cuadrada (PBC) y bipirámide trigonal (BPT). La distorsión del poliedro de coordinación fue estimada mediante el método de Mutterties y Guggenberg ⁶, obteniéndose una geometría PBC con una deformación del 21 % hacia BPT. En esta geometría el plano ecuatorial estaría constituido por los átomos O(4), N(8), O(16) y O(22), mientras que en posición apical se encontraría el átomo O(23) del anión perclorato, de acuerdo con la mayor distancia de enlace. Los átomos que forman el plano basal presentan una mayor desviación de la planaridad de 0.15 Å, mientras que el átomo de Cu(II) se encuentra desplazado hacia la posición axial en 0.102(1) Å.

El comportamiento del ligando L^2 es tridentado, como L^1 , pero a diferencia de éste, L^2 actúa en su forma monoaniónica, ya que el grupo NHMe no se coordina al átomo de Cu(II), debido probablemente a la interacción estérica que, en ese caso, se produciría entre el grupo metilo y el unido al N(1)-Me. Como es habitual, el comportamiento tridentado del ligando L^2 genera dos anillos de seis miembros con el enlace Cu-N(8) común a ambos, siendo el ángulo diedro entre estos planos de 162° . Las distancias y ángulos observadas en el ligando son del mismo orden que las encontradas en el complejo $[\text{Cu}(L^2)(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ³⁷ en el que el ligando L^2 presenta el mismo modo de coordinación que en el compuesto $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\{\text{Cu}L^2(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)\}_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Las dos unidades $[\text{Cu}L^2(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)]$ se unen al ion Cu(II) central a través del átomo de oxígeno del carboxilato O(17) con dos distancias equivalentes (de acuerdo con el centro de simetría) de 1.95 \AA , siendo la distancia Cu(1)-Cu(2) de 4.797 \AA . El grupo carboxilato presenta dos distancias no equivalentes C(15)-O(16) de 1.24 \AA y C(15)-O(17) de 1.25 \AA , con un ángulo O(17)-C(15)-O(16) de 121° . Ambos átomos de Cu, Cu(1) y Cu(2), se encuentran desplazados con respecto al plano del grupo carboxilato $0.257(2)$ y $0.398(1) \text{ \AA}$, respectivamente, mientras que los ángulos diedros entre el plano del grupo carboxilato y el plano medio basal de los átomos de Cu(II) terminal y central son $25.6(2)^\circ$ y $109.8(3)^\circ$, respectivamente.

La esfera de coordinación del átomo central Cu(1) es diferente a la de los iones Cu(2) terminales. La simetría de este poliedro $\text{Cu}(1)\text{O}_6$ puede ser considerada como próxima a D_{4h} , con cuatro enlaces cortos entre el átomo metálico y los átomos O(17) y O(17)ⁱ (de los dos grupos carboxilatos) y O(20) y O(21)ⁱ (de dos moléculas de H_2O), de aproximadamente 1.95 \AA , los cuales constituyen un plano basal perfecto, y dos enlaces débiles axiales con dos átomos O(21) y O(21)ⁱ (de dos moléculas de H_2O) con distancias al átomo de Cu(1) de 2.68 \AA (i: -x, -y, -z). El eje O(21)-Cu(1)-O(21)ⁱ se encuentra desplazado 13.6° con respecto a la normal al plano ecuatorial.

Finalmente, hay que señalar la existencia de una red de enlaces de hidrógenos en los que participan la unidad trinuclear catiónica, los aniones de percloratos y las moléculas de H_2O , generando un empaquetamiento molecular a lo largo del eje *a*, siendo la distancia más corta entre átomos de Cu(II), la correspondiente a Cu(1)-Cu(1)ⁱⁱ de $7.824(3) \text{ \AA}$ (i: x+1, y, z).

II.8.2 Propiedades Magnéticas del compuesto $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\{\text{CuL}^2(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)\}_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

En las últimas décadas ha habido un gran interés en la síntesis y estudio de las propiedades magnéticas de compuestos trinucleares de Cu(II), fundamentalmente porque, dada su mayor complejidad, estos sistemas ofrecen la oportunidad de extender el concepto de correlación magneto-estructural. Asimismo, la síntesis de compuestos trinucleares de Cu(II) presenta un interés adicional en relación con la modelización de algunos sistemas biológicos tales como las "blue multicopper oxidases", una familia de metaloproteínas encargadas en la reducción del oxígeno molecular, mediante transferencia de electrones provenientes de sustratos orgánicos, y cuyo centro activo parece ser una unidad trinuclear de Cu(II) ³⁸.

Desde el punto de vista estructural, los compuestos trinucleares de Cu(II) descritos en bibliografía, pueden ser de cuatro tipos (fig. 45).

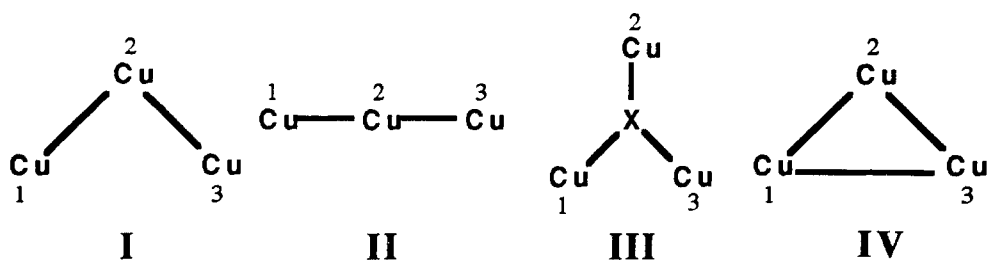


Figura 45. Tipos estructurales de trímeros de Cu(II).

En los tipos I y II, el átomo central de Cu, Cu(2), se enlaza a los Cu terminales, Cu(1) y Cu(3), a través de uno (o varios) ligando puente, no existiendo un ligando que enlace Cu(1) y Cu(3). Si bien desde el punto de vista geométrico, existe diferencia entre los tipos estructurales I y II, en ambos puede considerarse, con buen grado de aproximación que $J_{12}=J_{23}$ y $J_{13}=0$.

Los complejos trinucleares que pertenecen a los tipos estructurales I y II exhiben, a excepción de tres compuestos ³⁹⁻⁴¹, comportamientos antiferromagnético ⁴²⁻⁵¹.

De estos tres compuestos, en los dos primeros ^{39,40}, los ligandos que hacen de puente entre los Cu terminales y el Cu central son simultáneamente un átomo de oxígeno de tipo alcóxido y un grupo carboxilato en conformación sin-sin; mientras que en el tercero ⁴¹, la interacción se produce a través de átomos de cloro.

Los compuestos trinucleares que responden a los tipos estructurales III y IV son, desde el punto de vista magnético, análogos. Al tener la misma simetría los tres iones metálicos, se cumple que $J_{12}=J_{13}=J_{23}$.

En estos compuestos, la existencia de una interacción global antiferromagnética provoca lo que se ha denominado *frustración de espín* ⁵², ante la imposibilidad de poder localizar simultáneamente los espines de los tres iones Cu(II) de forma antiparalela.

A excepción del compuesto $\{[\text{Cu}(\text{pip})(\text{H}_2\text{O})]_3(\text{CO}_3)\}(\text{ClO}_4)_4$ (pip es 2-[2-(2-piridil)etiliminometil]piridina) descrito por Lippard y col. ⁵³, que presenta un comportamiento ferromagnético, el resto ⁵⁴⁻⁶⁰ son antiferromagnéticos.

El compuesto $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\{\text{CuL}^2(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)\}_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**8a**), pertenece al tipo estructural II. El ligando que hace de puente entre el átomo de Cu central y los terminales es un grupo carboxilato en conformación sin-anti y representa, hasta la actualidad, el primer compuesto que posee estas características estructurales.

En vista de la naturaleza trinuclear de (**8a**), y de sus características estructurales se realizó el estudio de la susceptibilidad magnética en el rango de temperatura 2-50 K. La variación de $\chi_M \cdot T$ en el rango de temperatura 2-50 K se muestra en la Figura 46.

El producto $\chi_M \cdot T$ permanece prácticamente constante y con un valor de $1.30 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ en el rango de temperatura 30-250 K. Este valor es el correspondiente a tres iones de Cu(II) aislados magnéticamente. Por debajo de esta temperatura, el producto $\chi_M \cdot T$ aumenta hasta $1.70 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ a 2 K. Extrapolando esta evolución con la temperatura, $\chi_M \cdot T$ alcanzaría, aproximadamente, un valor de $2.0 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ a 0 K, que es el valor correspondiente a un estado $S=3/2$ con un valor de g de 2.07.

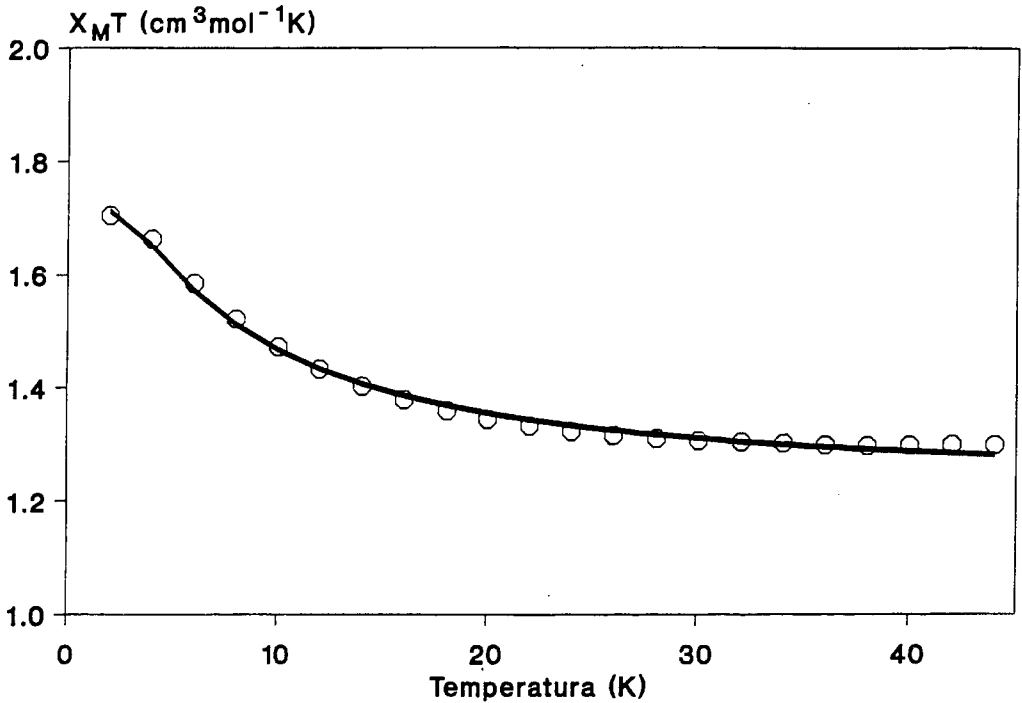


Figura 46. Dependencia de $\chi_M T$ con la temperatura para el compuesto (8a), (o) exp. y (-) calc.

El operador de espín Hamiltoniano apropiado para describir la interacción magnética en un trímero lineal simétrico como el compuesto (8a), es de la forma ⁶¹:

$$\hat{H} = -2J(\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 + \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2') - 2j(\hat{S}_2 \cdot \hat{S}_2') + \sum_{i=1}^3 \beta \cdot g_i \cdot \hat{S}_i \cdot \vec{H}$$

dónde J y j son los parámetros de canje entre los átomos metálicos adyacentes y entre los terminales, respectivamente. Si se definen los operadores de espín de la forma $S = S_1 + S_2 + S_2'$ y $S^* = S_2 + S_2'$, para el caso de tres iones Cu(II) entre los que existe acoplamiento magnético se obtienen dos estados dobletes $S=1/2$ ($S^*=0$) y $S=1/2$ ($S^*=1$) a $3/2j$ y $2J-1/2j$, respectivamente y un estado cuartete $S=3/2$ a una energía de $-J-1/2j$. Teniendo en cuenta la energía obtenida para cada uno de los niveles y mediante la ecuación de van Vleck, se puede obtener la siguiente expresión de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura:

$$\chi_M = \left(\frac{N\beta^2 g^2}{4kT} \right) \frac{10 + \exp\left(\frac{-3J}{kT}\right) + \exp\left(\frac{-J-2j}{kT}\right)}{2 + \exp\left(\frac{-3J}{kT}\right) + \exp\left(\frac{-J-2j}{kT}\right)} \quad (1)$$

Considerando la evolución que toman los valores del producto $\chi_M T$ a bajas temperatura, se aplicó la corrección del campo molecular a la ecuación anterior, de forma que la expresión final de la susceptibilidad magnética es de la forma:

$$\chi_M = \frac{\chi_c}{1 - \left(\frac{2zJ'}{Ng^2\beta^2} \right) \chi_c}$$

dónde χ_c es la susceptibilidad calculada de la ecuación [1], J' es el parámetro de cambio entre moléculas trinucleares y z , el número de unidades vecinas que interaccionan.

Teniendo en cuenta, por una parte, que el parámetro de caja entre los iones Cu(II) terminales no afecta sensiblemente al magnetismo final del compuesto y por otra, que su valor no puede ser determinado con precisión ⁶², se ajustaron los datos experimentales de susceptibilidad magnética en el rango de temperatura medida a la anterior expresión, considerando $j=0$. Del mejor ajuste (fig. 46) se obtuvieron los valores de $J=2.7 \text{ cm}^{-1}$, $J'=-0.1 \text{ cm}^{-1}$, $g=2.08$ y R definido como $(R = \sum_i [(\chi_i^{\text{obs}} - \chi_i^{\text{cal}})]_2 / (\chi_i^{\text{obs}})^2)$ igual a $4 \cdot 10^{-5}$.

Debido al pequeño valor de J , los estados doblete excitados con $S^*=0$ y $S^*=1$ están muy próximos en energía al estado fundamental cuartete, con una diferencia respecto a éste de 2.7 y 8.1 cm^{-1} , respectivamente. Por tanto, las transiciones en los tres estados multipletes deben contribuir a los espectros de RPE aún a muy baja temperatura. El espectro de RPE de una muestra policristalina del compuesto (**8a**) presenta una señal intensa y casi isotrópica centrada a $g=2.10$. Al disminuir la temperatura hasta 90 K , no se produce ninguna variación en la forma general del espectro, pero, a amplificaciones altas, puede detectarse la señal a campo mitad a $g=4.12$ (fig. 47). En bibliografía, son escasos los ejemplos de compuesto trinucleares cuyo espectro de RPE en estado sólido muestre esta señal a campo mitad ^{48,60}. El origen de esta señal debe de estar en transiciones $\Delta M=2$ en el estado cuartete, poblado electrónicamente a esta temperatura, como se deduce de la medida de la susceptibilidad magnética.

Este débil, pero neto, comportamiento ferromagnético es consistente con la naturaleza

de los orbitales magnéticos de Cu(1) y Cu(2) y con las características estructurales del fragmento Cu(2)-O(16)-C(15)-O(17)-Cu(1)-O(17)ⁱ-C(15)ⁱ-O(16)ⁱ-Cu(2).

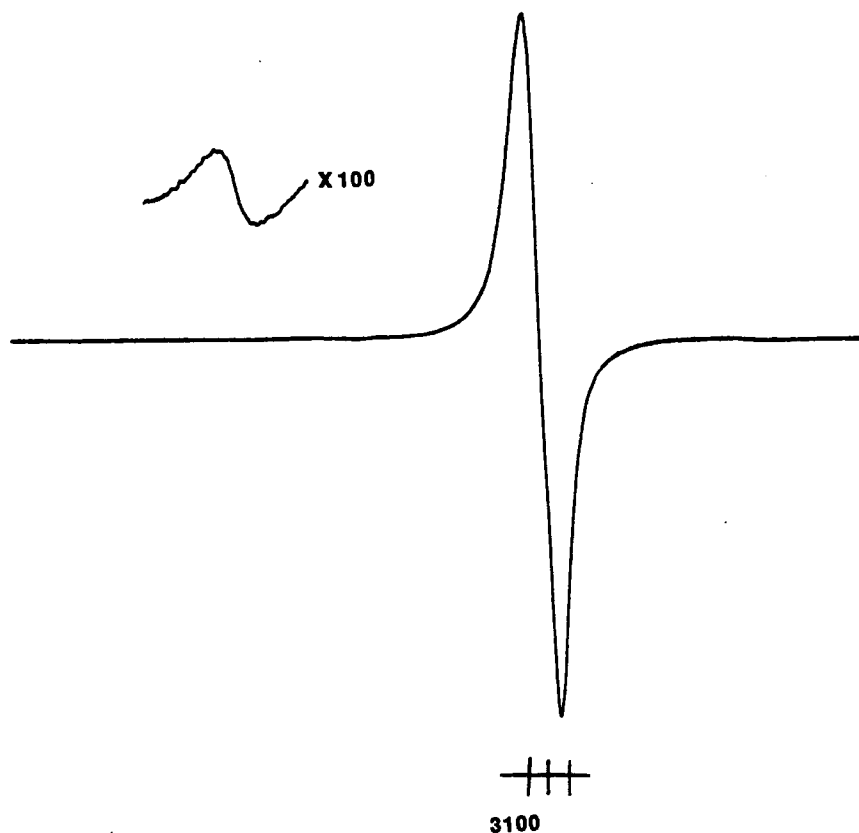


Figura 47. Espectro de RPE a 90 K de una muestra policristalina del compuesto (8a).

El ion Cu(II) central, Cu(1), tiene una geometría tetragonal distorsionada, que puede ser considerada como D_{4h} , en la que el electrón desapareado viene descrito por un orbital $d_{x^2-y^2}$, deslocalizado hacia los átomos que forman el plano basal, entre ellos los átomos de oxígeno del grupo carboxilato puente O(17) y O(17)ⁱ. Asimismo, el orbital que describe el electrón desapareado en los iones Cu(II) terminales, Cu(2), teniendo en cuenta que el poliedro de coordinación presenta una geometría PBC ligeramente distorsionada hacia BPT es un orbital $d_{x^2-y^2}$ con cierta mezcla de d_{z^2} , y por tanto ambos orbitales magnéticos están deslocalizados hacia los orbitales 2p de los átomos de oxígeno del ligando puente carboxilato y, en este sentido, la interacción magnética puede ser operativa (fig. 48).

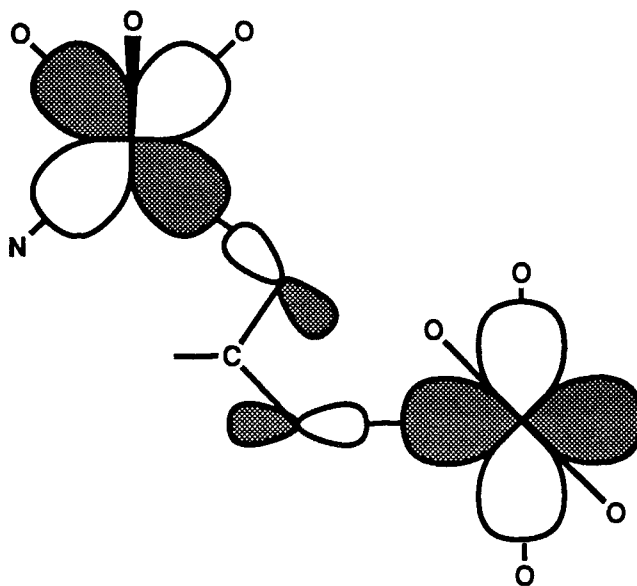


Figura 48. Orbitales magnéticos de los iones Cu(1) y Cu(2) en la zona del puente del compuesto (8a).

La magnitud y el signo de esta interacción magnética estarán regidos, principalmente, por el solapamiento de estos orbitales magnéticos y, en menor importancia, por la diferencia de energía de dichos orbitales magnéticos del metal y los propios del ligando puente.

Considerando la conformación sin-anti del grupo carboxilato, la contribución de los orbitales 2p de los átomos de oxígeno a los orbitales magnéticos centrados sobre los iones metálicos Cu(1) y Cu(2) están desfavorablemente orientados para que exista un fuerte solapamiento de éstos. Además, el hecho de que el fragmento Cu(2)-O-C-O-Cu(1) no sea plano, da lugar a una disminución adicional del solapamiento efectivo, y en conclusión, la componente antiferromagnética es prácticamente nula o menor en valor absoluto que la contribución ferromagnética, la cual resulta predominante. En todo caso, dada la naturaleza poliatómica del puente, J , debe ser pequeña, tal como se observó en el compuesto $[\text{CuL}^1(\text{H}_2\text{O})]_n$ (1a) (J/K de 4.8) en el que la conformación del carboxilato puente es también sin-anti, y el fragmento Cu-O-C-O-Cu no es tampoco plano. A diferencia de (1a), en (8a) no existe un cambio de fase entre los orbitales $d_{x^2-y^2}$ de los iones Cu(II) que interaccionan (fig. 48). Parece, por tanto, lógico pensar que en ambos, la naturaleza ferromagnética de la interacción es producto de la conformación del carboxilato y de la desviación de la planaridad del fragmento Cu-O-C-O-Cu y no de la existencia de un cambio de fase entre los orbitales de los átomos de Cu(II).

Asimismo, las distancias de enlace Cu-O (del grupo carboxilato) en los compuestos **(1a)** y **(8a)** son del mismo orden y en ambos casos, el grupo carboxilato hace de puente entre los iones de Cu(II) involucrando posiciones ecuatoriales de sus poliedros de coordinación. Por el contrario, en el compuesto **(5a)**, un compuesto dinuclear con puentes carboxilato sin-anti, la distancia de enlace Cu-O(17) es sensiblemente más grande que las correspondientes en los compuestos **(1a)** y **(8a)**, y además, el grupo carboxilato se enlaza en posiciones ecuatoriales de un átomo de Cu(II) y axiales del segundo. La interacción ferromagnética en este compuesto es de menor orden que las observadas en los complejos **(1a)** y **(8a)**. Esta diferencia pone de manifiesto una influencia directa de la distancia de enlace Cu-O(17) y de las posiciones de enlace del grupo carboxilato al ion Cu(II) en la magnitud de la interacción.

II.9 Perspectivas en el estudio de la coordinación de ligandos del tipo carboxifenilazo uracilo.

Los ligandos H_2L , H_2L^1 y HL^2 han permitido la obtención de una gran variedad de compuestos polinucleares de Cu(II) con diversos ligandos puentes. De los resultados obtenidos retenemos dos características fundamentales: i) su adaptación para formar compuestos polinucleares de Cu(II) (dímero, trímeros, tetrámeros y polímeros en cadena) en los que un ligando carboxilato hace de puente entre los átomos de Cu(II) adoptando conformación sin-anti, ii) la existencia de átomos como O(6), O(16), etc, susceptibles de interaccionar con el metal de otra unidad molecular, bien directamente o a través de enlaces de hidrógeno. Las consecuencias de estas dos características son: i) existencia de comportamientos ferromagnéticos debido a la conformación del grupo puente carboxilato y ii) la formación de complejos polinucleares bi- y tridimensionales, bien por enlaces de hidrógeno o bien a través de átomos de oxígeno exocíclico del anillo pirimidínico

Con estos resultados como antecedentes, dos de las líneas de nuestro Grupo de Investigación con esta familia de ligandos son en la actualidad: i) la puesta a punto de condiciones experimentales que permitan obtener, a partir de esta familia de ligandos, oligómeros que presenten otros grados de nuclearidad a los obtenidos hasta el momento y ii) la síntesis de especies bimetalicas Cu(II)Mn(II) en las que exista un acoplamiento ferromagnético entre centros metálicos.

Con respecto al primer punto, recientemente ⁷, se ha podido aislar un compuesto de igual fórmula que (**1a**), $[CuL^1(H_2O)]$, pero que cuya estructura consiste en clusters Cu_6 en la que los iones Cu(II) están enlazados mediante un grupo carboxilato en conformación sin-anti. Este resultado, incita a continuar el estudio de la complejación de Cu(II) con este tipo de ligandos y la búsqueda de condiciones experimentales que permitan la obtención de este tipo de oligómeros tan interesante, tanto desde el punto de vista de sus propiedades estructurales como magnéticas.

En vista del comportamiento ferromagnético generado por la conformación del carboxilato puente y de las posibilidades de extensión de las unidades polinucleares en cadena a redes tridimensionales, nos hemos interesado recientemente en la obtención de

⁷ Este trabajo se está realizando en colaboración con el grupo de J.M.Ruiz de Crecimiento Cristalino perteneciente al CSIC en Granada.

compuestos bimetalicos Cu(II)-Mn(II) a partir de unidades mononucleares de Cu(II) con este tipo de ligando (especialmente aquéllas en las que el átomo de oxígeno O(17) del grupo carboxilato no se encuentre coordinado) y posterior reacción con una sal de Mn(II). Los primeros ensayos obtenidos partiendo de los compuestos (4a) y (7a) y posterior reacción con una sal de Mn(II) han sido, hasta la actualidad, infructuosos. No obstante, esto puede ser consecuencia de que los compuestos anteriormente citados no son "el precursor monomérico" conveniente que posibilite la formación de estas especies bimetalicas. En este sentido, nuestros esfuerzos se centran en la actualidad en poder aislar el compuesto mononuclear de Cu(II) que permita la posterior incorporación de un segundo metal, para generar compuestos heterodinucleares, y que estas unidades polinucleares puedan derivar en redes tridimensionales por la existencia de interacciones en las que participen átomos como O(6), O(2), etc.

BIBLIOGRAFIA
CAPITULO II

- 1 Van Vleck, J. H. *Electronic and Magnetic Susceptibilities*, Oxford University Press, **1965**.
- 2 a) Kahn, O.; Briat, B. *J.C.S. Faraday II* **1976**, 72, 268.
b) Kahn, O.; Briat, B. *J.C.S. Faraday II* **1976**, 72, 1441.
- 3 Hay, P. J.; Thibeault, J. C.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 4884.
- 4 Brown, D. J.; Mason, S. F. "*The Pyrimidines*". Intersciencias Publishers. **1962**.
- 5 Moreno, J. M.; Dobado, L.; Molina, J.; Colacio, E. *Artículo en preparación*.
- 6 Muetterties, E. L.; Guggemberg, L. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 1748.
- 7 *Tesis Doctoral* José Ruiz Sánchez. UNED, Madrid **1988**.
- 8 O'connor, C. J. *Prog. Inorg. Chem.* **1982**, 29, 203.
- 9 Baker, G. A.; Rushbrooke, G. S.; Gilbert, H. E. *Phys. Rev.* **1964**, 135, A1272.
- 10 Coughin, P. K.; Lippard, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 2328.
- 11 Carling, R. L.; Kopinga, K.; Kahn, O.; Verdaguer, M. *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 1786.
- 12 Ferrari, M. B.; Capacchi, L. C.; Fara, G. C.; Nardelli, M. *J. Cryst. Mol. Struct.* **1972**, 2, 291.
- 13 Addison, A. W.; Burke, P. J.; Henrick, K. *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 60.
- 14 Felthouse, T. R.; Hendrickson, D. N. *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 444.
- 15 Addison, W. A.; Nageswara, R.; Reedijk, J.; Verschoor, G. C. *J. C. S. Dalton Trans.* **1984**, 1349.

-
- 16 Dung, N.; Viossat, B.; Sicilia, A. G.; González, J. M.; Niclos, J. *Inorg.Chim. Acta* **1990**, 169, 9.
- 17 Yoneda, H.; Kida, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 2139.
- 18 a) Bertrand, J. A.; Howard, W. J.; Kalyaranaman, A. R. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1971**, 437.
- b) Bertrand, J. A.; Black, T. D.; Eller, P. G.; Helm, F. T.; Mahmood, R. *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 2965.
- 19 Bertrand, J. L.; Eller, P. G.; Fujita, E.; Lively, M.O.; Van Derveer, D. *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 2419.
- 20 Duggan, D. M.; Jungst, R. G.; Mann, K.D.; Strocky, G. D.; Hendrickson, D. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 3443.
- 21 Duggan, D. M.; Hendrickson, D. N. *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 1911.
- 22 Duggan, D. M.; Hendrickson, D. N. *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 2929.
- 23 Laskowski, H. J.; Duggan, D. M.; Hendrickson, D. N. *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 2449.
- 24 Bleaney, B.; Bowers, K.D. *Proc. Royal. Soc. London. Ser. A* **1952**, 214, 451.
- 25 Colacio, E.; Costes, J-P.; Kivekas, R.; Laurent, J-P.; Ruiz, J.; Sundberg, M. *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 1475.
- 26 Kolks, G.; Lippard, S. J.; Waszczack, J. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 4832.
- 27 Corvan, P. J.; Estes, W. E.; Wesler, R. R.; Harfield, W. E. *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 1297.
- 28 Towle, D. K.; Hoffmann, S. K.; Hatfield, W. E.; Singh, P.; Chaudhuri, P. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 394.

-
- 29 Colacio, E.; Costes, J-P.; Kivekas, R.; Laurent, J-P.; Ruiz, J. *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 4240.
- 30 Fuertes, A.; Miravittles, C.; Escrivá, E.; Coronado, E.; Beltran, D. *J. C. S. Dalton Trans.* **1986**, 1795.
- 31 Sapiña, F.; Escrivá, E.; Folgado, J. V.; Beltrán, A.; Beltrán, D.; Fuertes, A.; Drillon, M. *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 3851.
- 32 Sanchís, M. J.; Gomez-Romero, P.; Folgado, J. V.; Sapiña, S.; Ibañez, R.; Beltrán, A.; García, J.; Beltrán, D. *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 2915.
- 33 Levstein, P. R.; Calvo, R. *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1581.
- 34 Gazo, J.; Bersuker, I. B.; Garaj, J.; Kabesoba, M.; Kohort, J.; Langtelderova, H.; Melnik, M.; Serator, M.; Valchi, F. *Coord. Chem. Rev.* **1976**, 19, 253.
- 35 a) Kottis, P.; Lefebvre, R. *J. Chem. Phys.* **1963**, 39, 393.
b) Kottis, P.; Lefebvre, R. *J. Chem. Phys.* **1964**, 41, 379.
- 36 Bleaney, B. *Phil. Mag.* **1951**, 42, 441.
- 37 Moreno, J. M.; Ruiz, J.; Domínguez-Vera, J. M., Colacio, E. *Inorg.Chim. Acta* **1993**, 208, 111.
- 38 Messerschmidt, A.; Rosi, A.; Ladenstein, R.; Huber, R.; Bolognesi, M.; Gatti, G.; Marchesini, A.; Petruzzelli, R.; Finazzi-Agro, A. *J. Mol. Biol.* **1989**, 206, 513.
- 39 Haase, W.; Gehring, S. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 2609.
- 40 Gehring, S.; Fleischhaner, P.; Paulus, H.; Haase, W. *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 54.
- 41 Vasilevsky, I. V.; Stenkamp, R. E.; Lingafelter, E. C.; Schomaker, V.; Willet, R. D.; Rose, N. J. *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2619.

-
- 42 Okawa, H.; Koikawa, M.; Kida, S.; Luneva, D.; Oshio, H. *J. C. S. Dalton Trans.* **1990**, 469.
- 43 Grigereit, T. E.; Ramakrishna, B. L.; Place, H.; Willet, R. D.; Pellacani, G. C.; Manfredini, T.; Menabue, L.; Bonamartini-Corrado, I.; Battaglia, L. P. *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 2235.
- 44 Brown, D. B.; Wasson, J. R.; Hall, J. W.; Hatfield, W. E. *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 2526.
- 45 Chiari, B.; Piovesana, O.; Tarantelli, T.; Zanazzi, P. F. *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 4615.
- 46 Journaux, Y.; Sletten, J.; Kahn, O. *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 439.
- 47 Veit, R.; Girerd, J.-J.; Kahn, O.; Robert, F.; Jeannin, Y. *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 4175.
- 48 Nieuwpoort, G.; Verschoor, G. C.; Reedijk, J. *J. C. S. Dalton Trans.* **1983**, 531.
- 49 Wu, L.P.; Field, P.; Morrisey, T.; Murphy, C.; Nagle, P.; Hataway, B.; Simmons, C.; Thornton, P. *J. C. S. Dalton Trans.* **1990**, 3835.
- 50 Journaux, Y.; Lloret, F.; Kahn, O. *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 3048.
- 51 Chaudhuri, P.; Winter, M.; Della Vedova, B. P. C.; Bill, E.; Trautwein, A.; Gehring, S.; Fleischauer, P.; Nuber, B.; Weiss, J. *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 2148.
- 52 McCusker, J. K.; Chistmas, C. A.; Huguenin, P. M.; Chadha, R. K.; Harvey, D. F.; Hendrickson, D. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 6114.
- 53 Kolks, G.; Lippard, S. J.; Waszcak, J. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 4833.
- 54 Chaudhuri, P.; Karpenstein, I.; Winter, M.; Buzlaff, C.; Bill, E.; Trautwein, A. X.; Florke, V.; Haupt, H.-J. *J. C. S. Chem Commun.* **1992**, 320.

-
- 55 Hulsbergen, F. B.; tend Hoedt, R.; Verschoor, G. C.; Reedijk, J.; Spek, A. L.J. C. S. *Dalton Trans.* **1983**, 539.
- 56 Luneau, D.; Oshio, H.; Okawa, H.; Kida, S. *J. C. S. Dalton Trans.* **1990**, 2283.
- 57 Kwiatkowski, M.; Kwiatkowski, E.; Olecnowicz, A., Douglas, M.; Deutsch, E. *Inorg. Chim. Acta* **1988**, 150, 65.
- 58 Figgis, B. N.; Martin, D. J. *J. C. S. Dalton Trans.* **1972**, 2174.
- 59 Baker, W. A.; Helm, F. T.; *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 2295 y referencias.
- 60 Costes, J-P.; Dahan, F.; Laurent, J-P. *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 413.
- 61 Griffith, J. S. *Struct. Bonding* (Berlin) **1972**, 10, 87.
- 62 Banci, L.; Bencini, A.; Gatteschi, D. *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 2681.

**III COMPLEJOS
HOMONUCLEARES DE Cu(II) Y
HETERODINUCLEARES
Cu(II)-Ni(II)
CON LIGANDOS DERIVADOS
DE NITROSOURACILOS**

III.1 Prólogo al Capítulo III: Algunas consideraciones de interés sobre el ligando H_2L^3 .

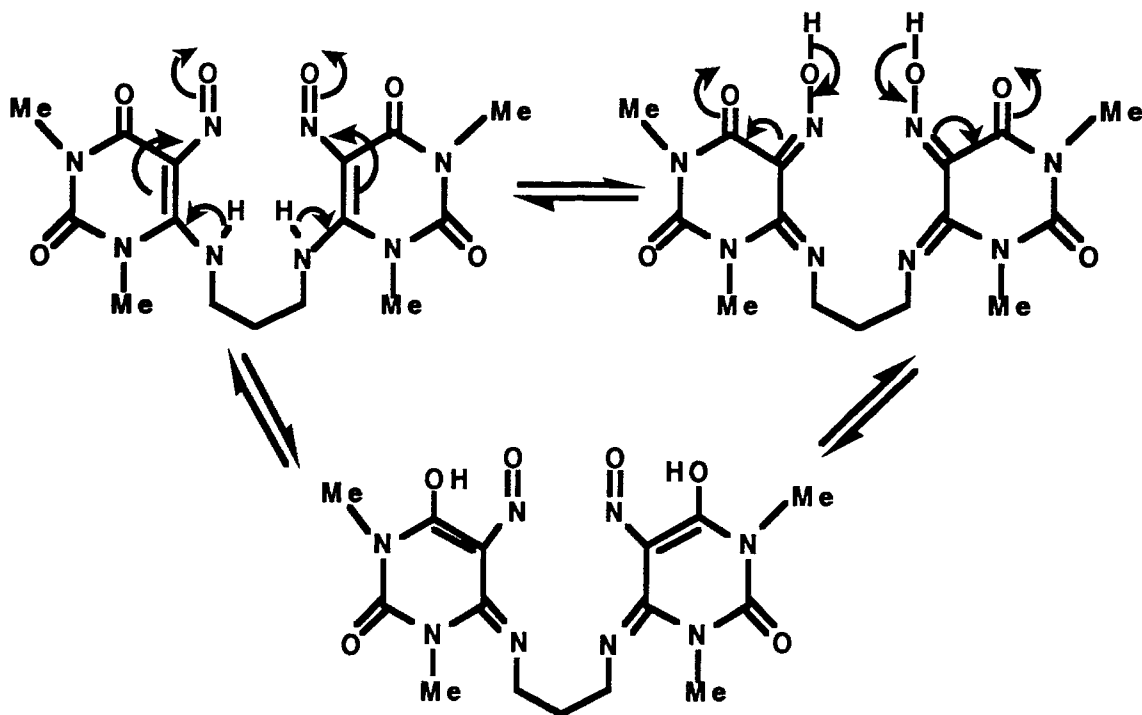
Durante las últimas décadas, la síntesis y estudio de compuestos heteropolimetálicos ha experimentado un fuerte auge, principalmente como consecuencia de su uso potencial como modelos naturales de algunas metaloproteínas y por las interesantes propiedades, magneto-ópticas, magneto-químicas, etc, que pueden presentar.

En este tercer capítulo se aborda la síntesis y el estudio de las propiedades magnéticas de un compuesto de Cu(II), precursor, a priori, de especies di- y trinucleares y una serie de compuestos homo- y heterobimetálicos; Cu-Cu, Cu-Ni, obtenidos a partir de éste. Así como un compuesto trinuclear de Cu(II) obtenido a partir de un segundo precursor que parece presentar una mayor reactividad.

Como se indicó previamente en la Introducción de la presente Memoria, una buena estrategia para la obtención de sistemas heteropolinucleares es la de disponer de ligandos adaptados para la formación de especies monoméricas que, a través de funciones complejantes libres, puedan coordinarse a un segundo metal. El ligando H_2L^3 reúne, a priori, los requisitos para llevar a cabo este esquema de síntesis y permitir la obtención de especies heterodi- o trinucleares, si el segundo metal está coordinado o no a un ligando terminal, respectivamente.

Las posiciones de coordinación internas del ligando H_2L^3 , que forman un entorno semimacrocíclico de cuatro átomos de nitrógeno, permiten aislar sin dificultad la especie monomérica $[ML^3]$. La existencia de varios átomos susceptibles de coordinarse a un segundo metal hace que esta especie mononuclear pueda dar lugar a especies homo- y heteodinucleares, $[ML^3M'L']$, en las que los grupos puente entre los centros metálicos pueden ser dos grupos nitroso o bien, un grupo nitroso y un grupo carbonílico exocíclico vecino.

A este respecto, es importante señalar la existencia en H_2L^3 de un equilibrio tautomérico de la forma amino-nitroso-cetona \leftrightarrow imino-oxima-cetona \leftrightarrow imino-nitroso-enol según el siguiente esquema:



El espectro de IR parece indicar que, en estado sólido, el ligando H_2L^3 , no se encuentra en una sola forma tautomérica, ya que aparecen tanto, señales características de vibraciones O-H (3550 y 3424 cm^{-1}), como de N-H (3335 y 3300 cm^{-1}).

El espectro de RMN(1H) no es muy informativo debido a la baja solubilidad de este producto en los disolventes ensayados, lo que no ha permitido un estudio más profundo. No obstante, se observa claramente la existencia de una señal a 15.69 ppm , que es más característica de O-H que N-H, lo que parece poner de manifiesto que las formas imino-oxima-cetona o imino-nitroso-enol predominan en disolución.

La existencia de estos equilibrios hace que se pueda aislar la especie monomérica en las formas $[ML^3]^0$ o $[M(H_2L^3)]^{2+}$, según se desprotone o no el ligando, respectivamente. La reactividad química de estas especies monoméricas y las múltiples posibilidades de complejación de un segundo metal, hacen de H_2L^3 un ligando, a priori, extraordinariamente versátil. En este capítulo se exponen los primeros resultados obtenidos con este ligando como prueba de su potencialidad.

III.2 [CuL³(H₂O)]·3H₂O (**1b**) : Un potencial precursor de especies homo- y heterobimetálicas.

De la reacción entre H₂L³ y Cu(NO₃)₂·6H₂O, en medio hidroalcohólico con la cantidad estequiométrica de KOH, se obtuvieron cristales negros de fórmula [CuL³(H₂O)₄] (**1b**), apropiados para la difracción de R-X.

III.2.1 Estructura cristalina del compuesto [CuL³(H₂O)]·3H₂O (**1b**).

La estructura del compuesto (**1b**) consiste en moléculas neutras [CuL³(H₂O)] y tres moléculas de H₂O de cristalización unidas entre sí por enlaces de hidrógeno generando cadenas infinitas en forma de zig-zag.

Considerando el fragmento monomérico [CuL³(H₂O)]·3H₂O, la coordinación del átomo de Cu(II) es (4+1), con cuatro distancias cortas de aproximadamente 2.0 Å a los átomos de nitrógeno del sitio interno del ligando; N(5), N(6), N(15) y N(16), y una distancia más larga de 2.290(3) Å a un átomo de oxígeno de una molécula de H₂O coordinada, O(20). Una vista en perspectiva de este fragmento mononuclear con la numeración de los átomos empleada se puede observar en la Figura 49. Asimismo, las distancias y ángulos de enlace más relevantes se recogen en las Tablas XXIII y XXIV, respectivamente.

Siguiendo el método propuesto por Addison ¹ para el cálculo de la distorsión del poliedro de coordinación, se obtuvo un $\tau = 0.14$, y por tanto, la geometría de la esfera de coordinación puede ser considerada como piramidal de base cuadrada ligeramente distorsionada hacia bipirámide trigonal. En esta geometría, la base estaría formada por los cuatro átomos de nitrógeno del ligando L³, mientras que en posición apical se encontraría, de acuerdo con la distancia más larga, el átomo de oxígeno de la molécula de H₂O coordinada.

Tabla XXIII. Distancias (Å) de enlace más importantes en **(1b)**.

Cu-N(5)	2.010(4)	N(5)-O(5)	1.238(5)
Cu-N(15)	1.987(3)	N(15)-O(15)	1.252(5)
Cu-N(6)	1.975(3)	C(4)-O(4)	1.220(6)
Cu-N(16)	1.984(4)	C(14)-O(14)	1.232(5)
Cu-O(20)	2.290(3)	C(5)-N(5)	1.351(5)
C(15)-C(16)	1.459(6)	C(15)-N(15)	1.351(6)
C(5)-C(6)	1.459(6)	C(7)-C(8)	1.522(6)
C(6)-N(6)	1.297(6)	C(17)-C(8)	1.503(7)
C(16)-N(16)	1.278(5)		

Tabla XXIV. Ángulos (°) de enlace más importantes en **(1b)**.

N(5)-Cu-N(6)	80.8(1)	Cu-N(5)-O(5)	125.3(3)
N(5)-Cu-N(15)	100.5(1)	Cu-N(15)-O(15)	125.5(3)
N(5)-Cu-N(16)	175.2(1)	Cu-N(5)-C(5)	114.6(3)
N(5)-Cu-O(20)	91.8(1)	Cu-N(15)-C(15)	114.1(3)
N(6)-Cu-N(15)	166.5(1)	C(5)-N(5)-O(5)	119.7(4)
N(6)-Cu-N(16)	96.7(1)	C(15)-N(15)-O(15)	120.2(3)
N(6)-Cu-O(20)	100.0(1)	C(7)-C(8)-C(17)	113.7(4)
N(15)-Cu-N(16)	81.1(1)	Cu-N(6)-C(7)	122.3(3)
N(15)-Cu-O(20)	93.4(1)	Cu-N(16)-C(17)	121.5(3)
N(16)-Cu-O(20)	92.7(1)		

La coordinación tetradentada del ligando dideprotonado L³ genera tres anillos, dos de cinco miembros y un tercero de seis, siendo los enlaces Cu-N(6) y Cu-N(16) comunes a un anillo de seis miembros y a uno de cinco.

La molécula no presenta plano de simetría y las distancias y ángulos de cada mitad del

complejo difieren unas de otras. La ausencia de otros elementos de simetría mayor reduce a C_1 la simetría total de la molécula.

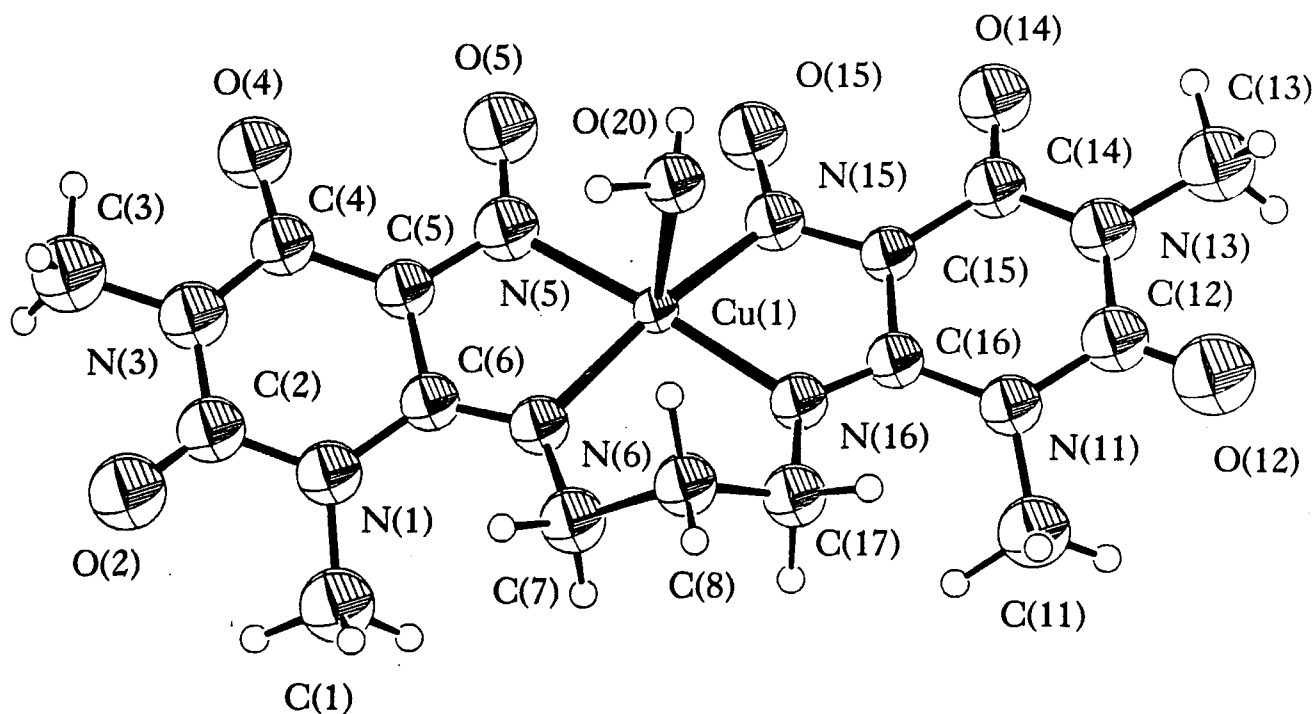


Figura 49. Vista en perspectiva de la estructura del fragmento mononuclear del compuesto (**1b**).

Las distancias N(5)-O(5) (1.238 Å) y N(15)-O(15) (1.252 Å), son más cortas que las observadas para algunas oximas no coordinadas (1.40 Å)² o en compuestos mononucleares de Cu(II) y Ni(II) dónde el grupo oxima actúa de forma monodentada a través del átomo de nitrógeno (1.35 Å)^{3,4}. Indicando que el enlace N-O tiene más carácter de doble que de simple enlace. Por otra parte, las distancias C(6)-N(6) (1.297 Å) y C(16)-N(16) (1.279 Å), son sensiblemente más cortas que las correspondientes a C(5)-N(5) y C(15)-N(15) (1.351 Å).

Estos datos sugieren que la estructura electrónica del complejo es concordante con una forma tautomérica de tipo -enol, que predominaría en el ligando antes de la complejación (esq. pág. 126). No obstante, si bien las distancias C(4)-O(4) y C(14)-O(14) de 1.232(5) y 1.220(6) Å son ligeramente superiores a las correspondientes C(2)-O(2) y C(12)-O(12) (1.209(6) y 1.217(5) Å, respectivamente), siguen siendo más características de doble que simple enlace. Finalmente las distancias C(4)-C(5) y C(14)-C(15) de 1.450 Å y C(5)-C(6) y C(15)-C(16) de 1.459 Å, pueden ser consideradas intermedias entre simple y doble enlace. En conclusión, existe una gran conjugación en la molécula (fig. 50) como consecuencia de la resonancia entre las formas dianiónicas que soportan las cargas negativas bien sobre los átomos O(4), O(5) o N(6).

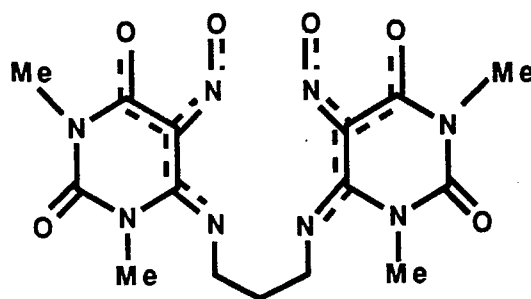


Figura 50. Deslocalización electrónica en el ligando L^3 .

La distancia de los átomos de oxígenos del grupo oxima, O(5) y O(15) al átomo de oxígeno O(20) de la molécula de H_2O coordinada al ion $Cu(II)^i$ de una unidad vecina (i: 1-x, 1-y, -z) son 2.752(4) y 2.789(5) Å, respectivamente. Estos enlaces de hidrógeno generan una unidad dinuclear centrosimétrica, donde la distancia entre los átomos de Cu es de 4.718(8) Å. Estas unidades dinucleares se unen entre sí mediante enlaces de hidrógenos con la participación de las tres moléculas de H_2O de cristalización y los átomos O(5) y O(15) de los grupos nitrosos, dando lugar a la formación de un anillos de ocho moléculas de H_2O centrosimétrico y en el que la distancia Cu-Cu es de 5.714(2) Å.

La existencia de estos enlaces de hidrógenos hace que la estructura pueda ser considerada como cadenas de dímeros paralelos al eje cristalográfico b . Una perspectiva de esta cadena se puede observar en la Figura 51, mientras que las distancias correspondientes

a los enlaces de hidrógeno existentes en la estructura se recogen en la Tabla XXV.

A su vez, estas cadenas interaccionan entre sí mediante enlaces de hidrógeno que involucran el átomo de oxígeno O(23) de una molécula de H₂O no coordinada y el átomo O(2)^{III} del anillo de uracilo de cadenas vecinas con simetría relativa (III: -x, -y, 1-z).

Tabla XXV. Distancias (Å) de enlaces en los enlaces de hidrógenos en (**1b**).

O(5)-O(20) ^I	2.752(4)	O(15)-O(20) ^I	2.789(5)
O(5)-O(22) ^I	2.947(6)	O(15)-O(21) ^I	2.826(5)
O(22)-O(23) ^{II}	2.802(7)	O(21)-O(23)	2.717(6)
O(20)-O(21)	2.747(5)	O(20)-O(22)	2.928(5)
O(23)-O(2) ^{III}	2.846(6)		

I: 1-x, 1-y, -z; II: -x, -y, -z III: -x, -y, 1-z

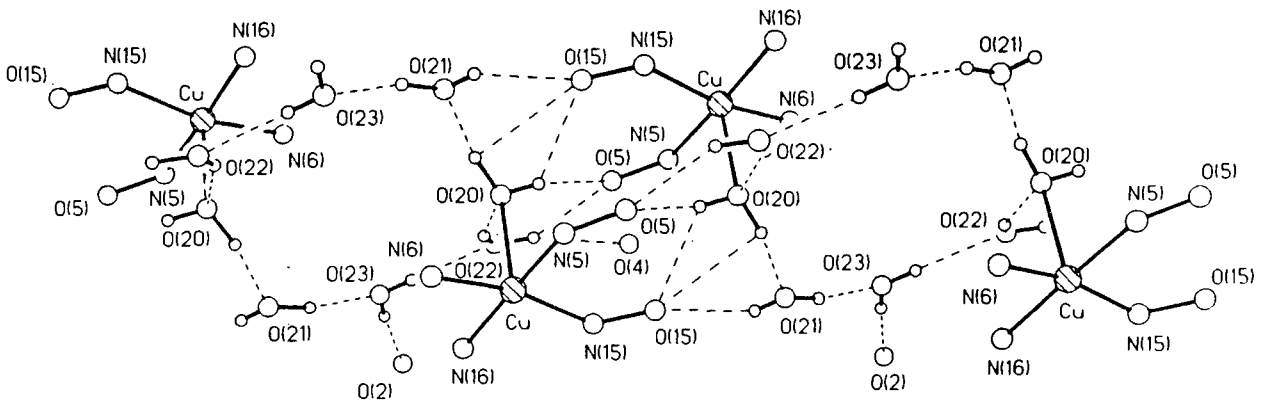


Figura 51. Vista en perspectiva de la estructura en cadena por enlaces de hidrógeno en el compuesto (**1b**).

III.2.2 Propiedades magnéticas del compuesto $[\text{CuL}^3(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Si bien nuestro principal objetivo era aislar el correspondiente compuesto mononuclear de Cu(II) como paso previo a la síntesis de especies heterobimetálicas, la existencia de enlaces de hidrógenos en la estructura nos llevó a hacer un estudio de RPE en estado sólido con el objeto de poder determinar si existía algún tipo de interacción magnética entre los iones Cu(II).

El espectro de RPE de una muestra policristalina a temperatura ambiente mostró únicamente señales características de una especie mononuclear con simetría axial ($g_{\parallel} = 2.11$ y $g_{\perp} = 2.02$). Al disminuir la temperatura a 90 K, se observó (fig. 52), además de estas dos señales, la correspondiente a la transición $\Delta M = \pm 2$ ($g = 4.1$), poniendo de manifiesto la existencia de algún tipo de interacción entre los centros metálicos.

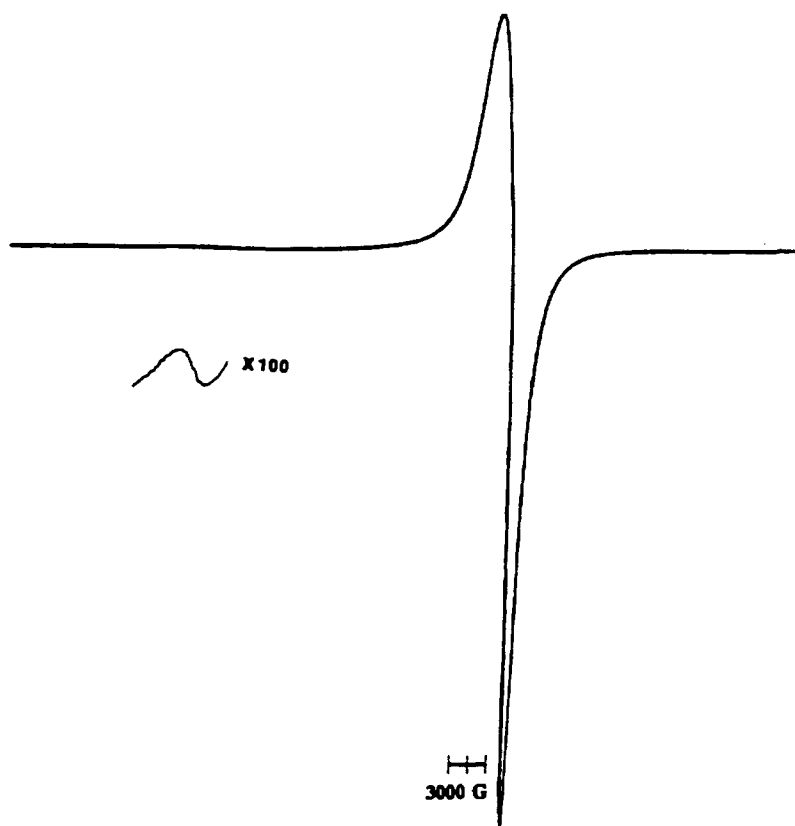


Figura 52. Espectro de RPE a 90 K de una muestra policristalina del compuesto **(1b)**.

Para desvelar la naturaleza y extensión de esta interacción, se realizaron las medidas de susceptibilidad magnética en el rango de temperatura 300-5 K. El producto $\chi_A \cdot T$ disminuye al hacerlo la temperatura desde un valor de 0.48 emu a 280 K hasta 0.25 emu a 5 K. Del mejor ajuste de los valores de la susceptibilidad magnética, en este rango de temperatura, a la ecuación de Bleaney-Bowers ⁵ (fig. 53) se obtuvo un valor de $2J = -2.3 \text{ cm}^{-1}$, con $g = 2.11$ y $N\alpha$ fijado a $120 \cdot 10^{-6}$ ($R = 1.2 \cdot 10^{-3}$). El ajuste no mejora al utilizar otros modelos de interacción polinuclear.

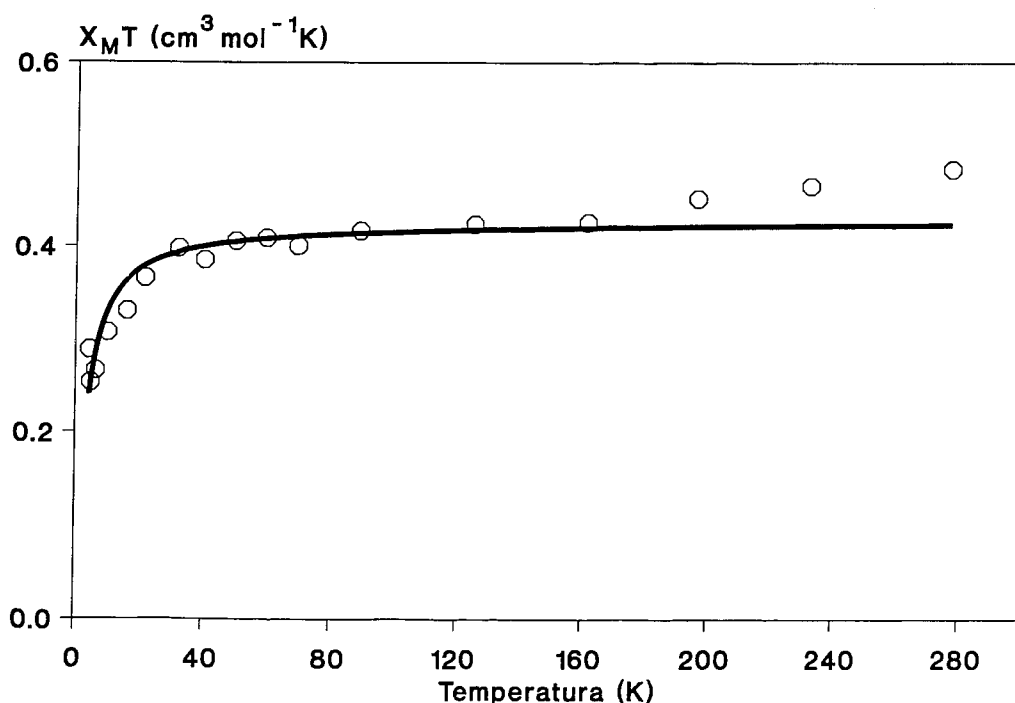


Figura 53. Dependencia de $\chi_M T$ con la temperatura para el compuesto (**1b**); (o) exp. y (-) calc.

Este comportamiento pone de manifiesto que los enlaces de hidrógeno existentes en la estructura del complejo $[\text{CuL}^3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ posibilitan un solapamiento de los orbitales magnéticos de los iones Cu(II), generando el antiferromagnetismo observado.

Resulta difícil conocer la contribución de cada uno de los puentes de hidrógeno existentes en el comportamiento magnético final. No obstante, los enlaces de hidrógeno que conectan los átomos de Cu(II), al igual que en los complejos $[\text{CuL}^1(\text{Hpz})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$ (**4a**)

y $[\text{CuL}^1(\text{Him})_2]$ (**7a**) están muy extendidos e involucran posiciones apicales del ion $\text{Cu}(\text{II})$, dónde, de acuerdo con la geometría del poliedro de coordinación, la densidad electrónica desapareada es pequeña. El hecho de que el valor de $2J$ obtenido para este compuesto, aunque pequeño, sea sensiblemente superior al de los compuestos anteriormente mencionados, puede ser debido a la menor extensión del camino de la interacción de canje dentro de las unidades dinucleares y a la presencia en estos enlaces de hidrógeno de grupos nitroso-oxima, que se caracterizan por transmitir muy bien la interacción magnética, sin una dependencia acusada de parámetros estructurales ⁶. Probablemente, la vía alternativa de interacción en la que participan las moléculas de H_2O de cristalización, aunque muy extendida, pueda contribuir a la interacción de intercambio; de tal forma que el efecto total sea un aumento de la interacción antiferromagnética en este compuesto (**1b**) en comparación con los anteriormente mencionados, $[\text{CuL}^1(\text{Hpz})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**4a**) y $[\text{CuL}^1(\text{Him})_2]$ (**7a**).

Como se indicó en los objetivos expuestos en la Introducción del presente trabajo, el interés fundamental del estudio de la complejación del ligando H_2L^3 radica en su potencialidad para construir escalonadamente especies homo- y heterobimetálicas a partir de un precursor monomérico, que podemos formular de forma genérica como $[\text{L}^3\text{M}]$.

El compuesto aislado para este fin fue $[\text{CuL}^3(\text{H}_2\text{O})]3\text{H}_2\text{O}$ (**1b**). A priori, la reacción del precursor (**1b**) con una sal de $\text{Cu}(\text{II})$ en presencia de un ligando adecuado L puede conducir a la formación de especies dinucleares asimétricas de fórmula $[(\text{CuL}^3)\text{CuL}]$. Los primeros ensayos de este tipo de reacciones con $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en presencia de 2-2'-bipiridilo fueron fructíferos, en el sentido en que se aisló un compuesto cuyo análisis elemental respondía a la fórmula esperada $[\text{L}^3\text{CuCu}(\text{bipy})](\text{ClO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Asimismo, cuando se realizaron las reacciones del compuesto (**1b**) con los complejos $[\text{NiN}_4](\text{ClO}_4)_2$ y $[\text{NiN}_3(\text{OH})]_2(\text{ClO}_4)_2$, (N_4 es el macrociclo 5,5,7,12,12,14-hexametil-1,4,8,11-tetra-aza ciclo tetradecano y N_3 el 2,4,4-trimetil-1,5,9-triazaciclo-dodec-1-eno) se obtuvieron dos complejos cuyos estudios por difracción de R-X confirmaron que, en efecto, se tratan de dos especies heterobimetálicas CuNi . No obstante, diversos ensayos realizados han puesto de manifiesto la limitada reactividad de este compuesto frente a determinados sales y complejos metálicos para formar especies polinucleares. Cabe resaltar, que hasta la actualidad, no se ha podido obtener, a partir del compuesto $[\text{CuL}^3(\text{H}_2\text{O})]3\text{H}_2\text{O}$ (**1b**), el correspondiente complejo homotrinuclear de fórmula $\{[\text{CuL}^3]_2\text{Cu}\}^{2+}$.

Esta baja reactividad del compuesto (**1b**) hizo que nos interesáramos en la obtención de otro complejo de Cu(II) con el ligando H_2L^3 que pudiera servir como precursor de un mayor número de compuestos, tanto homo- como heterobimetálicos.

Con esta idea, se realizó la reacción del ligando H_2L^3 con $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, en etanol absoluto, sin la adición de base, que permitiera la obtención de un complejo dónde el ligando estuviera protonado. De dicha reacción se obtuvo un polvo microcristalino verde oscuro cuyo análisis elemental es concordante con la fórmula $[(CuL^3)_2Cu](ClO_4)_3$. Los primeros ensayos realizados a partir de este compuesto parecen indicar que, en efecto, posee una reactividad diferente a la del complejo (**1b**). En H_2O , este compuesto $[(CuL^3)_2Cu](ClO_4)_3$ evoluciona a $[CuL^3(H_2O)_4]$ (**1b**), de hecho a partir de este compuesto y haciendo las reacciones en H_2O , pueden ser obtenidos los compuestos que previamente se aislaron a partir del precursor (**1b**). Sin embargo, en otras condiciones y utilizando otros disolventes la reactividad es diferente.

A continuación, se presentan los complejos homo- y heterobimetálicos obtenidos a partir de (**1b**) y $[(CuL^3)_2Cu](ClO_4)_3$, así como el estudio de sus propiedades magnéticas.

III.3 $[\text{L}^3\text{CuCu}(\text{bipy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2b**): Un compuesto dinuclear de Cu(II) diamagnético a temperatura ambiente.

Este compuesto puede ser obtenido a partir de (**1b**), haciéndolo reaccionar con $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en presencia de 2,2'-bipiridilo, obteniéndose en forma de cristales negros y cuyo análisis elemental es concordante con una fórmula $[\text{L}^3\text{CuCu}(\text{bipy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

El espectro IR de este producto (fig. 54) presenta bandas correspondientes a L^3 , al ligando terminal 2,2'-bipiridilo y a aniones percloratos. Los valores a los que aparecen estas bandas se encuentran recogidos en el capítulo experimental, IV.3.

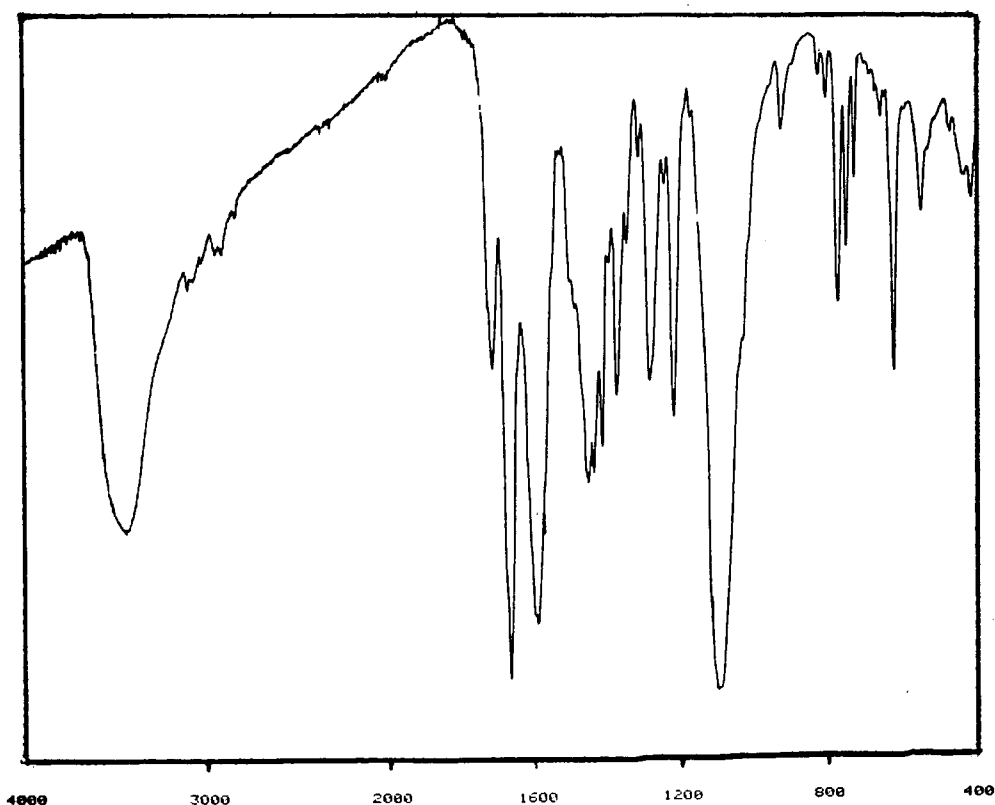


Figura 54. Espectro IR del compuesto $[\text{L}^3\text{CuCu}(\text{bipy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

III.3.2 Propiedades magnéticas del compuesto $[L^3CuCu(bipy)](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (2b).

Los compuestos polinucleares de Cu(II), dónde el ligando puente entre los iones metálicos es un grupo oximato, presentan un fuerte acoplamiento antiferromagnético entre sus átomos de Cu(II) ⁷⁻¹⁴. Este comportamiento pone de manifiesto la eficacia del grupo oximato por transmitir la interacción magnética. En algunos ejemplos de compuestos dinucleares ¹², este fuerte acoplamiento genera tal diferencia de energía entre los dos estados S=0 y S=1 que incluso a temperaturas próximas al ambiente, el estado excitado se encuentra prácticamente despoblado y el momento magnético tiene valores comprendido entre 0.60 y 0.70 $\mu\beta$ por átomo de Cu(II). Más drástico es aún el caso de algunos compuestos trinucleares descritos por Kida y col. ¹⁴, los cuales a temperatura ambiente presentan momento magnético correspondiente a un solo átomo de Cu(II) por unidad trinuclear, poniendo de manifiesto que, a esta temperatura, el estado fundamental S=1/2 es el único poblado como consecuencia del fuerte acoplamiento entre los iones Cu(II).

Este es claramente el caso de $[L^3CuCu(bipy)]$, el cual no muestra señal en RPE en estado sólido y cuyo momento magnético es prácticamente nulo a 250 K.

Este comportamiento a temperatura ambiente es coherente con la estructura dinuclear esperada, en la que dos grupos nitroso-oximato hacen de puente entre los dos iones Cu(II) (fig.55).

Debido a la mala calidad de los cristales aislados, no se ha podido resolver, hasta el momento, la estructura del compuesto, que hubiera podido confirmar la hipótesis planteada y conocer los valores de las distancias y ángulos de enlace relevantes para el comportamiento magnético. No obstante, a tenor de algunos resultados encontrados en bibliografía para compuestos polinucleares donde el grupo puente oximato tiene configuración cis ⁶, no parece que parámetros estructurales tales como ángulo entre los planos de coordinación de los átomos de Cu(II) tengan un peso fundamental en el valor del parámetro de canje J.

Esto sugiere que la propia naturaleza del grupo oximato es el factor predominante en el comportamiento magnético final, como consecuencia, posiblemente, de la naturaleza σ de

sus orbitales magnéticos.

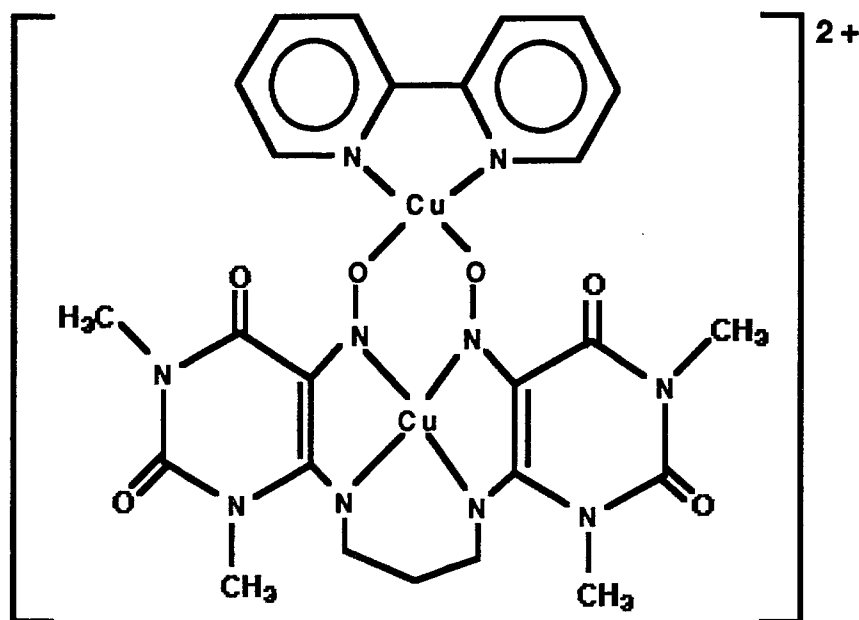


Figura 55. Estructura propuesta para el catión $[L^3CuCu(bipy)]^{2+}$.

Por tanto, para geometrías que posibiliten solapamiento de los orbitales magnéticos de los iones metálicos, el acoplamiento magnético entre los iones Cu(II) debe ser antiferromagnético con importantes valores de J .

Si bien, la estructura propuesta para este compuesto está en buen acuerdo con las propiedades magnéticas encontradas, a la vista de otros compuestos obtenidos, obtenidos también a partir del compuesto (**1b**), cuyas estructuras de R-X sí han podido ser resueltas, no se pueden descartar totalmente estructuras del tipo I y II (fig. 56) para el catión $[L^3CuCu(bipy)]^{2+}$.

No obstante, aunque en estas estructuras propuestas, la interacción entre los iones metálicos sería probablemente antiferromagnética con valores importantes de J , debido fundamentalmente a la presencia, en todas, de un grupo nitroso-oximato y a la deslocalización electrónica existente en toda la región del puente entre los átomos metálicos,

el hecho de que sea diamagnético a temperatura ambiente parece un comportamiento más característico de la primera estructura propuesta, en la que dos grupos nitroso-oximato hace de puente entre los dos iones Cu(II).

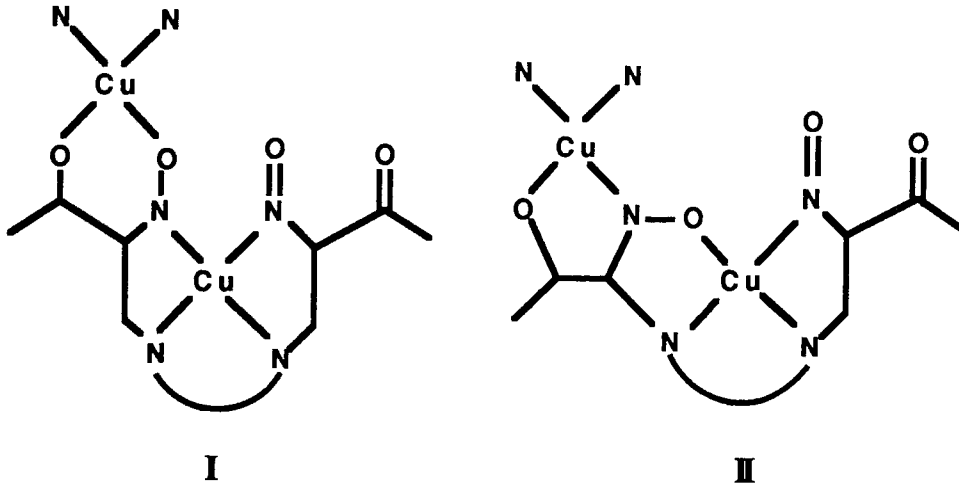


Figura 56. Posibles modos estructurales para el catión $[L^3CuCu(bipy)]^{2+}$.

III.4 $[\text{L}^3\text{Cu}(\text{ClO}_4)\text{NiN}_4](\text{ClO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**3b**) y
 $[\text{L}^3\text{CuNiN}_3](\text{ClO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**4b**):
Dos compuestos heterobimetálicos Cu(II)Ni(II)
con un doble puente asimétrico.

La reacción en H_2O de (**1b**) con el complejo $[\text{NiN}_4](\text{ClO}_4)_2$, denominado NiN_4 (N_4 es el macrociclo 5,5,7,12,12,14-hexametil-1,4,8,11-tetra-azaciclotetradecano) parece ser rápida, precipitando casi de inmediato un producto pulverulento de color rojo cuyo análisis elemental responde a la fórmula $[\text{L}^3\text{CuNiN}_4](\text{ClO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**3b**). Sin embargo, cuando esta misma reacción se realiza con el complejo $[\text{NiN}_3(\text{OH})]_2(\text{ClO}_4)_2$ (N_3 es el macrociclo 2,4,4-trimetil-1,5,9-triazaciclodode-1-eno), se obtiene una disolución, de la que por evaporación lenta, se obtienen cristales rojos (**4b**) cuyo análisis elemental no es concordante con la fórmula esperada $[\text{L}^3\text{CuNiN}_3](\text{ClO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$.

No obstante, los espectros IR de ambos compuestos (fig. 57 y 58) son similares y muestran bandas características de ambos ligandos, L^3 y N_4 , así como de aniones percloratos (cap.IV.3).

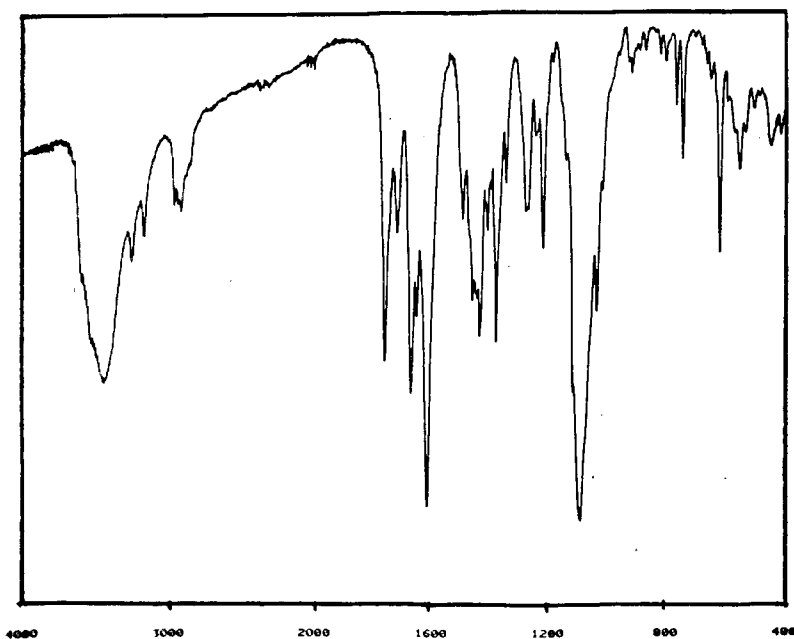


Figura 57. Espectro IR del compuesto $[\text{L}^3\text{Cu}(\text{ClO}_4)\text{NiN}_4](\text{ClO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**3b**).

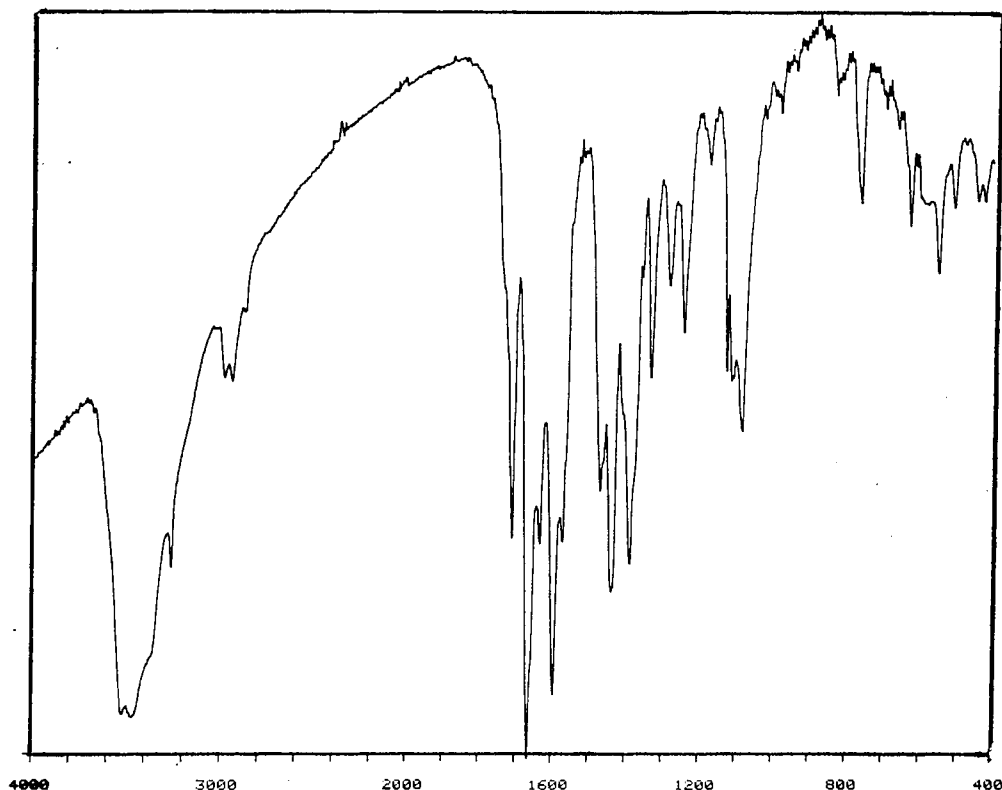


Figura 58. Espectro IR del compuesto $[L^3CuNiN_3](ClO_4)_2 \cdot H_2O$ (**4b**).

III.4.1 Estructura cristalina del compuesto $[L^3Cu(ClO_4)NiN_4](ClO_4) \cdot H_2O$ (**3b**).

El compuesto $[L^3Cu(ClO_4)NiN_4](ClO_4) \cdot H_2O$ (**3b**) es soluble en acetona y puede cristalizar de una disolución acetona/ H_2O por lenta evaporación. Cuando se utilizó una relación 5:1 de estos disolventes, se obtuvieron cristales adecuados para el estudio por difracción de R-X sobre monocristal.

La estructura consiste en cationes heterobimetálicos $[L^3Cu(ClO_4)NiN_4]^+$, originados por la coordinación de un átomo de oxígeno exocíclico y un grupo nitroso-oximato contiguo del anillo de uracilo de la unidad precursora L^3Cu , al ion Ni(II) de la unidad NiN_4 . Dos

aniones percloratos, uno de ellos coordinado al ion Cu, y una molécula de H₂O de cristalización completan la molécula.

La unidad bimetalica presenta desorden cristalino como consecuencia de los dos modos de coordinación del grupo -N-O que hace de puente entre los iones metálicos. La molécula que contiene la conformación Cu-O-N-Ni predomina sobre la de conformación Cu-N-O-Ni, con poblaciones relativas del 78 y 22 %, respectivamente. En la molécula A, predominante en población, los entornos de los átomos de Cu(II) y Ni(II) son N₃O₂ y N₅O, mientras que para la molécula B son N₄O y N₄O₂, respectivamente. La distancia entre los átomos metálicos Cu(II) y Ni(II) es de 4.9721(1) Å.

En la Figura 59 se puede observar una vista en perspectiva del catión [L³CuNiN₄]²⁺ con la numeración de los átomos empleada, en la que se muestran las dos conformaciones diferentes de uno de los grupos -N-O y en la que se han omitido los aniones percloratos y la molécula de H₂O de cristalización para mayor claridad. Las distancias y ángulos de enlace más relevantes se recogen en las Tablas XXVI y XXVII, respectivamente.

Para ambos tipos estructurales, A y B, el ion Cu(II) presenta una coordinación (4+1), con cuatro distancias cortas de aproximadamente 2.0 Å y una más larga a un átomo de oxígeno de un perclorato desordenado, O(28A) (población relativa del 54 %) y O(30) (46 %), de 2.650(7) y 2.700(5) Å, respectivamente. El segundo anión perclorato no se encuentra coordinado y presenta también dos posiciones cristalográficas, con porcentajes de población del 62 y 38 %.

La distorsión del poliedro de coordinación para el átomo de Cu(II) se estimó con la ayuda del método de Addison ¹, considerando las geometrías límites PBC y BPT. El valor de τ obtenido para Cu(A) y Cu(B) fue de 0.16 y 0.14, respectivamente, pudiéndose considerar ambas geometrías como piramidal de base cuadrada con una ligera distorsión hacia bipirámide trigonal. En esta geometría, el plano basal estaría formado por los átomos N(5), N(7), N(7a) y O(5A) para la molécula A y N(5), N(7), N(7a) y N(5b) para B. En posición apical se encontraría, de acuerdo con la distancia más larga, el átomo de oxígeno del anión perclorato coordinado (O(28A) u O(30)).

Tabla XXVI. Distancias más relevantes en $[L^3Cu(ClO_4)NiN_4](ClO_4)H_2O$.

Cu-N(5)	1.984(4)	Cu-N(7a)	1.962(1)
Cu-N(7)	1.975(5)	Cu-O(30)	2.700(5)
Cu-O(5a)	1.966(9)	Cu-O(28a)	2.650(7)
Cu-N(5b)	2.132(5)	N(5)-O(5)	1.244(4)
N(5a)-O(5a)	1.266(2)	N(5b)-O(5b)	1.324(1)
N(5)-C(5)	1.355(9)	N(5a)-C(5a)	1.370(2)
N(5b)-C(5a)	1.368(8)	C(5)-C(6)	1.438(5)
C(5a)-C(6a)	1.469(8)	C(6)-N(7)	1.302(6)
C(6a)-N(7a)	1.278(7)	C(4)-O(4)	1.190(8)
C(4a)-O(4a)	1.227(1)	Ni-N(5a)	2.197(6)
Ni-O(5b)	2.075(1)	Ni-O(4a)	2.093(1)
Ni-N(15)	2.079(3)	Ni-N(18)	2.160(8)
Ni-N(25)	2.137(3)	Ni-N(28)	2.153(8)

Tabla XXVII. Angulos de enlace más relevantes en el compuesto $[L^3Cu(ClO_4)NiN_4](ClO_4)H_2O$.

N(5)-Cu-N(7)	81.55	N(5)-Cu-N(5b)	110.49
N(5)-Cu-O(5a)	85.06	O(5a)-Cu-N(5b)	25.44
N(5)-Cu-N(7a)	176.41	O(5a)-Cu-O(28a)	75.04
N(5)-Cu-O(30)	79.90	O(5a)-Cu-N(7a)	95.64
N(5)-Cu-O(28a)	104.11	O(5a)-Cu-O(30)	99.69
N(7)-Cu-O(5a)	166.61	N(5b)-Cu-N(7a)	70.23
N(7)-Cu-N(5b)	167.95	N(5b)-Cu-O(30)	104.09
N(7)-Cu-N(7a)	97.73	N(5b)-Cu-O(28a)	70.21
N(7)-Cu-O(30)	77.81	N(7a)-Cu-O(30)	103.42
N(7)-Cu-O(28a)	108.05	N(7a)-Cu-O(28a)	79.46
O(30)-Cu-O(28a)	36.52	O(4a)-Ni-O(5b)	96.98
O(4a)-Ni-N(5a)	72.96	O(4a)-Ni-N(15)	170.41
O(4a)-Ni-N(18)	97.99	O(4a)-Ni-N(25)	87.40
O(4a)-Ni-N(28)	88.15	O(5b)-Ni-N(5a)	24.16
O(5b)-Ni-N(15)	73.75	O(5b)-Ni-N(18)	87.14
O(5b)-Ni-N(25)	174.94	O(5b)-Ni-N(28)	98.16
N(5a)-Ni-N(15)	97.86	N(5a)-Ni-N(18)	88.05
N(5a)-Ni-N(25)	159.71	N(5a)-Ni-N(28)	99.58
N(15)-Ni-N(18)	84.19	N(15)-Ni-N(25)	101.98
N(15)-Ni-N(28)	90.75	N(18)-Ni-N(25)	89.74
N(18)-Ni-N(28)	171.39	N(25)-Ni-N(28)	84.47

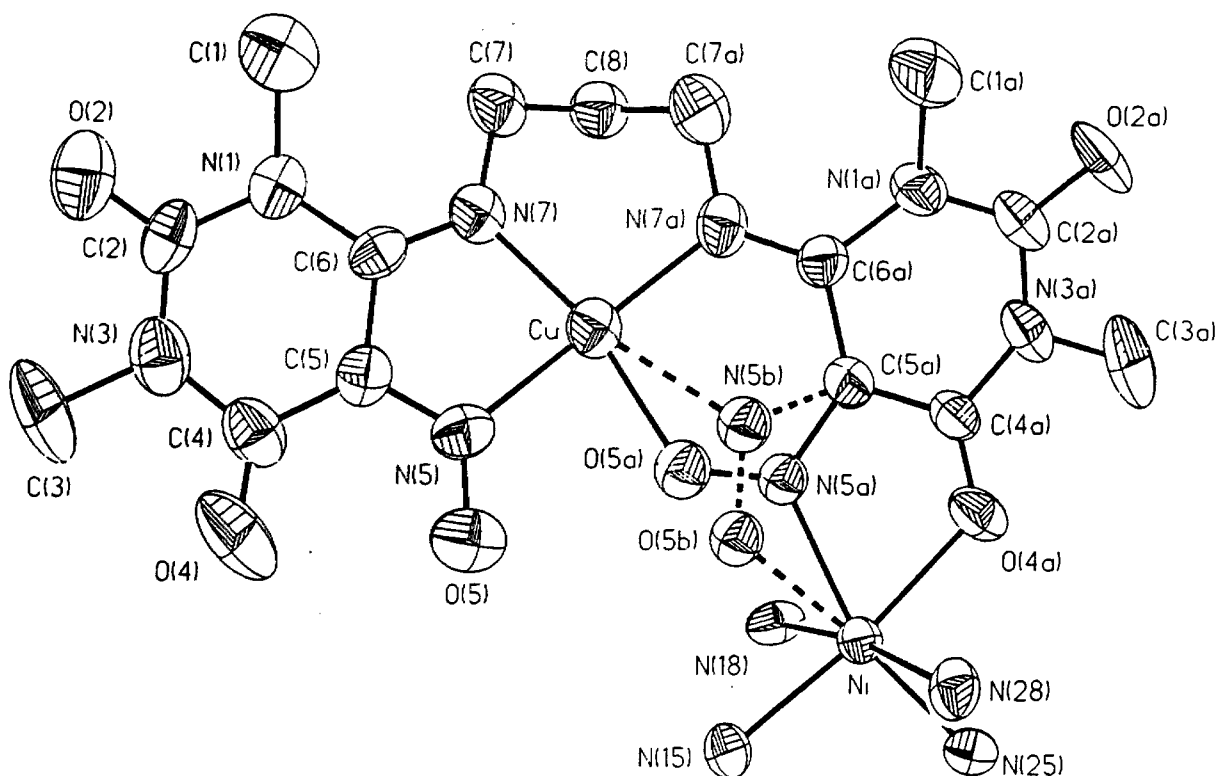


Figura 59. Vista en perspectiva de la estructura del fragmento $[L^3CuNiN_4]^{2+}$.

El entorno de coordinación del átomo de Ni(II) es octaédrico distorsionado y está constituido por los cuatro átomos de nitrógeno del ligando macrociclo N_4 y por los dos átomos O(4a) y N(5a) u O(4a) y O(5b) (según sea la molécula del tipo A o B, respectivamente) procedentes de la unidad $[CuL^3]$. La distancia media del ion Ni(II) a los átomos de nitrógeno del macrociclo N_4 es de aproximadamente 2.12 Å, mientras que de las dos restantes es 2.14 Å.

Las distancias y ángulos de enlace en los ligandos L^3 y el macrociclo N_4 son del mismo orden que las observadas en los respectivos compuestos de partida **15**. En $[L^3CuNiN_4]^{2+}$, puede hacerse, por tanto, una discusión análoga a la realizada en

$[\text{L}^3\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ (**1b**), sobre la existencia de una deslocalización electrónica en el ligando L^3 . (fig 50). No obstante, hay que resaltar la diferencia en la longitud del enlace N-O, involucrado en el puente, para las moléculas A (1.266 Å) y B (1.324 Å), lo que pone de manifiesto el mayor carácter nitroso de este grupo N-O en el tipo estructural A y oxima en B.

Para la molécula A, el modo de coordinación del grupo N-O, que hace de puente entre los iones metálicos, genera tres anillos en el plano de coordinación del ion Cu(II), dos de seis miembros y un tercero de cinco, mientras que el anillo de coordinación del ligando L^3 al ion Ni(II) es de cinco miembros. Sin embargo, para la molécula B, el modo de coordinación Cu-N-O-Ni genera dos anillos de cinco miembros y uno de seis (como en $[\text{L}^3\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})]$ (**1b**)), siendo el anillo de coordinación al Ni(II) de seis miembros.

En la unidad CuL^3 , se observan ligeras diferencias en distancias y ángulos para las dos teóricas mitades que se formarían considerando un eje Cu-C(8). La diferencia más importante radica en la mayor distorsión existente en el anillo de uracilo N(1a)-C(2a)-N(3a)-C(4a)-C(5a)-C(6a), el cual presenta una máxima desviación de la planaridad de 0.162 Å, correspondiente al átomo C(6A). Esta mayor distorsión debe ser consecuencia de la coordinación de los átomos O(4a) y el grupo N-O de este anillo de uracilo al ion Ni(II).

Finalmente, hay que indicar que las moléculas heterobimetálicas CuNi se empaquetan en el retículo cristalino formando cadenas en zig-zag mediante la interacción del átomo O(2) del anillo de uracilo con el ion Cu(II) de otra unidad vecina, con una distancia Cu-O(2)ⁱ de 2.831 Å (*i*: -x+1, y-1/2, -z+1/2) (fig. 60).

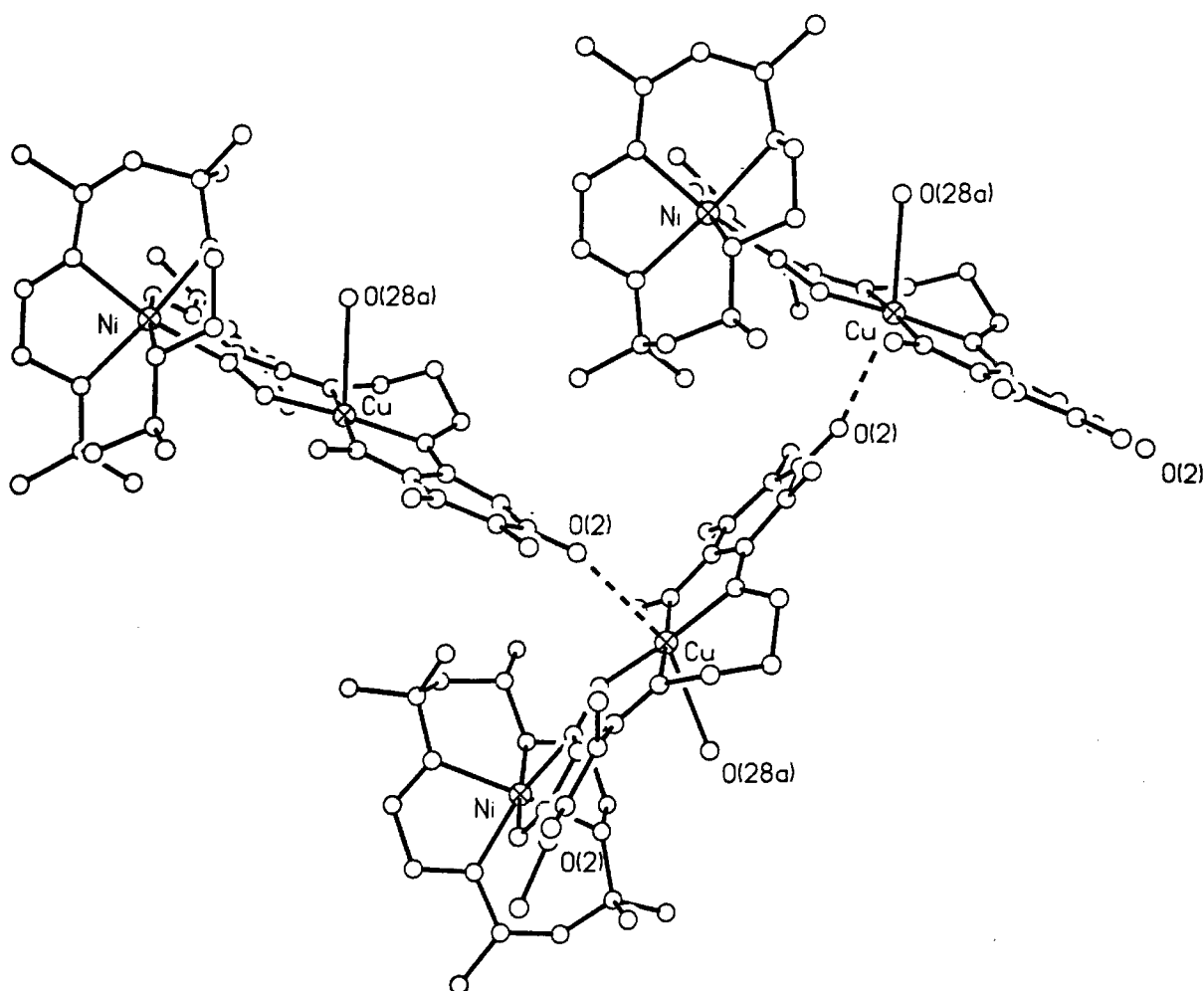


Figura 60. Vista en perspectiva de la estructura en cadenas en el compuesto **(3b)**.

III.4.2 Estructura cristalina del compuesto $[L^{3'}CuNiN_3](ClO_4)_2(H_2O)$ (**4b**)

El compuesto $[L^{3'}CuNiN_3](ClO_4)_2(H_2O)$ (**4b**) cristaliza directamente de la disolución de la reacción en forma de rombos rojos, los cuales fueron adecuados para el estudio por difracción de R-X sobre monocristal.

Al igual que el compuesto **(3b)**, la estructura del compuesto **(4b)** consiste en cationes

heterobimetálicos $[L^3CuNiN_3]^{2+}$, dos aniones perclorato y una molécula de H_2O de cristalización. Los distancias y ángulos de enlace más relevantes se recogen en las Tablas XXVIII y XXIX, respectivamente. En la Figura 61 se muestra una vista en perspectiva del catión $[L^3CuNiN_3]^{2+}$ junto con la numeración de los átomos empleada, en la que se han omitido los aniones percloratos por claridad.

Tabla XXVIII. Distancias (Å) de enlace más importantes en **(4b)**.

Cu-N(5)	1.987(1)	N(5)-O(5)	1.298(9)
Cu-O(14)	1.887(8)	N(14)-O(14)	1.354(3)
Cu-N(6)	1.965(4)	C(4)-O(4)	1.284(5)
Cu-N(10)	1.953(9)	C(14)-N(14)	1.296(1)
Cu-O(39)	2.793(4)	C(5)-N(5)	1.345(8)
Ni-O(5)	2.017(3)	C(14)-C(10)	1.320(4)
Ni-O(14)	2.080(7)	C(5)-C(6)	1.451(9)
Ni-N(21)	2.013(8)	C(6)-N(6)	1.275(8)
Ni-N(25)	2.061(2)	N(10)-C(10)	1.476(1)
Ni-N(29)	1.984(1)	C(10)-N(11)	1.309(3)
N(11)-C(12)	1.386(5)	C(12)-N(13)	1.381(3)
N(13)-C(14)	1.375(4)		

Tabla XXIX. Ángulos (°) de enlace más importantes en **(4b)**.

N(6)-Cu-N(10)	96.90(8)	N(5)-Cu-N(10)	175.33(1)
N(6)-Cu-N(5)	79.80(2)	N(5)-Cu-O(14)	88.00(2)
N(6)-Cu-O(14)	167.79(1)	N(5)-Cu-O(39)	94.84(1)
N(6)-Cu-O(39)	101.31(1)	O(14)-Cu-N(10)	95.31(1)
N(10)-Cu-O(39)	82.52(1)	O(14)-Cu-O(39)	80.00(1)
O(5)-Ni-O(14)	83.81(1)	O(5)-Ni-N(21)	90.15(2)
O(5)-Ni-N(25)	98.27(1)	O(5)-Ni-N(29)	159.81(4)
O(14)-Ni-N(25)	91.02(2)	O(14)-Ni-N(21)	171.70(3)
O(14)-Ni-N(29)	92.57(1)	N(21)-Ni-N(25)	95.59(2)
N(21)-Ni-N(29)	91.02(2)	N(25)-Ni-N(29)	101.67(4)

La molécula bimetalica se origina por la coordinación de los átomos de oxígeno O(5) y O(14) de los grupos nitroso-oxima de la unidad $[L^3Cu]$ al átomo de Ni(II). El doble puente que se origina es asimétrico debido a que el átomo de Cu(II), sólo se encuentra coordinado a uno de los átomos de nitrógeno (N(5)) de los dos grupos nitroso-oxima, lo que da lugar a la formación de un anillo de cinco miembros entre los iones Cu y Ni, Cu-O(14)-Ni-O(5)-N(5)-Cu, en el que la distancia Cu-Ni de 3.439 Å.

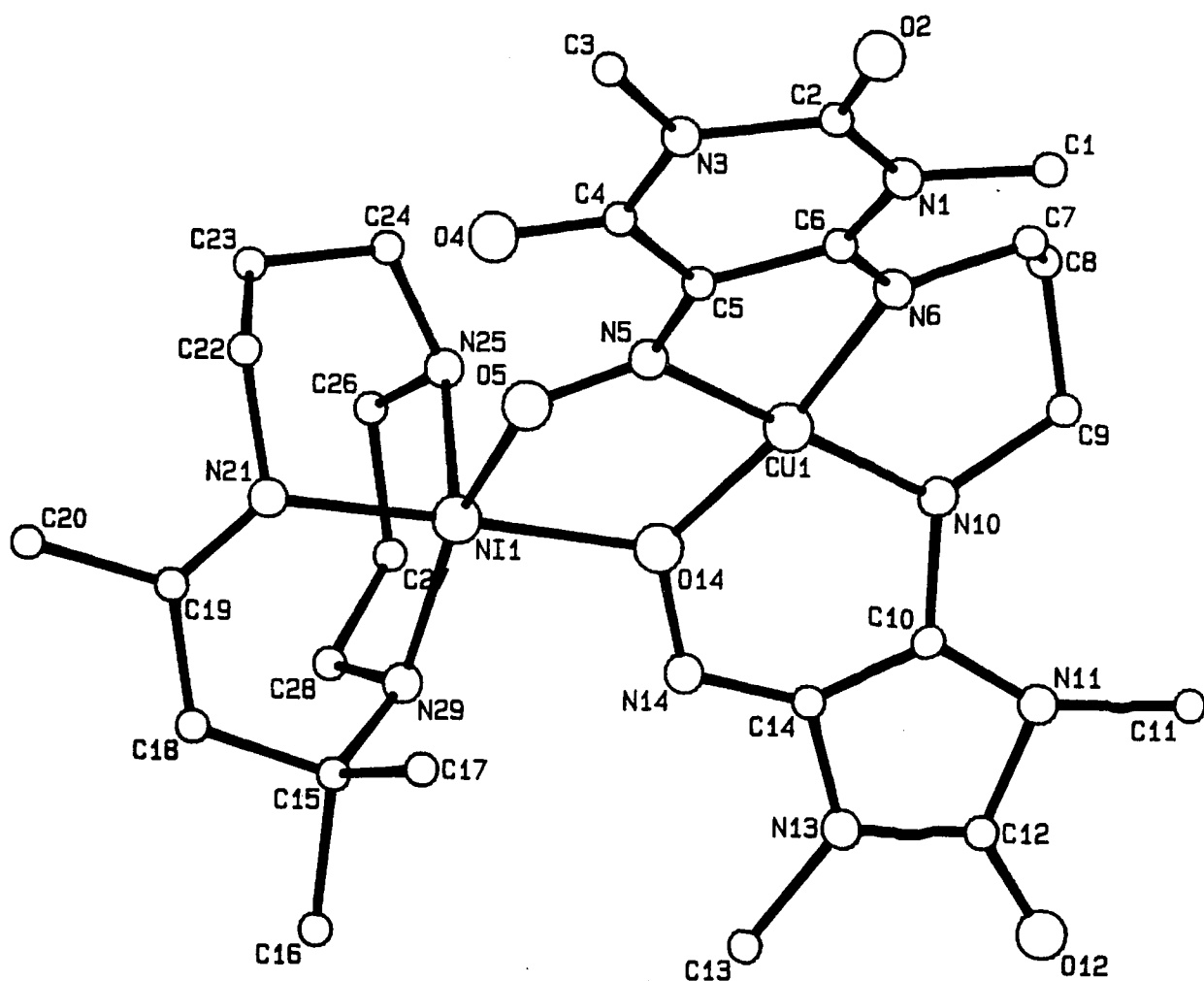


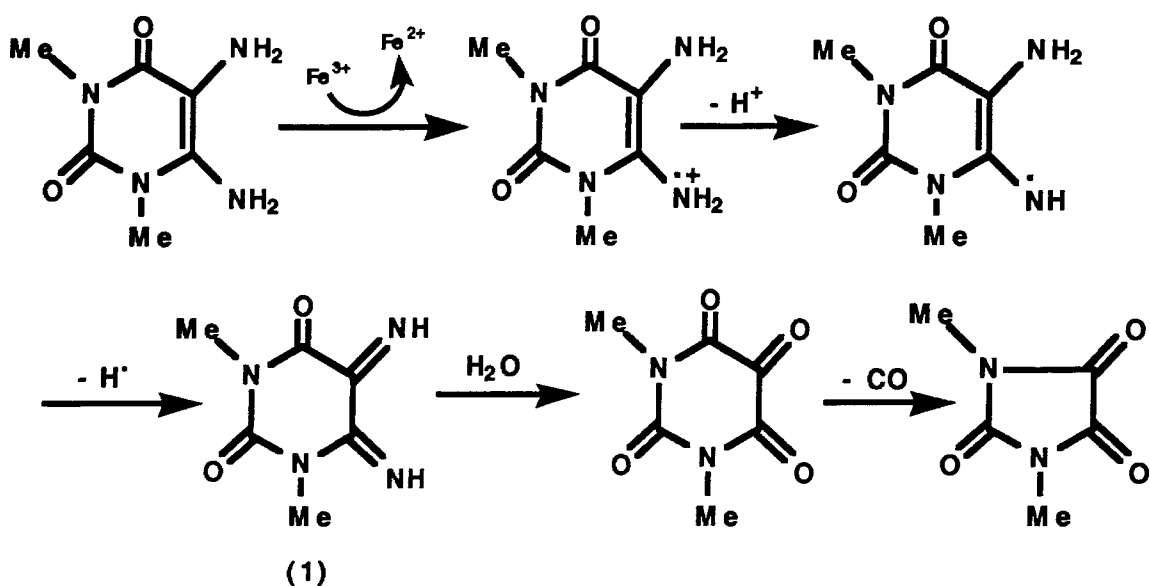
Figura 61. Vista en perspectiva de la estructura del fragmento $[L^3CuNiN_3]^{2+}$.

El átomo de Cu(II) puede considerarse tetracoordinado con cuatro distancias de aproximadamente 1.90 Å a los átomos de nitrógeno N(5), N(6), N(10) y al átomo de oxígeno O(14). Uno de los dos aniones percloratos interacciona débilmente con el átomo de Cu(II) a través del oxígeno O(39), con una distancia Cu-O(39) de 2.793 Å, que es demasiado elevada para considerarla, incluso, como semicoordinación.

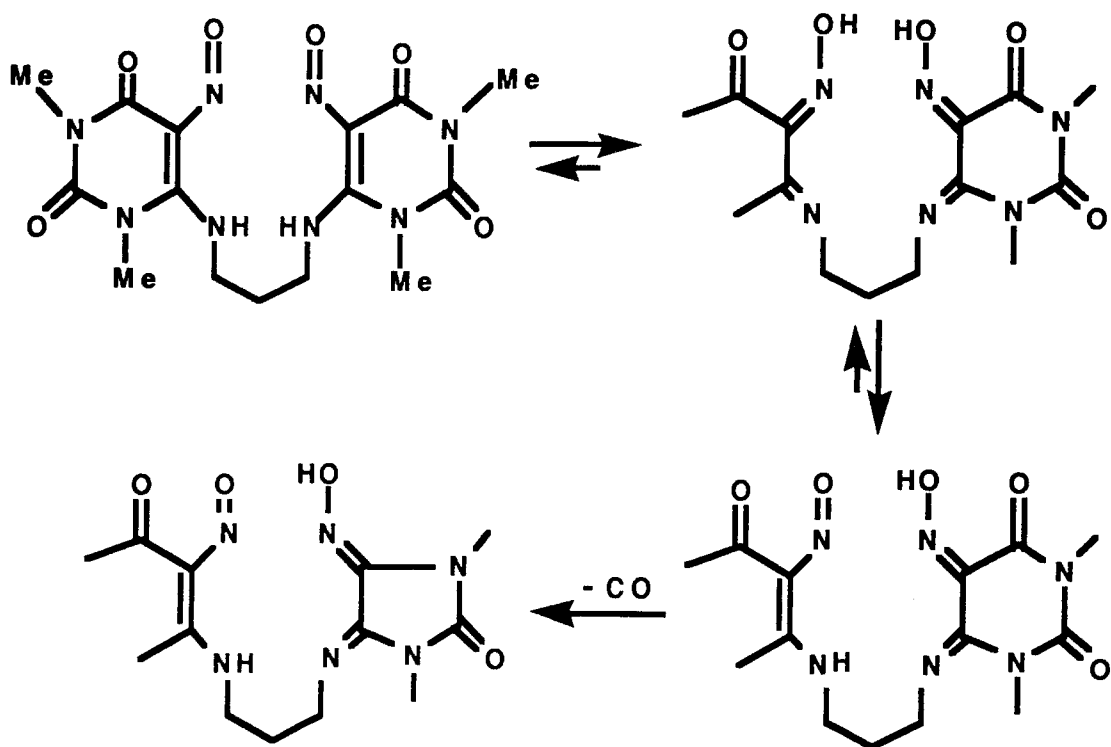
Por su parte, el átomo de Ni(II) se encuentra pentacoordinado, por los tres átomos de nitrógeno del macrociclo N₃ y los átomos de oxígeno O(5) y O(14) del ligando L^{3'} con distancias del orden de 2.0 Å.

Un hecho sorprendente en la estructura es la eliminación de un grupo CO de un anillo de uracilo del ligando L³, concretamente aquél que contiene al grupo nitroso cuyo átomo de nitrógeno N(14) no se coordina al átomo de Cu(II). Esto genera un anillo de cinco miembros C(10)N(11)C(12)N(13)C(14), cuyas distancias y ángulos difieren de las del anillo de seis C(10)N(11)C(12)N(13)C(14), que sí son del mismo orden que las encontradas en los anteriores complejos aislados con el ligando L³. Como consecuencia de la existencia de este anillo de cinco miembros, la unidad CuL^{3'} presenta una gran asimetría. Cabe resaltar la diferencia de enlace entre los átomos N(5)-O(5) (1.298 Å) y N(14)-O(14) (1.354 Å), así como las correspondientes N(5)-C(5) (1.345 Å), C(5)-C(6) (1.452 Å), C(6)-N(6) (1.275 Å) frente a N(14)-C(14) (1.296 Å), C(14)-C(10) (1.320 Å), C(10)-N(10) (1.476 Å) que pone de manifiesto la diferente conjugación electrónica en ambas partes de la molécula. Finalmente, las distancias y ángulos de enlace en el macrociclo N₃ son del mismo orden que las encontradas en el compuesto NiN₃(ClO₄)₂¹⁶ y no merecen mayor comentario.

La eliminación de un grupo CO en compuestos similares al ligando H₂L³ ha sido descrita previamente en bibliografía¹⁷. Así, cuando 1,3-dimetil-5,6-diaminouracilo se oxida con Fe³⁺, se forma un ión radical que evoluciona tras la eliminación de un protón H⁺ y un radical H· para dar lugar a (1) (esquema), un compuesto con dos dobles enlaces C=N y pérdida de aromaticidad. Tras la hidrólisis, se pierde un grupo CO, provocando la formación de un anillo de cinco miembros análogo al observado en (4b). El mecanismo propuesto para este proceso de descarbonilación ha sido el siguiente:



Si trasladamos este mecanismo a nuestro compuesto, podemos considerar que la eliminación del grupo CO en el ligando H₂L³ se produce a partir de la forma tautómera en la que un grupo N-O está en forma oxima:



Con los datos que disponemos hasta el momento, no podemos afirmar si este proceso de descarbonilación está ligado al de la formación de la especie heterobimetálica (**4b**) o se produce previamente, en la propia síntesis del ligando o del compuesto precursor de Cu(II). No obstante, teniendo en cuenta que este fenómeno no ha sido observado ni en el compuesto precursor (**1b**) ni en (**3b**), parece más razonable admitir que este proceso de eliminación de un grupo C=O en el compuesto (**4b**) es producto, bien de la acción del complejo $\text{NiN}_3(\text{ClO}_4)_2$ sobre la unidad $[\text{CuL}^3]$, bien de las condiciones experimentales en las que se obtuvo este compuesto (**4b**), (cap. IV.3), o de ambas simultáneamente. No obstante no podemos descartar que este proceso tenga lugar con anterioridad a la formación de la especie heterobimetálica y que sea la especie asimétrica generada por la eliminación de un grupo CO la que reacciona con el complejo macrocíclico de Ni(II). En este sentido, todos los intentos por sintetizar un complejo de tipo $[\text{L}^3\text{CuNiN}_3]$ en el que el ligando L^3 no haya sufrido la pérdida de un grupo CO han sido hasta el momento infructuosos. No obstante, hasta el momento, tampoco se ha encontrado un método que permita reproducir con un rendimiento aceptable la obtención del compuesto (**4b**).

III.4.3 Propiedades magnéticas de los complejos (**3b**) y (**4b**).

Como se ha expuesto a lo largo de la presente Memoria, la síntesis de compuestos heterobimetálicos presentan un mayor interés que aquéllos de naturaleza homopolinuclear, especialmente desde el punto de vista del estudio de sus propiedades magnéticas. Si bien la bibliografía sobre compuestos heteropolinucleares es más reducida que la existente para complejos homopolinucleares, especialmente de Cu(II), el mayor interés por estos sistemas heteropolimetálicos se ha visto reflejado en las publicaciones científicas aparecidas en la última década ¹⁸.

Dentro de los sistemas heterobimetálicos, se han descrito un buen número de compuestos CuNi ¹⁹⁻²⁸. No obstante, las propiedades estructurales no parecen ser especialmente variadas. Así, todos los compuestos descritos en bibliografía, en los que el ion Ni(II) es magnéticamente activo, presentan un puente doble simétrico entre los iones Cu(II) y Ni(II), y a excepción de un compuesto recientemente descrito en bibliografía, de fórmula $[\text{Cu}(\text{oxpn})\text{NiN}_3](\text{ClO}_4)_2$ ²⁸ (dónde oxpn es N,N'-bis(3-aminopropyl)oxamido), en todos los restantes, el ion Ni(II) presenta una geometría octaédrica. En este sentido, la

síntesis de especies CuNi con nuevas características estructurales presenta un atractivo especial, no sólo desde el punto de vista de su originalidad, sino también en relación con el estudio de las propiedades magnéticas que estas características estructurales puedan generar.

En este sentido los complejos (**3b**) y (**4b**) presentan una originalidad estructural: la existencia en ambos, de un doble puente asimétrico entre los iones Cu(II) y Ni(II), de tipo nitroso-oximato y ceto-enolato, en el primero, y nitroso-oximato y oxígeno monoatómico, en el segundo.

A la vista de la naturaleza heterobimetálica de estos dos compuestos y de sus características estructurales, se realizó un estudio de la variación de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura en el rango 298-4 K. La evolución del producto $\chi_M T$ para el compuesto (**3b**) en este rango de temperatura, se muestra en la Figura 62. Al descender la temperatura, el producto $\chi_M T$ también lo hace, desde un valor de 1.30 emu a 295 K hasta alcanzar, a temperaturas cercanas a 30 K, un valor de 0.50 emu, que permanece prácticamente constante hasta 4 K. Este valor es el correspondiente a un solo electrón desapareado, describiéndose la variación de la susceptibilidad magnética en este rango de temperatura por una ley de Curie-Weiss.

Sin embargo, para el compuesto (**4b**), el producto $\chi_M T$ es, aproximadamente 0.50 emu a temperatura ambiente.

Ambos comportamientos magnéticos ponen de manifiesto la existencia de acoplamiento antiferromagnético entre los iones Cu(II) y Ni(II), aunque con valores muy diferentes del parámetro de canje, J .

Si consideramos las geometrías que presentan los iones metálicos en estos dos compuestos, los orbitales que describen, principalmente, los electrones desapareados son dx^2-y^2 para el átomo de Cu(II) y dx^2-y^2 y dz^2 para el átomo de Ni(II). La interacción de estos dos estados $S=1/2$ y $S=1$ origina un estado cuartete, $S=3/2$ y uno doblete, $S=1/2$, cuya diferencia de energía, considerando que el hamiltoniano que describe el sistema es de la forma $\hat{H} = -J S_{Cu} S_{Ni}$, es $3J/2$. A partir de la energía de estos niveles, $E_{3/2} = 3J/2$ y $E_{1/2} = 0$, y sustituyendo en la ecuación de Van Vleck, se obtiene la siguiente expresión de la

susceptibilidad magnética ¹⁸:

$$\chi_M = \left(\frac{N\beta^2}{4kT} \right) \left[\frac{g_{1/2}^2 + 10g_{3/2}^2 \exp\left(\frac{3J}{2kT}\right)}{1 + 2\exp\left(\frac{3J}{2kT}\right)} \right] \quad (1)$$

dónde $g_{1/2}$ y $g_{3/2}$ son los tensores relacionados con el estado doblete y cuartete, respectivamente, y cuya relación con los factores locales de los iones Cu(II) y Ni(II), considerando que son isotrópicos, es $g_{1/2} = (4g_{Ni} - g_{Cu})/3$ y $g_{3/2} = (2g_{Ni} + g_{Cu})/3$ ²⁹.

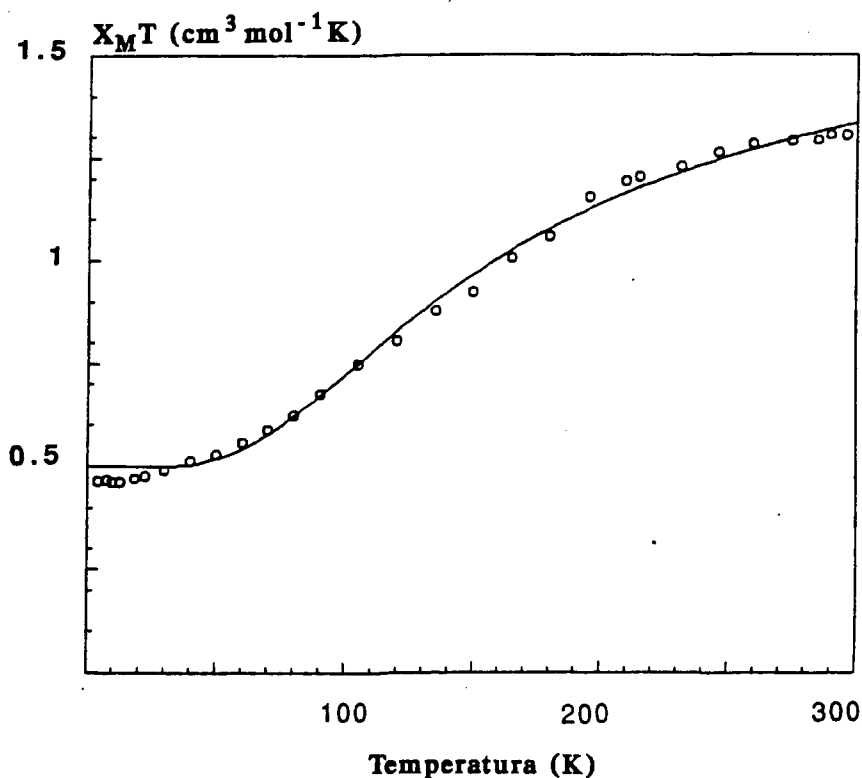


Figura 62. Dependencia de $\chi_M T$ con la temperatura para el compuesto (3b), exp(o) y calc(-).

Al ajustar los valores experimentales de la susceptibilidad magnética para el compuesto (3b) a esta ecuación, se obtuvieron los siguientes valores: $J = -123.6 \text{ cm}^{-1}$, $g_{Cu} = 2.30$ y $g_{Ni} = 2.24$, y $R = 5 \cdot 10^{-4}$.

Es oportuno señalar que en vista de la existencia de dos tipos diferentes de moléculas en la estructura cristalina del compuesto (**3b**), se intentaron ajustar los valores experimentales de susceptibilidad magnética a la expresión $\chi_M = A\chi_A + B\chi_B$, en la que A y B representan las poblaciones relativas de los dos tipos de moléculas existentes en el cristal. No obstante, no se pudo obtener un buen ajuste, probablemente debido al elevado número de parámetros variables a considerar ($g_{Cu(A)}$, $g_{Cu(B)}$, $g_{Ni(A)}$, $g_{Ni(B)}$, $J(A)$ y $J(B)$).

Por tanto, con los datos que disponemos, no podemos estimar la contribución exacta de cada tipo estructural al magnetismo observado. Probablemente, esta contribución debe ser función de la diferente población de ambos tipos de moléculas, puesto que podemos considerar, en vista de la estructura, que la vía de la interacción de cambio entre ambos iones metálicos es similar en ambas moléculas. En efecto, la diferencia principal en la región del puente Cu-Ni entre los tipos estructurales A y B, radica en el sentido contrario de la conformación del grupo nitroso-oxima, esto es, Cu-O-N-Ni en la molécula A y Cu-N-O-Ni, en B, y aunque las distancias N-O son diferentes en una y otra, esto no debe generar diferencias importantes en la propagación de la interacción de cambio a través de una y otra.

Considerando, por tanto, el primer ajuste realizado, la variación de la susceptibilidad magnética en el rango de temperatura medida ha puesto de manifiesto la existencia de un fuerte acoplamiento antiferromagnético entre los iones Cu(II) y Ni(II) en el compuesto (**3b**), de forma que el estado doblete se encuentra estabilizado 185.4 cm^{-1} con respecto al estado cuartete. De acuerdo con los valores del momento magnético, a una temperatura cercana a 30 K, este estado cuartete se encontraría despoblado. En el caso del compuesto (**4b**), como se indicó anteriormente, el producto $\chi_M T$ a temperatura ambiente se corresponde, prácticamente, con un solo electrón desapareado, lo cual pone de manifiesto una fuerte interacción de canje entre los centros metálicos que hace que a temperatura ambiente, el único estado, prácticamente poblado, sea el fundamental doblete. La diferencia de temperatura a la que se produce el apareamiento de espín para estos dos compuesto indica la mayor fortaleza de la interacción de cambio en el compuesto (**4b**) con respecto a (**3b**).

La naturaleza de la interacción en estos dos complejos, así como la diferencia entre ellos, pueden ser interpretadas considerando los orbitales magnéticos de cada uno de los centros metálicos. Si consideramos la geometría de las esferas de coordinación de ambos iones Cu(II) y Ni(II) como piramidal de base cuadrada y octaédrica, respectivamente, en el

compuesto (**3b**), y piramidal de base cuadrada para ambos átomos metálicos en el complejo (**4b**), el parámetro de canje puede expresarse de la forma:

$$J = 1/2 (J_{dx^2-y^2/dz^2} + J_{dx^2-y^2/dx^2-y^2})$$

El orbital dx^2-y^2 (Cu) y el dz^2 (Ni) son ortogonales y por tanto J debe ser >0 . No obstante, la débil deslocalización del orbital dz^2 (Ni) hacia los átomos del puente y la naturaleza poliatómica de éste, hace que los valores de esta componente ferromagnética no sean muy elevados ³⁰.

El segundo término $J_{dx^2-y^2/dx^2-y^2}$ debe ser negativo y su valor dependerá, básicamente, de la naturaleza del ligando puente, pero generalmente es de mayor valor absoluto que la componente ferromagnética. Teniendo en cuenta la presencia de un grupo nitroso-oximato en la vía de la interacción de cambio para ambos compuestos, la contribución antiferromagnética $J_{dx^2-y^2/dx^2-y^2}$ debe ser grande, puesto que como se ha indicado en repetidas veces a lo largo de esta Memoria, los grupos nitroso-oximato transmiten extraordinariamente bien la interacción de canje.

La diferente magnitud de la interacción de canje entre ambos compuestos puede radicar en sus diferencias estructurales: en primer lugar, en la diferente naturaleza de los ligandos puente. Si bien en ambas, existe un grupo nitroso-oximato en la vía de la interacción, a diferencia del compuesto (**3b**), en el que el segundo grupo que hace de puente entre los iones Cu(II) y Ni(II) es de tipo ceto-enolato, en el complejo (**4b**) es un átomo de oxígeno de un grupo nitroso-oximato, el cual debe posibilitar un mayor solapamiento de los orbitales magnéticos de los dos centros metálicos y por tanto, un mayor valor de la contribución antiferromagnética $J_{dx^2-y^2/dx^2-y^2}$. En segundo lugar, un reciente estudio realizado sobre los compuestos heterobimetálicos CuNi, $[Cu(oxpn)NiN_3](ClO_4)_2$ y $[Cu(oxpn)NiN_4](ClO_4)_2$ ²⁸, donde N_3 y N_4 son los mismos ligandos macrocíclicos utilizados en la presente Memoria, ha puesto de manifiesto que para el complejo heterobimetálico en el que el átomo de Ni(II) es pentacoordinado, la interacción de canje es mayor en, aproximadamente, 20 cm^{-1} que aquel donde el átomo de Ni(II) presenta una geometría octaédrica distorsionada. No obstante, esta diferencia es relativamente pequeña en comparación con la que debe existir entre los compuestos (**3b**) y (**4b**), y por tanto, la diferencia en la magnitud de la interacción de cambio debe ser consecuencia de la diferente

naturaleza de los átomos que hacen de puente entre los iones Cu(II) y Ni(II) en ambos compuestos.

Los espectros de RPE sobre una muestra cristalina de los compuestos (**3b**) y (**4b**) a temperatura ambiente son del mismo tipo, aunque con intensidades muy diferentes, y consisten en una sólo señal ancha, centrada a $g= 2.20$ y $g= 2.23$, respectivamente. En la Figura 63 se muestra el espectros de RPE realizado a temperatura ambiente sobre una muestra cristalina del compuesto (**3b**).

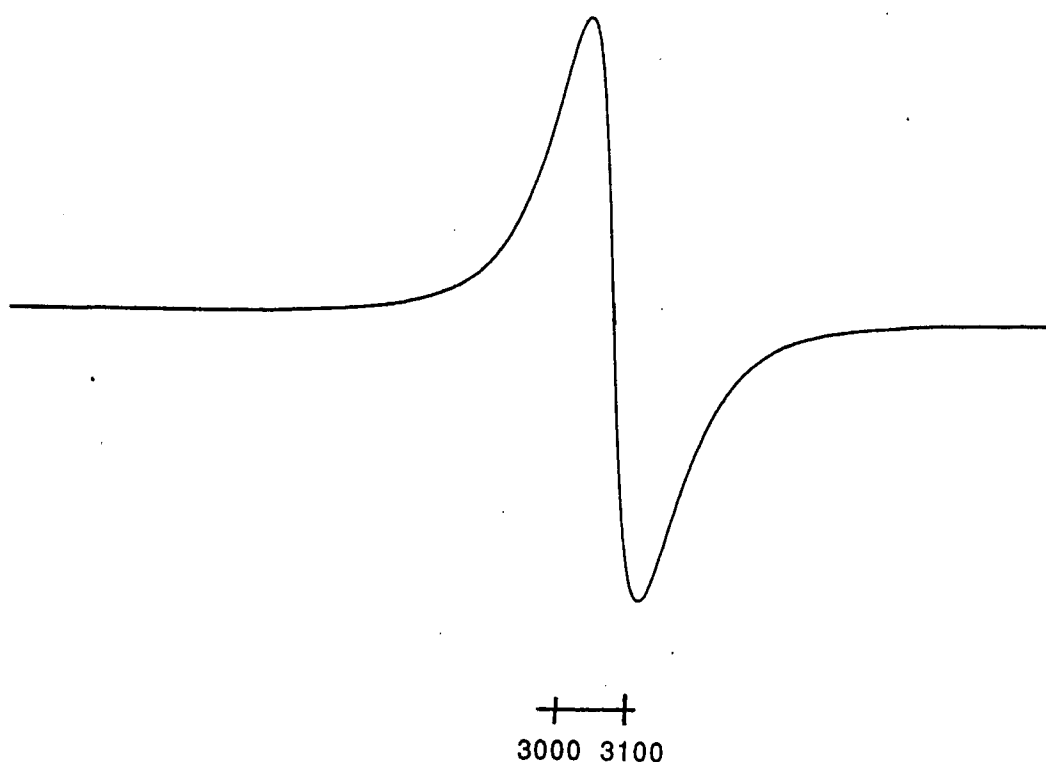


Figura 63. Espectro de RPE sobre una muestra cristalina del compuesto (**3b**) a 90 K.

La intensidad de la señal en el espectro del compuesto (**3b**) decrece drásticamente al aumentar la temperatura, de forma que a temperatura ambiente es observable sólo a amplificaciones muy elevadas. Esto podría ser debido a que el tiempo de relajación de las transiciones en el estado cuartete es demasiado corto y no se detecta señal. A temperaturas

más bajas a las que, de acuerdo con el magnetismo, el único estado poblado es el fundamental doblete, la señal aumenta en intensidad. Un comportamiento análogo ha sido observado en el compuesto $[\text{CuNi}(\text{fca})_2\text{en}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($J = -142 \text{ cm}^{-1}$) el cual no muestra señal en RPE por encima de 60 K ^{21,31}.

Por otra parte, el espectro de RPE a 90 K sobre una muestra cristalina del compuesto (4b) (fig. 64) es característico de un estado doblete con simetría axial con valores de $g_{\parallel} = 2.24$ y $g_{\perp} = 2.19$, observándose cuatro señales correspondientes a la estructura hiperfina con un espaciado de $A_{\parallel} = 40 \text{ G}$. Este valor de A_{\parallel} es del orden esperado si tenemos en cuenta la expresión $A_{1/2} = A_{\text{Cu}}/3$ ($I_{\text{Ni}} = 0$) y considerando que los valores habituales de A_{Cu} para este tipo de compuestos pueden ser alrededor de 120-150 G.

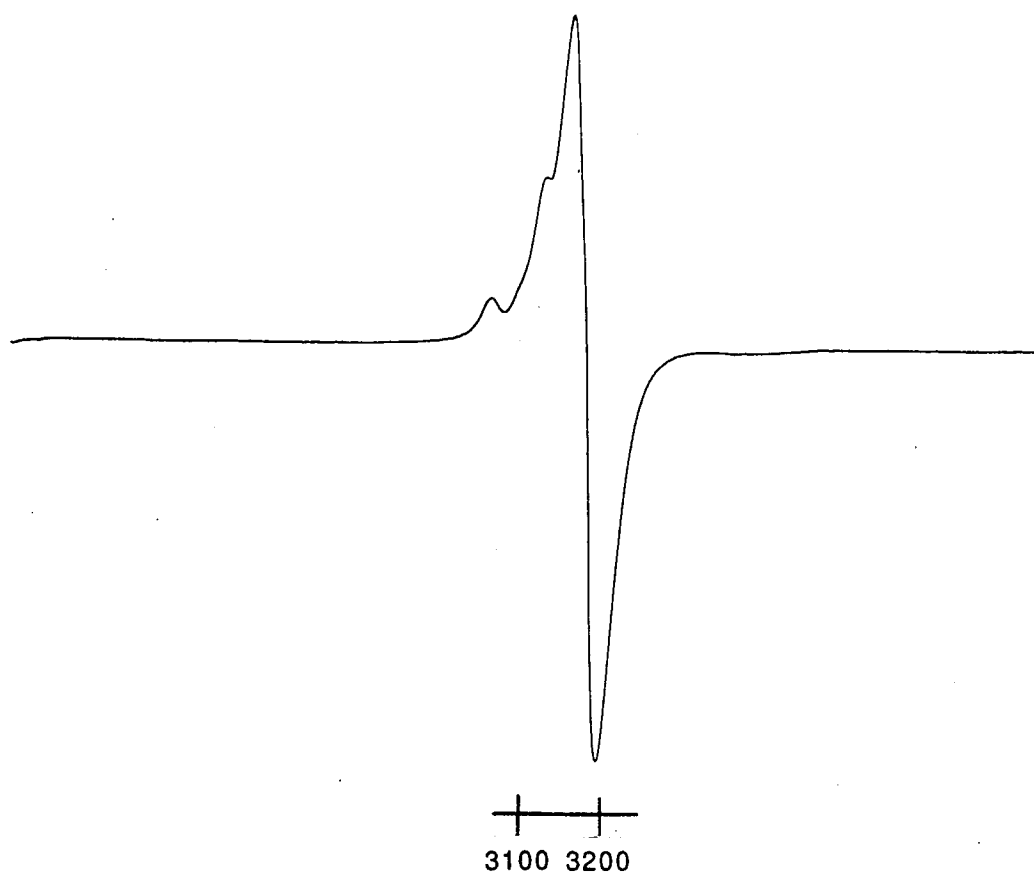


Figura 64. Espectro de RPE a 90 K sobre una muestra cristalina del compuesto (4b).

III.5 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})\{(\text{CuCl}_{1/2}\text{L}^3)(\text{CuCl}_{1/2}\text{HL}^3)\}](\text{ClO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**5b**): Un compuesto trinuclear triangular con puentes oximato y cloro.

Como se indicó anteriormente, el compuesto precursor $[\text{L}^3\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**1b**), puede obtenerse fácilmente por la reacción del ligando dideprotonado con una sal de Cu(II). Cuando la reacción se lleva a cabo con $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ en exceso y en etanol absoluto, se obtiene un compuesto microcristalino de color verde cuyo análisis elemental responde a la fórmula $[\text{L}^3_2\text{Cu}_3](\text{ClO}_4)_3$. Teniendo en cuenta el carácter dianiónico del ligando dideprotonado, el balance de carga en esta fórmula no parece evidente. Todos los intentos de recrystalizar este compuesto en disolventes acuosos fueron infructuosos puesto que en estas disoluciones el compuesto se transforma en $[\text{L}^3\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**1b**). De hecho, la reactividad de este compuesto $[\text{L}^3_2\text{Cu}_3](\text{ClO}_4)_3$ en H_2O es similar a la del complejo (**1b**). No obstante, en otras condiciones (cambiando de disolvente especialmente), parece que la reactividad de este compuesto es mayor que la correspondiente a (**1b**), tanto con sales como con complejos metálicos.

De la reacción con CuCl_2 en medio hidroalcohólico, se obtuvo un compuesto cristalino de color negro y cuyo análisis responden a la fórmula $[\text{L}^3_2\text{Cu}_3](\text{ClO}_4)_2(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})_6$ (**5b**). Cuando la reacción se realizó en las mismas condiciones y utilizando NaCl en lugar de CuCl_2 , se obtuvo el mismo compuesto (**5b**). Afortunadamente, se lograron aislar cristales adecuados para el estudio por difracción de R-X que pudiera arrojar información sobre la naturaleza de este compuesto y de su precursor $[\text{L}^3_2\text{Cu}_3](\text{ClO}_4)_3$.

La estructura cristalina de este compuesto consiste en cationes trinucleares $[\{(\text{L}^3)(\text{HL}^3)\text{Cu}_2(\text{Cl})\}\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, dos perchloratos no coordinados como contraniones y cinco moléculas de H_2O de cristalización. La unidad catiónica junto con la numeración de los átomos empleada aparecen en la Figura 65. Las distancias y ángulos de enlace se encuentran recogidos en las Tablas XXX y XXXI, respectivamente.

Teniendo en cuenta el balance de carga y la estructura de este compuesto, parece razonable considerar que uno de los dos ligandos se encuentra en su forma protonada. Un fenómeno similar debe existir en el compuesto precursor

$[L^3_2Cu_3](ClO_4)_3$, que, en principio, podría ser de la forma $[{(L^3)(HL^3)Cu_2}Cu]^{3+}$.

La estructura puede ser considerada como dos unidades $[L^3CuCl_{1/2}]$ y $[HL^3Cu(Cl)_{1/2}]$ enlazadas simultáneamente a un átomo de Cu(1) central a través de sus átomos de oxígeno de los grupos nitroso-oximato.

Tabla XXX. Distancias (Å) de enlace más importantes en **(5b)**.

Cu(1)-O(5)	1.969(8)	Cu(2)-N(5)	1.958(6)
Cu(1)-O(9)	2.168(2)	Cu(2)-N(2)	2.006(4)
N(5)-O(5)	1.283(5)	Cu(2)-Cl(1)	2.560(1)
N(5)-C(5)	1.344(5)	C(6)-N(6)	1.305(1)
C(5)-C(6)	1.472(1)	C(4)-O(4)	1.244(1)

Tabla XXXI. Angulos (°) de enlace más importantes en **(5b)**.

N(5)-Cu(2)-N(6)	81.30(2)	Cl-Cu(2)-N(6)	99.13(3)
N(5)-Cu(2)-N(5)	99.38(4)	Cl-Cu(2)-N(5)	89.74(8)
N(5)-Cu(2)-N(6)	171.11(3)	O(5)-Cu(1)-O(5)	170.9(1)
N(6)-Cu(2)-N(6)	96.67(5)	O(9)-Cu(1)-O(5)	94.6(2)

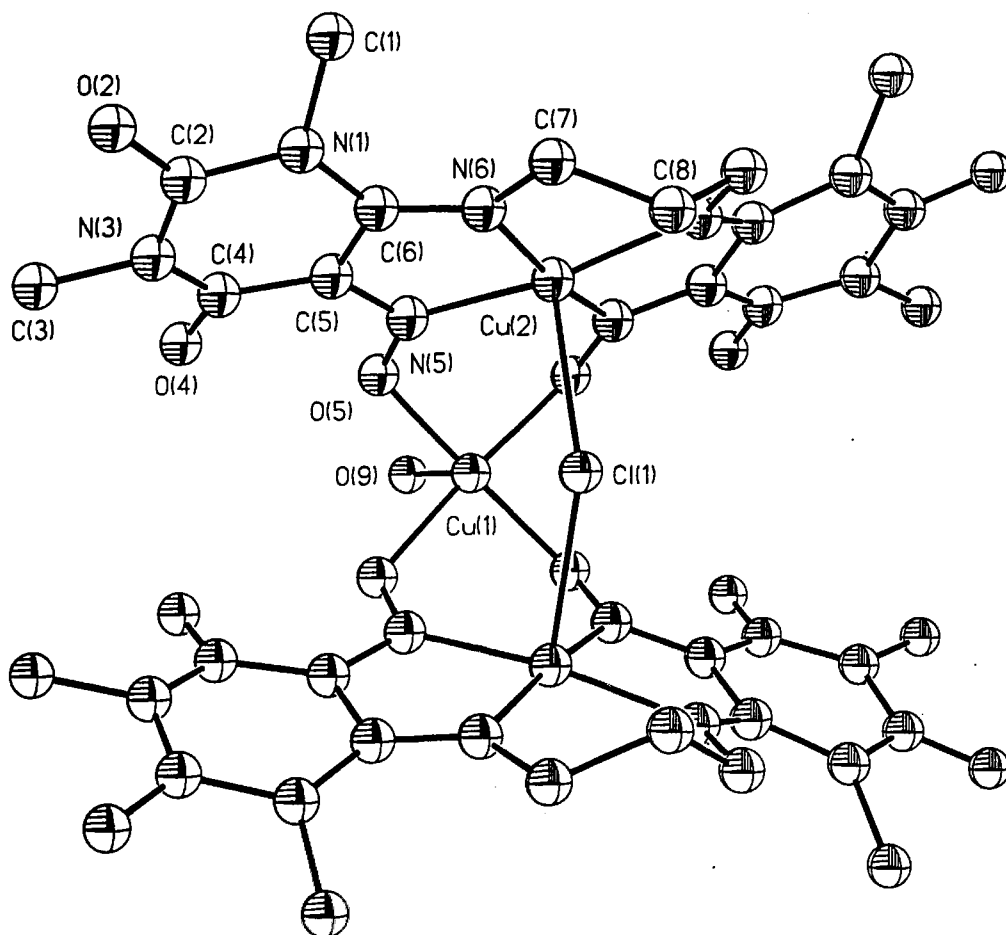


Figura 65. Vista en perspectiva del catión trinuclear $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})\{(\text{L}^3\text{CuCl}_{1/2})(\text{HL}^3\text{CuCl}_{1/2})\}]^{2+}$.

Los átomos Cu(2) ocupan el sitio de coordinación interno N_4 del ligando L^3 , con una distancia media a los átomos de nitrógeno N(5) de 1.97 Å. A una distancia más larga de 2.560 Å se encuentra, para ambos átomos Cu(2), un átomo de Cl(1) que hace de puente entre las dos unidades $[\text{L}^3\text{Cu}]$ y $[\text{HL}^3\text{Cu}]$. La distorsión del poliedro de coordinación del átomo Cu(2) se calculó mediante el método de Mutterties, obteniéndose una desviación PBC-BPT del 7.8 %. En esta geometría, prácticamente piramidal de base cuadrada, el plano basal, de acuerdo con las distancias de enlaces, estaría constituido por los cuatro átomos de nitrógeno, mientras que la posición apical estaría ocupada por el átomo de Cl(1).

El átomo Cu(1) central también presenta un entorno de coordinación (4+1), con cuatro distancias cortas de 1.96 Å a los átomos de oxígeno O(5) y una distancia más larga de 2.16 Å al átomo de oxígeno O(9) de una molécula de H₂O. Su geometría puede ser considerada como piramidal de base cuadrada perfecta.

La molécula, en su conjunto, presenta dos planos de simetría, uno que contiene a los tres átomos de Cu y un segundo plano que contiene los átomos Cl(1)-Cu(1)-O(9). Las distancias y ángulos, por tanto, para ambas unidades [L³Cu(Cl)_{1/2}] y [HL³Cu(Cl)_{1/2}] son equivalentes y a su vez similares a las encontradas en [L³Cu(H₂O)]·3(H₂O) (**1b**), sólo se observa un ligero aumento en la distancia N(5)-O(5) en el presente compuesto trinuclear, debido posiblemente a la coordinación de los átomos O(5) al átomo de Cu(1) central.

El catión [(L³)(HL³)Cu₂(Cl)]Cu(H₂O)]²⁺ no es plano, debido a que el átomo de Cl(1) hace de puente entre los metales terminales, plegando la estructura hasta alcanzar un ángulo Cu(2)-Cu(1)-Cu(2) de 89.40°. Por otra parte la distancia entre los átomos de Cu central y terminal es de 3.4479 Å y el ángulo Cu(2)-Cl-Cu(2) de 142.64°. Otra perspectiva de la unidad trinuclear catiónica, mostrando su plegamiento se recoge en la Figura 66.

Considerando únicamente los centros metálicos y los ligandos que hacen de puente entre ellos, la estructura puede esquematizarse como un triángulo isósceles, con dos distancias iguales entre el Cu central y los dos terminales y una segunda distancia entre los iones metálicos terminales. El número de compuestos trinucleares de Cu(II) descritos en bibliografía que presenten este tipo de estructura es muy reducido. Es oportuno mencionar tres compuestos, recientemente descritos y cuyas estructuras responden a un esquema similar al del compuesto (**5b**).

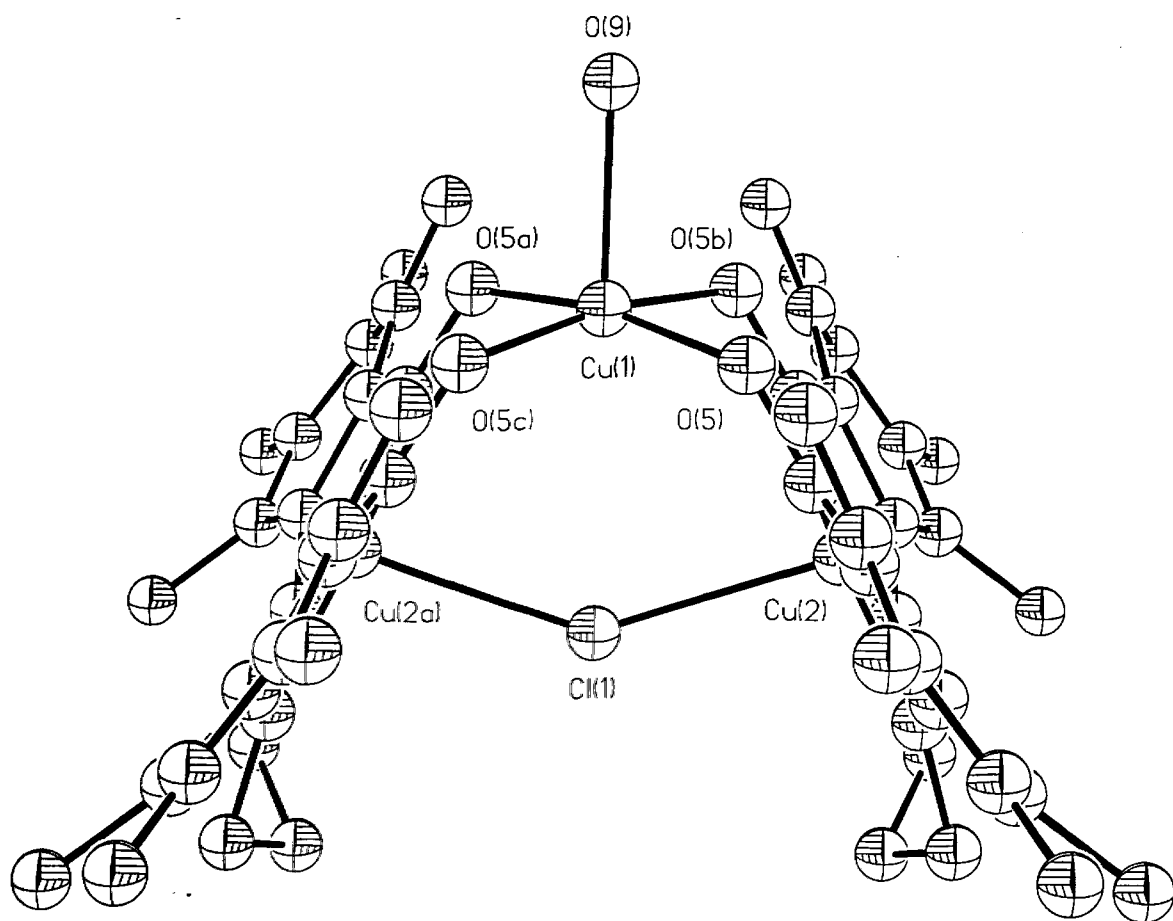


Figura 66. Vista en perspectiva del catión trinuclear (**5b**).

El primer compuesto de fórmula $[L_2Cu_2(dmg)_2CuBr]^{6-}$ (dmg es dimetilglioxima y L el macrociclo 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclono-nano) ha sido descrito por Chaudhuri y col. y consiste en un compuesto trinuclear de Cu(II) en el que una unidad $Cu(dmg)_2$ se enlaza a dos iones CuL a través de sus grupos oximatos en conformación cis. La geometría de los tres iones de Cu(II) puede considerarse, al igual que para el compuesto (**5b**), como piramidal de base cuadrada. En posición axial del átomo de Cu(II) central se encuentra un átomo de Br. No obstante, a diferencia de (**5b**), este átomo de Br no está enlazado a los iones metálicos terminales y la estructura puede ser considerada como isósceles por su deformación, aunque como tal, no existe un átomo puente entre los iones Cu(II) terminales.

El segundo compuesto, $[\text{Cu}(\text{CuL})_2](\text{ClO}_4)_2$ **11** (H_2L es 3,3'-trimetilendinitrilo)bis(2-butanonaoxima)), descrito por Kida y col. es del mismo tipo que el anterior, dos unidades $[\text{CuL}]$ se enlazan simultáneamente a un ion $\text{Cu}(\text{II})$ a través de sus dos grupos oximatos en conformación *cis*. La estructura, al igual que la del compuesto (**5b**), se encuentra plegada, debido probablemente a la existencia de un grupo perclorato que interacciona débilmente con los dos iones $\text{Cu}(\text{II})$ terminales. No obstante, la distancia Cu-O (del perclorato) en el compuesto $[\text{Cu}(\text{CuL})_2](\text{ClO}_4)_2$ es de 2.84 Å y puede considerarse como una interacción débil, a diferencia de la encontrada, en (**5b**), entre los átomos Cu-Cl (2.56 Å), que sí es realmente de enlace.

El tercer compuesto, $[\text{Cu}_3(2\text{-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4\text{CO}_2)_4\{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{O}\}_2(\text{H}_2\text{O})]$ **32**, el compuesto trinuclear de $\text{Cu}(\text{II})$ se origina por un doble puente, carboxilato y átomo de oxígeno entre los iones $\text{Cu}(\text{II})$ terminales y central. La estructura se encuentra plegada, probablemente, por la existencia de un átomo de oxígeno que hace de puente entre los iones $\text{Cu}(\text{II})$ terminales, con una distancia de Cu-O de 2.60 Å. No obstante, este mismo átomo de oxígeno se encuentra coordinado al átomo metálico central (Cu-O , 2.38 Å), lo que hace que entre los iones $\text{Cu}(\text{II})$ terminales y central exista realmente un triple enlace, carboxilato y dos átomos de oxígeno.

En vista de la naturaleza trinuclear de este compuesto y de sus originales características estructurales, se realizaron las medidas de susceptibilidad magnética en el rango de temperatura 298-77 K. El producto $\chi_{\text{M}}T$ permanece constante con valores de 0.5 $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ a 298 K y 0.48 $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ a 77 K. Este valor se corresponde al de un estado $S=1/2$, indicando que en este rango de temperatura, el único estado prácticamente poblado es el fundamental doblete como consecuencia de una fuerte interacción antiferromagnética entre los iones $\text{Cu}(\text{II})$ dentro de la unidad trinuclear. No obstante, el espectro de RPE sobre una muestra policristalina del compuesto a temperatura ambiente no es característico de un estado $S=1/2$ y consiste en una sola señal intensa y ancha, prácticamente isotrópica, centrada a $g=2.06$. No se observó ninguna señal en la región de transiciones $\Delta M=2$.

La naturaleza y magnitud de la interacción no resulta sorprendente si tenemos en cuenta la existencia de dos grupos nitroso-oximato haciendo de puente entre los iones de $\text{Cu}(\text{II})$ terminales y central, involucrando posiciones ecuatoriales, dónde de acuerdo con la geometría PBC de los respectivos poliedros de coordinación, la densidad electrónica del

electrón desapareado es más importante. Es oportuno señalar que como consecuencia de la coordinación del átomo de Cl a los átomos metálicos terminales, los planos de coordinación están lejos de la planaridad, siendo el ángulo Cu(2)-Cu(1)-Cu(2) de 89.40°. Esto pone de manifiesto, que la magnitud de la interacción a través de grupos N-O no depende prácticamente de parámetros estructurales ⁶.

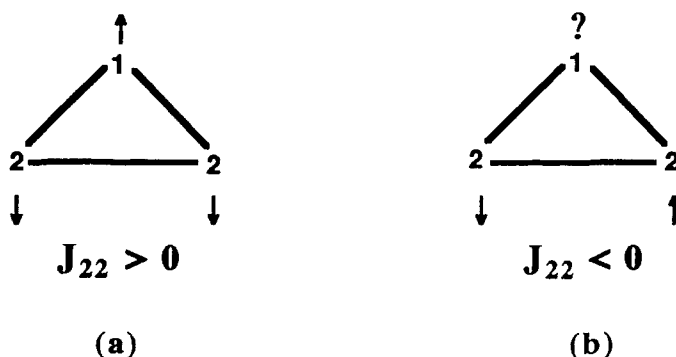
El comportamiento magnético global de este compuesto puede ser considerado análogo al observado para los complejos [L³CuCu(bipy)](ClO₄)₂·2H₂O (**2b**) y [L^{3'}CuNiN₃](ClO₄)₂·H₂O (**4b**), para los que los valores del momento magnético a temperatura ambiente son, prácticamente nulo, el primero y el correspondiente a un solo electrón desapareado, el segundo, como consecuencia de la existencia en ambos de una fuerte interacción antiferromagnética que provoca un apareamiento total de dos electrones a temperatura ambiente.

Desde el punto de vista del magnetismo, este compuesto (**5b**), puede ser considerado como un triángulo isósceles con dos valores diferentes del parámetro de canje entre los iones Cu(II) vecinos y terminales, J₁₂ y J₂₂, respectivamente.

La interacción de canje a través de átomos de Cl en puente en compuestos dinucleares de Cu(II) en los que sus planos de coordinación son coplanares depende, fundamentalmente, del ángulo Cu-Cl-Cu, de forma que, para valores de ángulos próximos a 90°, el comportamiento observado ha sido, generalmente, ferromagnético ³³, mientras que para valores de este ángulo lejanos a 90°, el comportamiento resulta antiferromagnético ³⁴. Si trasladamos este argumento al compuesto (**5b**), podríamos afirmar que J₂₂ < 0, puesto que el ángulo Cu(2)-Cl-Cu(1) es de 142.64°. No obstante, hay que tener en cuenta que en este compuesto, el átomo Cl involucra posiciones de coordinación axiales de ambos iones Cu(II), dónde, de acuerdo con la geometría PBC del poliedro de coordinación, la densidad electrónica desapareada no debe ser importante. De hecho, los parámetros estructurales que deben estar relacionados con la magnitud de la interacción de cambio entre los iones metálicos terminales en el presente complejo (**5b**) a través del átomo de Cl (fundamentalmente distancia Cu-Cl, ángulo Cu-Cl-Cu y geometrías de los poliedros de coordinación de los iones metálicos) son similares a las del compuesto [{Cu(DAPDH₂)Cl}]₂CuCl₄ (DAPDH₂ es 2,6-diacetilpiridina dioxima), en el que un tetraclorocuprato se enlaza a dos unidades [Cu(DAPDH₂)Cl] a través de dos átomos de

cloro ³⁵ y cuya variación del momento magnético con la temperatura puso de manifiesto la existencia de una interacción ferromagnética entre los átomos de Cu(II) ($J/k=3$).

Por otra parte, los valores del parámetro de canje calculado para aquellos compuestos polinucleares en los que átomos de Cl hacen de puente entre los iones metálicos y cuyo comportamiento es antiferromagnético están en un rango de 10-20 cm^{-1} , y por tanto, parece razonable considerar, que en el presente compuesto (**5b**), $J_{12} > J_{22}$. No obstante, si bien, la vía de interacción de canje que debe regir el comportamiento global magnético del presente compuesto es a través de los grupos nitroso-oximato, la presencia de un átomo de cloro haciendo de puente entre los dos iones Cu(II) terminales puede tener un papel fundamental en la localización del electrón desapareado sobre los centros metálicos. En este sentido, en función del signo de J_{22} , pueden darse dos situaciones diferentes (esquema) :



En el primer caso (a), $J_{22} > 0$ y los electrones se aparean de acuerdo con la naturaleza de la interacción, es decir acoplados de forma antiparalela entre ellos cuando se trata de centros metálicos adyacentes y paralela entre los terminales. En esta distribución, el electrón desapareado se encontraría en uno de los dos Cu(II) terminales e indiscernibles.

Si por el contrario, $J_{22} < 0$ (b), resulta imposible distribuir los tres electrones en los tres centros metálicos de forma antiparalela, es decir que los spines deberían estar, simultáneamente, de forma paralela y antiparalela, teniendo lugar un fenómeno que recientemente ha sido denominado como *frustración de espín* ³⁶.

III.6 Perspectiva en el estudio de la coordinación de ligandos derivados de nitrosouracilos.

Un objetivo importante del presente trabajo era mostrar las posibilidades de obtener especies heteropolinucleares utilizando el ligando H_2L^3 . El hecho de haber aislado los compuestos $[L^3Cu(ClO_4)NiN_4](ClO_4) \cdot H_2O$ (**3b**) y $[L^3CuNiN_3](ClO_4)_2 \cdot H_2O$ (**4b**) representa para nosotros un gran éxito, no sólo desde el punto de vista del interés que tiene este compuesto en sí, sino también porque es una prueba definitiva de la viabilidad de obtener especies heterobimetálicas a partir del precursor $[L^3Cu(H_2O)] \cdot 3H_2O$ (**1b**).

En la actualidad, nuestro interés se centra en explotar esta ruta de obtención de especies heterobimetálicas a partir del compuesto $[L^3Cu(H_2O)] \cdot 3H_2O$ (**1b**), especialmente aquéllas de naturaleza di- y trinuclear puesto que teniendo en cuenta el carácter potencialmente "bidentado" del compuesto de partida (**1b**) y la posición relativa *cis* de sus funciones complejantes, este compuesto está, fundamentalmente, adaptado para la obtención de especies di- y trinucleares, si el metal se coordina o no a un segundo ligando, respectivamente.

Asímismo, se está llevando a cabo en nuestro Grupo de Investigación un estudio paralelo de síntesis de especies heterodi- y trinucleares con este mismo ligando H_2L^3 , pero en las que el metal que ocupa el sitio interno N_4 no es un átomo de Cu(II). Cuando se ha utilizado Ni(II) como metal, se ha aislado un compuesto $[NiL^3(H_2O)]$, cuya estructura cristalina presenta grandes similitudes con la del compuesto análogo de Cu(II), (**1b**)³⁷ y cuya reactividad no parece ser diferente.

Estos resultados previos con el ligando H_2L^3 , presentados en esta Memoria, están dentro de un marco más general, que incluye una gran variedad de ligandos, obtenidos, al igual que el utilizado en el presente trabajo, a partir de anillos de pirimidinas y en los que uno de los grupos funcionales es un grupo nitroso-oxima. Las grandes posibilidades de síntesis orgánica a partir de este tipo de pirimidinas, permite obtener una gran variedad de ligandos, adaptados a diferentes fines. Como ya se indicó en el apartado I.3, un especial interés se está poniendo en la preparación de aquéllos que estén adaptados para la formación de cadenas infinitas heterobimetálicas (fig. 11, cap.I.3). Teniendo en cuenta la existencia de

grupos nitroso-oxima en la vía de la interacción de canje y de átomos susceptibles de poder extender las unidades polinucleares formadas a tres dimensiones, este tipo de ligandos presentan un enorme interés en relación con las posibilidades de obtención de imanes moleculares.

BIBLIOGRAFIA
CAPITULO III

- 1 Addison, W. A.; Nageswara, R.; Reedijk, J.; Verschoor, G. C. *J. C. S. Dalton Trans.* **1984**, 1349.
- 2 Calleri, M.; Ferraris, G.; Viterbo, D. *Acta Crystallograph.* **1966**, 20, 73.
- 3 Bertrand, J. A.; Smith, J. S.; Van Denver, D. G. *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 1484.
- 4 Endres, H.; Genc, N.; Nothe, D. *Acta Cryst.* **1983**, C39, 701.
- 5 Bleaney, B.; Bowers, K.D. *Proc. Royal. Soc. London. Ser. A.* **1952**, 214, 451.
- 6 Chaudhuri, P.; Winter, M.; Della Vedova, B. P. C.; Bill, E.; Trautwein, A.; Gehring, S.; Fleischhauer, P.; Nuber, B.; Weiss, J. *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 2148.
- 7 Chackravorty, A. *Coord. Chem. Rev.*; **1974**, 13, 1.
- 8 Bertrand, J. A.; Smith, J. H.; Eller, G.; *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 1649.
- 9 Butcher, R. T.; O'connor, C. J.; Sinn, E. *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 1913.
- 10 Bertrand, J. A.; Smith, J. H.; Van Der Veer, D. G. *Inorg. Chem.*, **1977**, 16, 1477.
- 11 Luneau, D.; Oshio, H.; Okawa, H.; Kida, S. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 2283.
- 12 Luneau, D.; Oshio, H.; Okawa, H.; Koikawa, M.; Kida, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, 63, 2212.
- 13 Luneau, D.; Oshio, H.; Okawa, H.; Kida, S. *Chem. Lett.* **1989**, 443.
- 14 Okawa, H.; Koikawa, M.; Kida, S.; Luneau, D.; Oshio, H. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 469.
- 15 Curtis, N. F.; Swann, D. A.; Waters, T. N. *J. C. S. Dalton Trans.* **1973**, 1963.

-
- 16 Martin, J. W.L.; Jonhston, J. H.; Curtis, N. F. *J. C. S. Dalton Trans.* **1978**, 1968.
 - 17 Okamoto, Y.; Ogura, K; Kurasawa, Y.; Kinoshita, T. *Heterocycles*, **1984**, 22, 1231.
 - 18 Kahn, O. *Struct. Bonding* (Berlin). **1987**, 68, 89.
 - 19 Nakatani, K.; Carriat, J. Y.; Journaux, Y.; Kahn, O.; Lloret, F; renard, J. P.; Pei, Y.; Sletten, J.; Verdaguer, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 5739.
 - 20 Yournaux, Y.; Kahn, O.; Morgenstern-Baderau, I.; Galy, J.; Jaud, J.; Bencini, A.; Gatteschi, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6305.
 - 21 Morgenstern-Baderau, I.; Renat, M.; Kahn, O.; Jaud, J.; Galy, J. *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 3050.
 - 22 Journaux, Y.; Sletten, J.; Kahn, O. *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 439.
 - 23 Banci, L.; Bencini, A.; Dei, A.; Gatteschi, D. *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 1399.
 - 24 Lambert, S. L.; Spiro, C. L.; Gagné, R. R.; Hendrickson, D. N. *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 68.
 - 25 Zhang, Z.; Liao, D.; Jiang, Z.; Hao, S.; Yao, X.; Wang, H.; Wang, G. *Inorganic Chimica Acta*, **1990**, 173, 201.
 - 26 Graziani, R.; Vidali, M.; Rizzardi, G.; Cassellato, H.; Vigato, P. A., *Inorganic Chimica Acta*, **1979**, 36, 145.
 - 27 Ribas, J.; García, A.; Monfort, M. *Polyhedron*, **1991**, 10, 103.
 - 28 Escuer, A.; Vicente, R.; Ribas, J.; Costa, R.; Solans, X. *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 2627.

-
- 29 Bencini, A.; Gatteschi, D. *EPR of Exchange Coupled Systems*. Springer-Verlag Berlin, 1990.
- 30 Kahn, O.; Galy, J.; Yournaux, Y.; Jaud, J.; Morgenstern-Badarau, I.; *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 2165.
- 31 Desjardins, S.; Morgenstern-Badarau, I.; Kahn, O. *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 3833.
- 32 Gehring, S.; Fleischhaner, P.; Paulus, H.; Haase, W. *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 54.
- 33 Willet, R. D.; Landee, C. P. *J. Appl. Phys.* **1981**, 52, 2004.
- 34 Livermore, J. C.; Willet, R. D.; Gaura, R. M.; Landee, C. P. *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 1403.
- 35 Vasilevsky, I. V.; Stenkamp, R. E.; Lingafelter, E. C.; Schomaker, V.; Willet, R. D.; Rose, N. J. *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2619.
- 36 McCuster, J. K.; Chistmas, C. A.; Huguen, P. M.; Chadha, R. K.; Harvey, d. F.; Hendrickson, D. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 6114.
- 37 Romerosa, A.; Colacio, E.; M.; Taylor, J. *Artículo en preparación*.

IV PARTE EXPERIMENTAL

IV.1 Materiales y métodos.

IV.2 Síntesis de los ligandos.

IV.3 Síntesis de los complejos.

IV.4 Datos cristalográficos.

IV.5 Coordenadas cristalográficas.

STANLEY
MILNER

Introduction	1
Chapter I	10
Chapter II	20
Chapter III	30
Chapter IV	40
Chapter V	50
Chapter VI	60
Chapter VII	70
Chapter VIII	80
Chapter IX	90
Chapter X	100

IV.1 Materiales y métodos.

Los reactivos utilizados para la síntesis de los ligandos y complejos, así como los necesarios para su caracterización, fueron adquiridos a la casa Aldrich-Chemie, a excepción del 6-cloro-1,3-dimetiluracilo, que lo fue a la casa Sigma.

Se ha utilizado el material habitual en este tipo de trabajo, disponible en los Laboratorios del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada y en el Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, en Toulouse (Francia).

Las determinaciones cuantitativas del contenido en carbono, hidrógeno y nitrógeno se realizaron en un equipo "Perkin-Elmer" mod. 204 C, en los Servicios Técnicos de la Universidad de Granada y en el Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, de Toulouse (Francia).

Los espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C han sido registrados en un espectrómetro Bruker modelo AM-300 en los Servicios Técnicos de la Universidad de Granada y en un equipo Bruker WM 250 en el Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, de Toulouse (Francia).

Los espectros de absorción en la zona infrarroja se han realizado en un equipo "Perkin-Elmer" mod. 983 G, en el Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada y en un equipo Perkin Elmer, modelo FT 1725X, en el Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, en Toulouse (Francia). Se utilizó KBr como medio dispersante para registrarlos en la región $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.

Las determinaciones cuantitativas del contenido en Cu de los complejos y el tratamiento termogravimétrico del compuesto $[\text{CuL}^1(\text{Hpz})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$ (**4a**) se llevó a cabo en un equipo Mettler TA-3000, provisto de una termobalanza Mettler-TG-50, del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada.

Los espectros de resonancia de espín electrónico de las muestras sólidas y en disolución se realizaron en un equipo Bruker mod. ER-200, operando en la banda X entre

9.4 y 9.5 GHz, perteneciente al Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, en Toulouse (Francia)¹.

Las medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura, a excepción de la correspondiente a los compuestos (**3b**) y (**5b**), se han realizado en un equipo Faraday "Brucker Magnet" mod. B-E 15, utilizándose como patrón de calibrado $\text{HgCo}(\text{SCN})_4$ y en un Magnetómetro Squid-Based "Quantum Design" modelo MPMS, ambos en el Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, en Toulouse (Francia)¹.

Las medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura para el compuesto (**3b**) y (**5b**) se realizaron en un aparato Manics DSM8, equipado con un criostato Oxford y con un electroimán DRUSCH EAF 16 UE en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Barcelona².

Todos los datos fueron corregidos por el diamagnetismo del ligando, estimado mediante las constantes de Pascal¹.

Los cálculos de Orbitales Moleculares³ de tipo semiempírico realizados para los ligandos H_2L^1 y HL^2 en sus formas dianiónica y monoaniónica, respectivamente, con el hamiltoniano PM3, se llevaron a cabo usando el programa MOPAC 5² con la ayuda del programa SYBYL 4.3³. Las geometrías de equilibrio para todos los compuestos fueron totalmente optimizadas con el algoritmo POWELL⁴ en coordenadas cartesianas, empleando la opción PRECISE del MOPAC 5. Se consideraron para cada ligandos las cuatro conformaciones citadas en el texto, cap. II.I. Los equipos utilizados para estos cálculos fueron, la estación de trabajo Silicon Graphics IRIS 4D/420GTXb bajo sistema operativo UNIX 4.0.5 y VAX 6520 bajo VMS. El mapa de densidad de carga se obtuvo mediante un análisis de Mulliken⁵.

¹ Agradezco al Dr. Alain Mari, Ingeniero del CNRS en el LCC de Toulouse (Francia) por haberme enseñado a manejar el aparato de RPE, así como su disponibilidad para realizar las medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura.

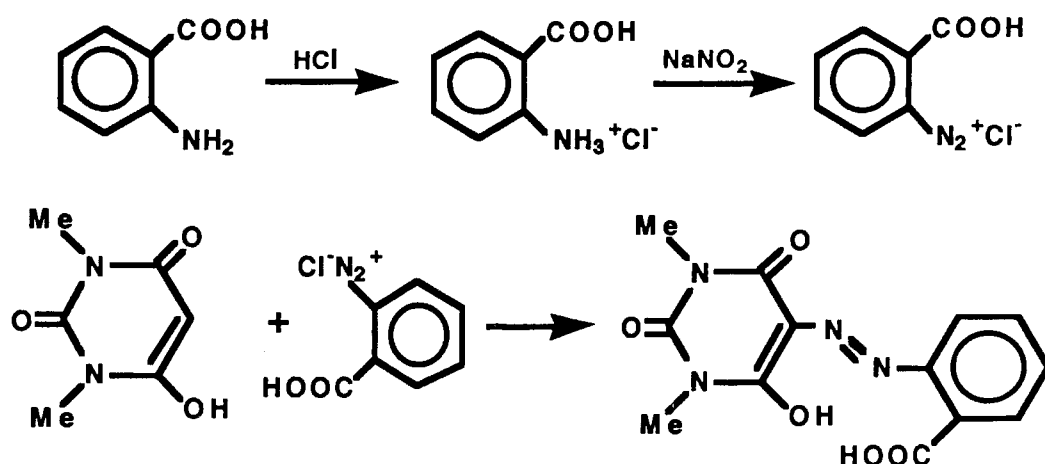
² Agradecemos al Dr. Albert Escuer, Profesor Titular del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Barcelona, por la realización de las medidas magnéticas de estos dos compuestos.

³ Agradecemos a los profesores J. Molina y J.A. Dobado del grupo de Modelización Molecular del Departamento de Química Orgánica de la Universidad de Granada por la realización de dichos cálculos y el interés puesto en su interpretación.

IV.2 Síntesis de los ligandos.

IV.2.1 Síntesis del ácido 1,3-dimetil-5-(ortocarboxi)fenilazo barbitúrico, H_2L^1 .

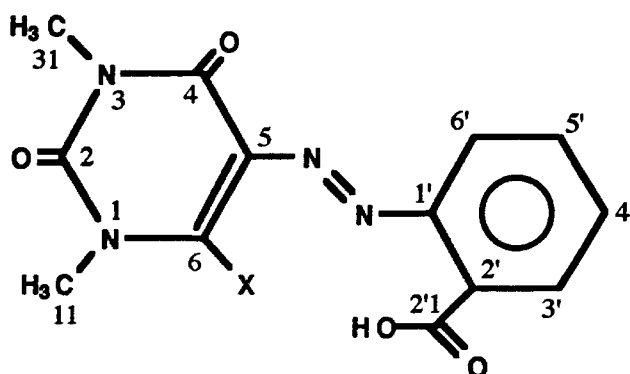
La síntesis de este ligando se realizó siguiendo el método descrito en bibliografía ⁶ que se indica en el siguiente esquema.



Una disolución de ácido 2-aminobenzoico (0.1 mol, 13.70 g) en ácido clorhídrico (12 ml de HCl 1N y 34 ml de agua) se enfrió a una temperatura aproximada de 5°C, añadiéndole a continuación NaNO₂ (0.1 mol, 7.00 g) disueltos en 20 ml de H₂O. La sal de diazonio se hizo reaccionar con otra de ácido barbitúrico (0.1 mol, 15.61 g en 100 ml de una disolución de NaOH al 10%). Sobre la disolución resultante se añadió 50 ml de ácido acético al 50% y como resultado de la neutralización, precipitó un polvo de color amarillo, el cual fue filtrado y recristalizado en una mezcla dioxano/H₂O al 75% en volumen.

IR (KBr, cm⁻¹): 1721 {ν[C(2)=O]}, 1670 {ν[C(6)=O]}, 1645 {ν[C(4)=O]}, 1590 {ν(N=N)}.

RMN (¹H, DMSO-d₆): δ 3.21 [s, 3H, N(1)-CH₃], δ 3.19 [s, 3H, N(3)-CH₃], δ 7.97 [d, 1H, H₃], δ 7.82 [d, 1H, H₆], δ 7.45 [t, 1H, H₄], δ 7.16 [m, 1H, H₅], δ 16.90 [s, 1H, -COOH]. La numeración empleada en dichas asignaciones se muestra en el siguiente esquema.



Debido a la baja solubilidad de este ligando en todos los disolventes ensayados (H_2O , DMSO, acetona, etc), no se pudo obtener un espectro de RMN (^{13}C) de buena calidad que pudiera permitir una atribución correcta de las señales.

IV.2.2 Síntesis del 6-metilamino-1,3-dimetil-5-(ortocarboxi)fenilazouracilo, HL².

La síntesis de este ligando se realizó siguiendo un método análogo al anterior, haciendo reaccionar, en este caso, la sal de diazonio del ácido 2-aminobenzoico sobre el 6-aminometil-1,3-dimetiluracilo, el cual fue sintetizado por reacción del 6-cloro-1,3-dimetiluracilo con metilamina, en estequiometría 1:2 en agua (rendimiento: 85%). El ligando HL² se recrystalizó en una mezcla dioxano/ H_2O al 80 % en volumen.

Los datos de espectroscopía IR y RMN (^1H y ^{13}C) son los siguientes:

IR (KBr, cm^{-1}): 1721 $\{\nu[\text{C}(2)=\text{O}]\}$, 1666 $\{\nu[\text{C}(6)=\text{O}]\}$, 1592 $\{\nu(\text{N}=\text{N})\}$.

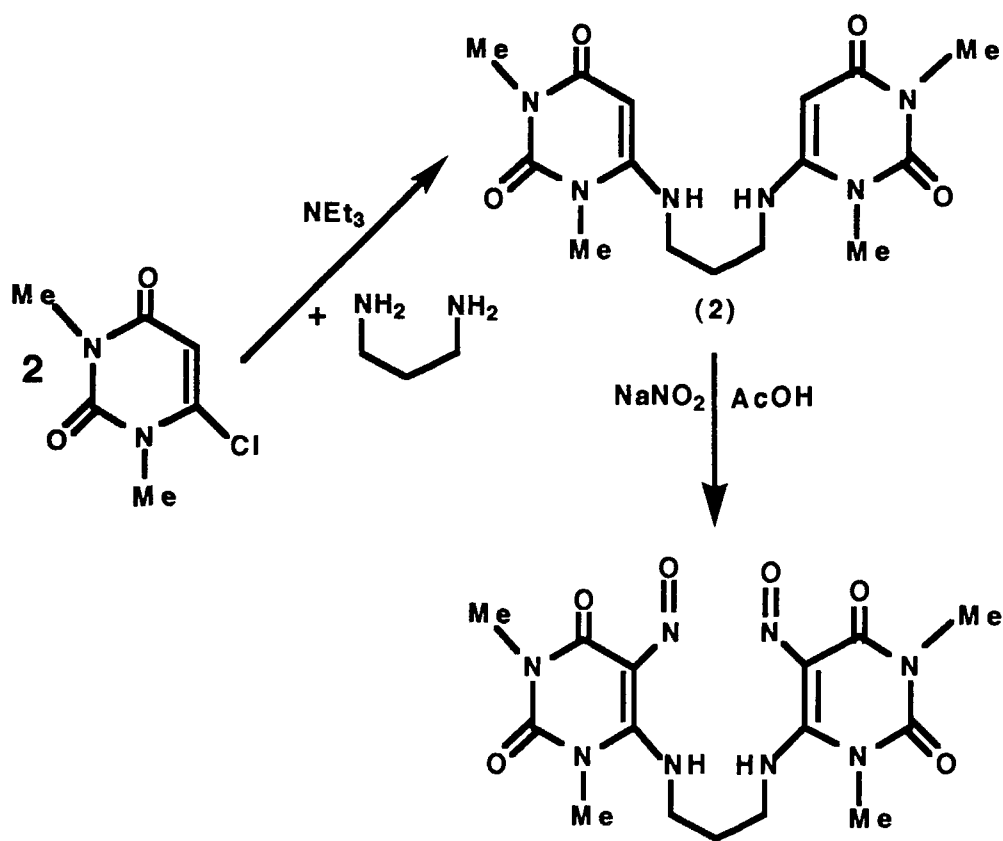
RMN (^1H , DMSO- d_6): δ 3.48 [s, 3H, N(1)- CH_3], δ 3.45 [s, 3H, N(3)- CH_3], δ 3.20 [s, 3H, N(6)- CH_3], δ 8.09 [d, 1H, H_3], δ 7.87 [m, 1H, H_5], δ 7.78 [m, 1H, H_6], δ 7.45 [t, 1H, H_4], δ 15.90 [s, 1H, $-\text{COOH}$].

RMN (^{13}C , DMSO- d_6): δ 27.86 (C_{11}), δ 154.15 (C_2), δ 31.71 (C_{31}), δ 157.7 (C_4), δ 116.31 (C_5), δ 148.11 (C_6), δ 141.92 (C_1), δ 118.21 (C_2), δ 126.23 (C_3), δ 131.55 (C_4), δ 134.75 (C_5), δ 116.61 (C_6), δ 167.43 ($\text{C}_{2'1}$), δ 36.35 (C_{61}).

Las asignaciones de las bandas de IR y señales en RMN (^1H y ^{13}C) para los ligandos H_2L^1 y HL^2 se hicieron con la ayuda de otros ligandos similares preparados y utilizados previamente en nuestro Grupo ⁷.

IV.2.3 Síntesis del α,ω -bis(1,3-dimetil-5-nitrosouracil-6-il amino)propano, H_2L^3 .

La síntesis de este ligando fue realizada según se describe en bibliografía ⁸ como se indica en el siguiente esquema.



A una suspensión de 6-cloro-1,3-dimetiluracilo (0.057 mol, 10 g) en 100 ml de etanol absoluto se le añadió 1,3-diaminopropano (0.03 moles, 2.22 g) y 5 ml de trietilamina. La mezcla resultante se calentó a reflujo durante 4 h., produciéndose un precipitado blanco (2), α,ω -bis(1,3-dimetiluracil-4-ilamino)propano, que tras dejarse enfriar se filtró y se lavó con etanol absoluto y éter etílico.

A continuación, a una suspensión de (2) (0.01 mol, 3.46 g) en 100 ml de H₂O se añadió NaNO₂ (0.05 mol, 3.5 g), después de agitar unos minutos, se adicionaron gota a gota 20 ml de ácido acético glacial. La mezcla resultante se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 4 h., observándose en el transcurso de este tiempo la formación de un polvo rosado, el cual fue filtrado y lavado sucesivamente con etanol y éter etílico, dejándose secar finalmente al aire.

IR (KBr, cm⁻¹): 3550 {ν(OH), C-OH}, 3424 {ν(OH), N-OH}, 3335 {ν(NH)}, 3300 {ν(NH)}, 1732 {ν[C(2)=O]}, 1687 {ν[C(6)=O]}.

RMN (¹H, DMSO-d₆): δ 3.36 [s, 6H, N-CH₃], δ 3.22 [s, 6H, N-CH₃], δ 15.69 [s, 1H, N-OH] ó [s, 1H, C-OH].

En la Tabla XXXII se recogen los análisis elementales de estos tres ligandos.

Tabla XXXII. Análisis elemental y datos generales para los tres ligandos.

Ligando	H ₂ L ¹	HL ²	H ₂ L ³
fórm. molec.	C ₁₃ H ₁₂ N ₄ O ₅	C ₁₄ H ₁₅ N ₅ O ₄	C ₁₅ H ₂₀ N ₈ O ₆
masa molec.	304	317	408
aspecto	polvo amarillo	polvo amarillo	polvo rosa
rendimiento	90%	85%	45%
% C	51.3 (51.3) ^a	53.0 (52.9)	44.1 (44.0)
% H	4.0 (4.0)	4.7 (4.8)	4.9 (5.1)
% N	18.4 (18.5)	22.1 (22.0)	27.5 (27.4)

^aEntre paréntesis valores experimentales.

IV.3 Síntesis de los complejos.

IV.3.1 [CuL¹(H₂O)] (**1a**).

Sobre una suspensión del ligando H₂L¹ (1.00 g, 3.3 mmol) en 100 ml de una mezcla MeOH/H₂O (10:1) se añadió la cantidad estequiométrica de Cu(NO₃)₂·3H₂O (0.80 g). Después de 10 minutos de agitación a temperatura ambiente se obtuvo una disolución homogénea de color negro. Por evaporación lenta de esta disolución acuosa se obtuvieron cristales negros, los cuales se filtraron y lavaron con MeOH absoluto y éter etílico, dejándose secar al aire. Rendimiento, 81%.

Análisis calculado para C₁₃H₁₂N₄O₆Cu: C, 40.7; H, 3.1; N, 14.6; Cu, 16.6

Experimentales C, 40.3; H, 3.2; N, 14.9; Cu, 16.5.

IR (KBr, cm⁻¹): 3520 y 3480, ν(O-H); 1710 ν(C(2)=O); 1630, ν(C(6)=O); 1620, ν_{as}(COO); 1380, ν_s(COO); 1391, ν(N=N).

IV.3.2 [CuL¹(py)]·3H₂O (**2a**).

Este compuesto puede prepararse siguiendo dos métodos diferentes:

i) Se adicionaron 20 ml de piridina a una disolución de [CuL(H₂O)] (**1a**) (2.6 mmol, 1.00 g) en 50 ml de etanol (96 %). Después de 20 minutos de agitación a temperatura ambiente, la disolución resultante de color verde-oscuro se dejó reposar a temperatura ambiente. Mediante evaporación lenta, después de 24 h., se obtuvieron cristales de color verde-oscuro que se filtraron y lavaron sucesivamente con etanol y éter etílico, dejándose secar al aire. Rendimiento, 71%.

ii) A una disolución de H₂L¹ (1 mmol, 0.304 g) en etanol/piridina (50 ml, 1:1) se le añadió Cu(NO₃)₂·3H₂O (1 mmol, 0.242 g). La disolución de color verde resultante se agitó durante unos minutos. Por lenta evaporación se obtuvieron cristales verdes en forma de agujas, que se filtraron y lavaron con etanol y éter etílico, dejándose secar al aire. Rendimiento, 73%.

Análisis calculado para $C_{18}H_{21}N_5O_8$ Cu: C, 43.3; H, 4.2; N, 14.0; Cu, 12.7.

Experimental: C, 43.4; H, 3.8; N, 14.4; Cu, 12.6.

IR (KBr, cm^{-1}): 1705 $\nu(C(2)=O)$; 1635, $\nu(C(6)=O)$; 1620, $\nu_{as}(COO)$; 1390, $\nu_s(COO)$; 1380, $\nu(N=N)$.

IV.3.3 $[CuL^1(py)_2]$ (**3a**).

Este compuesto puede ser sintetizado de acuerdo con dos procedimientos:

i) Se añadió $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (1 mmol, 0.242 g) a una disolución de H_2L^1 (1 mmol, 0.304 g) en piridina (25 ml). Después de agitarse unos minutos a temperatura ambiente, la disolución homogénea de color verde oscuro se dejó evaporar lentamente. Después de dos semanas, se filtraron cristales negros en forma de paralelepípedos, que se lavaron con etanol y éter etílico, secándose finalmente al aire. Rendimiento, 65 %.

ii) Este complejo se obtiene también al disolver 1g. de $[CuL(H_2O)]$ (**1a**) en 20 ml de piridina. La disolución resultante de color verde oscuro se dejó evaporar lentamente. Después de una semana se filtraron cristales negros. Rendimiento, 68 %.

Análisis calculado para $C_{23}H_{20}N_6O_5Cu$: C, 52.7; H, 3.8; N, 16.0; Cu, 12.1.

Experimental: C, 52.7; H, 3.9; N, 15.8; Cu, 12.0.

IR (KBr, cm^{-1}): 1710 $\nu(C(2)=O)$; 1659, $\nu(C(6)=O)$; 1620, $\nu_{as}(COO)$; 1395, $\nu_s(COO)$; 1380, $\nu(N=N)$.

IV.3.4 $[CuL^1(Hpz)(H_2O)] \cdot H_2O$ (**4a**).

Sobre una disolución de $[CuL(H_2O)]$ (**1a**) (2.4 mmol, 0.9 g) en 50 ml de una mezcla MeOH/ H_2O (2:1) se adicionó pirazol (4.4 mmol, 0.3 g) disuelto en 50 ml de MeOH/ H_2O (2:1). Después de 20 minutos. de agitación a temperatura ambiente se obtuvo una disolución homogénea de color verde. Por evaporación lenta de esta disolución se obtuvieron, después de 24 h, agujas verdes, las cuales se separaron por filtración y se lavaron con metanol absoluto y éter etílico. Rendimiento, 73%.

Análisis calculado para $C_{16}H_{18}N_6O_7Cu$: C, 40.9; H, 3.8; N, 17.9; Cu, 13.5.

Experimental: C, 40.8; H, 4.0; N, 17.5; Cu, 13.4.

IR (KBr, cm^{-1}): 3543, $\nu(O-H)$; 3434 (banda ancha de intensidad media) $\nu(O-H)$ y $\nu(N-H)$; 1705 $\nu(C(2)=O)$; 1640, $\nu(C(6)=O)$; 1572, $\nu_{as}(COO)$; 1400, $\nu(N=N)$; 1379, $\nu_s(COO)$.

IV.3.5 $[CuL^1(Hpz)]_2$ (**5a**).

Este compuesto fue obtenido por calentamiento en la termobalanza de $[CuL^1(Hpz)(H_2O)] \cdot H_2O$ (**4a**) a $110^\circ C$ y recristalización en acetona seca. Después de 12 h se obtuvieron cristales negros, los cuales se filtraron y lavaron con etanol, dejándose finalmente secar al aire. Rendimiento, 79%.

Este compuesto (**5a**) se obtiene igualmente por disolución de (**4a**) en DMSO.

Análisis calculado para $C_{32}H_{28}N_{12}O_{10}Cu_2$: C, 44.3; H, 3.2; N, 19.4; Cu, 14.6.

Experimentales C, 44.4; H, 3.2; N, 19.2; Cu, 14.7.

IR (KBr, cm^{-1}): 3448 y 3359, $\nu(N-H)$; 1709 $\nu(C(2)=O)$; 1660, $\nu(C(6)=O)$; 1551, $\nu_{as}(COO)$; 1374, $\nu(N=N)$; 1360, $\nu_s(COO)$.

IV.3.6 $[CuL^1(Him)]_2$ (**6a**).

Se mezcló una disolución de $[CuL(H_2O)]$ (**1a**) (2.4 mmol, 0.9 g) y otra de imidazol (4.4 mmol, 0.3 g) en MeOH/ H_2O (4:1). Después de 30 minutos de agitación a temperatura ambiente, la disolución resultante se dejó evaporar lentamente, precipitando, después de 4 horas, cristales de color verde oscuro, los cuales se filtraron y lavaron con MeOH y éter etílico, dejándose secar al aire. Rendimiento, 69%.

Análisis calculado para $C_{32}H_{28}N_{12}O_{10}Cu_2$: C, 44.3; H, 3.2; N, 19.4, Cu, 14.6.

Experimental: C, 44.3; H, 3.5; N, 19.3; Cu, 14.4.

IR (KBr, cm^{-1}): 3054-2842 (grupo de bandas de pequeña intensidad), $\nu(N-H)$ y

$\nu(\text{C-H})$; 1708 $\nu(\text{C(2)=O})$; 1569, 1653, $\nu(\text{C(6)=O})$; $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$; 1379, $\nu(\text{N=N})$; 1363, $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$.

IV.3.7 $[\text{CuL}^1(\text{Him})_2]$ (**7a**).

Este compuesto puede ser preparado siguiendo dos procedimientos diferentes:

i) Se añadió $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})]$ (**1a**) (2.4 mmol, 0.9 g) sobre imidazol fundido (15 mmol, 1g) (pf: 89-91°C). A continuación se agregaron 50 ml de una mezcla MeOH/H₂O (4:1) a una temperatura de 70 °C, y la disolución resultante se mantuvo en agitación durante 2h. a 60 °C. Una vez enfriada la disolución, se dejó en reposo y después de dos días se obtuvieron, por evaporación lenta, cristales verdes en forma de rombos, que se separaron por filtración y se lavaron con etanol y éter etílico, dejándose secar al aire. Rendimiento, 75%.

ii) Este compuestos puede ser también preparado por la reacción del compuesto (**6a**) con imidazol en exceso en medio hidrometanólico.

Análisis calculado para C₁₉H₁₈N₈O₅ Cu: C, 45.5; H, 3.6; N, 22.3; Cu, 12.7.

Experimental: C, 45.3; H, 3.7; N, 22.2; Cu, 12.7.

IR (KBr, cm⁻¹): 3244, $\nu(\text{N-H})$; 1709 $\nu(\text{C(2)=O})$; 1631, $\nu(\text{C(6)=O})$; 1583, $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$; 1392, $\nu(\text{N=N})$; 1367, $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$.

IV.3.8 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\{\text{Cu}(\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)\}_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**8a**).

A una disolución del ligando HL² (3.2 mmol, 1.00 g) en 100 ml de una mezcla MeOH/H₂O (4:1) se añadió Cu(ClO₄)₂·5H₂O (6 mmol, 2.2 g). Después de 20 minutos. de agitación a temperatura ambiente se obtuvo una disolución de color negro. El volumen de la disolución se redujo a 10 ml, coprecipitando un polvo microcristalino y parte del ligando sin reaccionar, que se separaron de la disolución por filtración. La mezcla fue separada por recrystalización en MeOH/H₂O (10:1). Después de 24 h. se obtuvieron cristales negros, que se filtraron y lavaron con MeOH absoluto y éter etílico, secándose al aire. Rendimiento, 60%.

Análisis calculado para $C_{28}H_{40}N_{10}O_{30}Cl_4 Cu_3$: C, 25.3; H, 3.0; N, 10.5.

Experimental: C, 25.1; H, 3.4; N, 10.4.

IR (KBr, cm^{-1}): 3600-3200 (banda ancha), $\nu(O-H)$ y $\nu(N-H)$; 1720 $\nu(C(2)=O)$; 1580, $\nu_{as}(COO)$; 1380, $\nu(N=N)$; 1364, $\nu_s(COO)$; 1108, $\nu(Cl-O)$.

IV.3.9 $[CuL^3(H_2O)] \cdot 3H_2O$ (**1b**).

A una suspensión del ligando H_2L^3 (1.2 mmol, 0.5 g) en 50 ml de una mezcla MeOH/ H_2O (2:1) se le añadió un ligero exceso de KOH (2.5 mmol, 1.40 g). Sobre la disolución anaranjada resultante se adicionó la cantidad estequiométrica de $Cu(Ac)_2 \cdot H_2O$ (0.25 g). Después de 20 minutos de agitación a temperatura ambiente, la disolución de color negra se dejó evaporar, precipitando cristales negros en forma de agujas, las cuales se filtraron y lavaron con etanol absoluto y éter etílico, dejándose secar al aire. Rendimiento, 61%.

Análisis calculado para $C_{15}H_{26}N_8O_{10}Cu$: C, 33.2; H, 4.8; N, 20.7; Cu, 11.7.

Experimental: C, 33.1; H, 4.9; N, 20.6; Cu, 11.9.

IR (KBr, cm^{-1}): 3505, 3461, 3352, $\nu(O-H)$; 1709 $\nu(C(2)=O)$ y $\nu(C(12)=O)$; 1658, $\nu(C(4)=O)$ y $\nu(C(14)=O)$; 1598, $\nu(N=O)$.

IV.3.10 $[L^3CuCu(bipy)](ClO_4)_2 \cdot 2(H_2O)$ (**2b**).

A una disolución del complejo (**1b**) (1 mmol, 0.54 g) en MeOH/ H_2O (2:1) se le añadieron simultáneamente 2,2' bipyridilo (1.5 mmol, 0.17 g) y $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (1 mmol, 0.37 g). La disolución resultante se agitó durante 30 minutos. Se filtró en papel y se dejó evaporar lentamente. Después de 24 h. precipitaron cristales negros, los cuales se filtraron, lavaron con etanol absoluto y éter etílico y se secaron al aire.

Análisis calculado para $C_{25}H_{30}N_{10}O_{16}Cl_2Cu_2$: C, 32.5; H, 3.3; N, 15.2; Cu, 13.8.

Experimental: C, 32.4; H, 3.3; N, 15.9; Cu, 13.9.

IR (KBr, cm^{-1}): 3443 (banda ancha e intensa), $\nu(O-H)$; 3035-3010 (grupo de bandas

de pequeña intensidad), $\nu(\text{C-H}$ de ciclos aromáticos); 1721 $\nu(\text{C(2)=O})$ y $\nu(\text{C(12)=O})$; 1672, $\nu(\text{C(4)=O})$ y $\nu(\text{C(14)=O})$; 1597, $\nu(\text{N=O})$; 1097 (banda ancha e intensa), $\nu(\text{Cl-O})$.

IV.3.11 $[\text{L}^3\text{Cu}(\text{ClO}_4)\text{NiN}_4](\text{ClO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**3b**).

Se mezclaron dos disoluciones acuosas del complejo (**1b**) (1.0 mmol, 0.54 g) y $[\text{NiN}_4](\text{ClO}_4)_2$ (1.0 mmol, 0.54 g) de 50 ml. Después de 15 minutos de agitación a temperatura ambiente precipitó un polvo rojo-marrón que se separó por filtración. Se recristalizó en acetona y después de 24 h. mediante evaporación lenta, se obtuvieron cristales rojos, que se filtraron y lavaron con 10 ml de acetona fría, dejándose secar al aire. Rendimiento, 71%.

Análisis calculado para $\text{C}_{31}\text{H}_{56}\text{N}_{12}\text{O}_{15}\text{Cl}_2\text{CuNi}$: C, 36.1; H, 5.4; N, 16.3.

Experimental: C, 35.9; H, 6.2; N, 16.2.

IR (KBr, cm^{-1}): 3434 (banda ancha e intensa), $\nu(\text{O-H})$; 3250 y 3146, $\nu(\text{N-H}$ del macrocilo); 1705, $\nu(\text{C(2)=O})$; 1665, $\nu(\text{C(4)=O})$; 1625, $\nu(\text{N=O})$; 1119 y 1078, $\nu(\text{Cl-O})$.

El compuesto $[\text{NiN}_4](\text{ClO}_4)_2$ puede ser preparado siguiendo el método descrito en la bibliografía ⁹.

IV.3.12 $[\text{L}^3\text{CuNiN}_3](\text{ClO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**4b**).

A una suspensión del complejo dinuclear $[\text{NiN}_3\text{OH}]_2(\text{ClO}_4)_2$ (0.5 mmol, 0.39 g) en 50 ml de agua se le añadió ácido clorhídrico (2N), gota a gota, hasta alcanzar un pH neutro, durante ese periodo se obtiene una disolución de color azul, sobre la que se añadió una disolución acuosa del compuesto (**1b**) (1 mmol, 0.54 g). La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 1 hora. Luego de varios días de evaporación lenta, a temperatura ambiente, se obtuvieron cristales de color rojo que se lavaron con metanol frío y se secaron al aire. Rendimiento, 31 %.

Análisis calculado para $\text{C}_{26}\text{H}_{47}\text{N}_{11}\text{O}_{14}\text{Cl}_2\text{CuNi}$: C, 33.5; H, 5.1; N, 16.6.

Experimental: C, 33.6; H, 5.5; N, 16.2.

IR (KBr, cm^{-1}): 3475-3425 (dos bandas anchas e intensas), $\nu(\text{O-H})$; 3240, $\nu(\text{N-H del macrociclo})$; 1705, $\nu(\text{C(2)=O})$; 1664, $\nu(\text{C(4)=O})$; 1600, $\nu(\text{N=O})$; 1124 y 1095, $\nu(\text{Cl-O})$.

El compuesto $[\text{NiN}_3\text{OH}]_2(\text{ClO}_4)_2$ puede ser preparado siguiendo el método descrito en la bibliografía ¹⁰.

IV.3.13 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})\{\text{CuL}^3\text{Cl}_{1/2}\}\{\text{Cu}(\text{HL}^3)\text{Cl}_{1/2}\}](\text{ClO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**5b**).

A una disolución metanólica del compuesto $\{[\text{L}^3\text{Cu}][(\text{HL}^3)\text{Cu}]\text{Cu}\}(\text{ClO}_4)_3$ (0.4 g) se le adicionaron 0.2 g de cloruro sódico. La disolución resultante se agitó a temperatura ambiente durante 1 h y se le añadieron 10 ml de agua. Por evaporación lenta de esta disolución se obtuvieron cristales de color negro que se lavaron con metanol y se secaron al aire. Rendimiento, 72 %.

Análisis calculado para $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{N}_{16}\text{O}_{26}\text{Cl}_3\text{Cu}_3$: C, 26.8; H, 3.6; N, 16.7; Cu, 14.2.

Experimental: C, 26.5; H, 3.8; N, 16.9; Cu, 14.1.

IR (KBr, cm^{-1}): 3554 y 3466 (dos bandas intensas), $\nu(\text{O-H})$; 1724, $\nu(\text{C(2)=O})$; 1677, $\nu(\text{C(4)=O})$; 1607, $\nu(\text{N=O})$; 1098 y 1068, $\nu(\text{Cl-O})$.

El compuesto $\{[\text{L}^3\text{Cu}][(\text{HL}^3)\text{Cu}]\text{Cu}\}(\text{ClO}_4)_3$ se obtiene al hacer reaccionar una suspensión del ligando H_2L^3 en etanol absoluto con $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en estequiometría 1:4. Después de varios minutos empieza a precipitar un polvo microcristalino de color verde oscuro, el cual se filtró, después de 1 h de agitación a temperatura ambiente, lavándose con etanol absoluto y secándose con eter etílico.

IV.4 Datos cristalográficos. Resolución y refinamiento de las estructuras.⁴

Los datos cristalográficos más relevantes para todos los compuestos se recogen en las Tablas XXXIII-XLIV.

Las tomas de datos de intensidades para todos los productos se llevó a cabo a temperatura ambiente en un difractor Nicolet P3F, excepto para los compuestos $[\text{CuL}^1(\text{py})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**2a**), $[\text{CuL}^1(\text{py})_2]$ (**3a**) y $[\text{CuL}^1(\text{Hpz})]_2$ (**5a**) cuya colección de datos fue realizada en un difractor Siemens R3m/V.

Los parámetros de la celdilla unidad se obtuvieron a partir de 25 reflexiones bien centradas en el rango de 2θ indicado en las respectivas tablas. Los datos se corrigieron por los factores de Lorentz y polarización, y en el caso de los compuestos $[\text{CuL}^1(\text{py})_2]$ (**3a**), $[\text{Cu}_3(\text{L}^2)_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**8a**), también por los de absorción. Durante la toma de datos, las intensidades de tres reflexiones estándar se comprobaron cada 60 minutos, presentando solamente desviaciones estadísticas.

Las estructuras fueron resueltas mediante métodos directos del programa SHELXS¹¹ y las subsiguientes síntesis de Fourier y refinamiento de las estructuras con el programa XTAL¹² en un ordenador VAX 8650. La función minimizada fue $\sum \omega(\Delta F)^2$, siendo $\omega = 1/\sigma^2 F^2$. Las posibles peculiaridades de cada resolución y refinamiento se recogen en los siguientes apartados.

Los átomos no hidrogenoides se refinaron anisotrópicamente, mientras que los átomos de hidrógeno lo fueron con los parámetros térmicos isotrópicos. En el caso en que los refinamientos realizados hayan tenido alguna variante se indicaran a continuación para cada compuesto.

⁴ Agradecemos a los Profesores Raikko Kivekas y Markku Sundberg del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Helsinki (Finlandia) su trabajo en la resolución de las estructuras.

IV.4.1 [CuL^I(H₂O)] (**1a**).

Hay que añadir al esquema general de resolución y refinamiento que para este compuesto, los hidrógenos de los metilos fueron localizados en el mapa de Fourier, mientras que los restantes fueron fijados (C-H= 0.95 Å). Los datos cristalográficos más relevantes se muestran en la Tabla XXXIII.

Tabla XXXIII. Datos cristalográficos del compuesto [CuL^I(H₂O)]_n (**1a**).

Fórm. quím.	C ₁₃ H ₁₂ N ₄ O ₆ Cu	D _c (g·cm ⁻³)	1.78
Masa molar	383.8	F (000)	780
Sist. crist.	Ortorrómbico	Grupo esp.	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
a (Å)	8.174(1)	Dims. (mm ³)	0.20 x 0.10 x 0.48
b (Å)	10.302(3)	Radiación	MoKα(λ= 0.7107 Å)
c (Å)	17.006(5)	Límites de 2θ	20° < 2θ < 30°
α (°)	90	Reflexiones tomadas	3451
β (°)	90	Reflexiones observadas	2293
γ (°)	90	R	0.052
V (Å ³)	1432	R _w	0.039
Z	4		

IV.4.2 [CuL^I(py)]·3H₂O (**2a**).Tabla XXXIV. Datos cristalográficos del compuesto [CuL^I(Py)]·3H₂O (**2a**).

Fórm. quím.	C ₁₈ H ₂₁ N ₅ O ₈ Cu	D _c (g·cm ⁻³)	1.60
Masa molar	498.5	F (000)	1028
Sist. crist.	Monoclínico	Grupo esp.	P2 ₁ /n
a (Å)	15.070(8)	Dims. (mm ³)	0.18 x 0.22 x 0.25
b (Å)	7.230(4)	Radiación	CuKα(λ= 1.5418 Å)
c (Å)	19.165(10)	Límites de 2θ	3° < 2θ < 60°
α (°)	-----	Reflexiones tomadas	3421
β (°)	96.86(1)	Reflexiones observadas	2376(F > 4σ(F _o))
γ (°)	-----	R	0.040
V (Å ³)	2072(2)	R _w	0.048
Z	4		

IV.4.3 [CuL¹(py)₂] (**3a**).Tabla XXXV. Datos cristalográficos del compuesto [CuL¹(Py₂)] (**3a**)

Fórm. quím.	C ₂₃ H ₂₀ N ₆ O ₅ Cu	D _c (g·cm ⁻³)	1.57
Masa molar	523.5	F (000)	1076
Sist. crist.	Monoclínico	Grupo esp.	P2 ₁ /c
a (Å)	9.927(2)	Dims. (mm ³)	0.21 x 0.15 x 0.10
b (Å)	27.941(6)	Radiación	MoKα(λ= 0.71069 Å)
c (Å)	8.524(2)	Límites de 2θ	5° < 2θ < 25°
α (°)	-----	Reflexiones tomadas	3124
β (°)	110.23(3)	Reflexiones observadas	1211(F > 4σ(F _o))
γ (°)	-----	R	0.066
V (Å ³)	2218.5(8)	R _w	0.073
Z	4		

Hay que señalar que se chequearon varios cristales pero ninguno de ellos presentó mejor difracción, debido posiblemente al desorden en la estructura. Asimismo, todos los intentos de obtener cristales de mejor calidad, incluidos métodos de cristalización por geles, fueron infructuosos.

IV.4.4 [CuL¹(Hpz)(H₂O)]·H₂O (**4a**).Tabla XXXVI. Datos cristalográficos del compuesto [CuL¹(Hpz)(H₂O)]·H₂O. (**4a**)

Fórm. quím.	C ₁₆ H ₁₈ N ₆ O ₇ Cu	D _c (g·cm ⁻³)	1.70
Masa molar	469.90	F (000)	482
Sist. crist.	Triclinico	Grupo esp.	P1(no.2)
a (Å)	8.011(1)	Dims. (mm ³)	0.17 x 0.21 x 0.26
b (Å)	10.399(2)	Radiación	MoKα(λ= 0.71069 Å)
c (Å)	12.815(3)	Límites de 2θ	3° ≤ 2θ ≤ 55°
α (°)	104.15(2)	Reflexiones tomadas	4526
β (°)	107.43(2)	Reflexiones observadas	3698(I > 3.0σ(I _o))
γ (°)	105.80(2)	R	0.051
V (Å ³)	916(10)	R _w	0.052
Z	2		

IV.4.5 [CuL^I(Hpz)]₂ (**5a**).Tabla XXXVII. Datos cristalográficos del compuesto [CuL^I(Hpz)]₂ (**5a**)

Fórm. quím.	C ₃₂ H ₂₈ N ₁₂ O ₁₀ Cu ₂	D _c (g·cm ⁻³)	1.72
Masa molar	867	<i>F</i> (000)	852
Sist. crist.	Monoclínico	Grupo esp.	<i>P</i> 2 ₁ /c (no.14)
a (Å)	9.539(5)	Dims. (mm ³)	0.13 x 0.40 x 0.16
b (Å)	20.791(10)	Radiación	CuKα(λ= 1.5418 Å)
c (Å)	8.723(4)	Límites de 2θ	30° ≤ 2θ ≤ 60°
α (°)	-----	Reflexiones tomadas	2565
β (°)	103.88(1)	Reflexiones observadas	2005(I > 2.5σ(I _o))
γ (°)	-----	R	0.040
V (Å ³)	1679(2)	R _w	0.050
Z	2		

En el refinamiento final, los átomos no-hidrogenoides fueron refinados anisotrópicamente, mientras que los hidrogenoides lo con los parámetros isotrópicos de temperatura, a excepción de los correspondientes a los metilos que se conectaron con un factor térmico isotrópicos fijado a U= 0.050 y a una distancia de 0.95 Å.

IV.4.6 [CuL^I(Him)]₂ (**6a**).Tabla XXXVIII. Datos cristalográficos del compuesto [CuL^I(Him)]₂ (**6a**)

Fórm. quím.	C ₃₂ H ₂₈ N ₁₂ O ₁₀ Cu ₂	D _c (g·cm ⁻³)	1.72
Masa molar	867.3	<i>F</i> (000)	888
Sist. crist.	Monoclínico	Grupo esp.	<i>P</i> 2 ₁ /c(no.14)
a (Å)	8.654(2)	Dims. (mm ³)	0.13 x 0.20 x 0.28
b (Å)	22.640(10)	Radiación	MoKα(λ= 0.7107 Å)
c (Å)	8.8040(10)	Límites de 2θ	15° ≤ 2θ ≤ 40°
α (°)	-----	Reflexiones tomadas	3338
β (°)	103.76(1)	Reflexiones observadas	2307 (F > 4.0σ(F _o))
γ (°)	-----	R	0.051
V (Å ³)	1675(2)	R _w	0.041
Z	4		

IV.4.7 [CuL¹(Him)₂] (**7a**).Tabla XXXIX. Datos cristalográficos del compuesto [CuL¹(Him)₂] (**7a**)

Fórm. quím.	C ₁₉ H ₁₈ N ₈ O ₅ Cu	D _c (g·cm ⁻³)	1.66
Masa molar	501.9	F (000)	514
Sist. crist.	Triclínico	Grupo esp.	P1 (no.2)
a (Å)	8.268(2)	Dims. (mm ³)	0.21 x 0.28 x 0.33
b (Å)	9.412(3)	Radiación	MoKα(λ= 0.7107 Å)
c (Å)	13.798(5)	Límites de 2θ	3° ≤ 2θ ≤ 55°
α (°)	99.07(3)	Reflexiones tomadas	4988
β (°)	91.20(3)	Reflexiones observadas	3858(F > 4.0(F _o))
γ (°)	108.64(2)	R	0.041
V (Å ³)	1001.8(8)	R _w	0.035
Z	2		

IV.4.8 [Cu(H₂O)₄{CuL²(H₂O)(ClO₄)₂}(ClO₄)₂·2H₂O] (**8a**).Tabla XL. Datos cristalográficos del compuesto (**8a**)

Fórm. quím.	C ₂₈ H ₄₀ N ₁₀ O ₃₀ Cl ₄ Cu ₃	D _c (g·cm ⁻³)	1.83
Masa molar	1326.8	F (000)	482
Sist. crist.	Triclínico	Grupo esp.	P1(no.2)
a (Å)	7.824(3)	Dims. (mm ³)	0.40 x 0.28 x 0.20
b (Å)	12.278(3)	Radiación	MoKα(λ= 0.7107 Å)
c (Å)	13.705(9)	Límites de 2θ	18° ≤ 2θ ≤ 28°
α (°)	104.34(3)	Reflexiones tomadas	5624
β (°)	91.80(3)	Reflexiones observadas	3857(F > 2σ(F _o))
γ (°)	103.37(5)	R	0.071
V (Å ³)	1235(1)	R _w	0.064
Z	1		

Los dos aniones percloratos presentan un desorden rotacional. En el débilmente coordinado, todos los átomos de oxígeno ocupan dos posiciones, con parámetros de población de 0.53(1) y 0.47(1). El segundo anión perclorato, las dos posiciones cristalinas tienen en común el átomo de oxígeno O(27), y difieren precisamente por la rotación

alrededor del enlace Cl(2)-O(27). Cada uno de los tres restantes átomos de oxígeno ocupa dos posiciones con parámetros de población de 0.78(2) y 0.22(2).

Los átomos no hidrogenoides fueron refinados anisotrópicamente, excepto los de los aniones percloratos, que los fueron isotrópicamente. Los átomos de hidrógenos enlazados a los átomos de oxígeno O(20), O(21) y O(22) no pueden ser posicionados. Los átomos de hidrógeno enlazados al átomo O(31) fueron incluidos en los cálculos pero no fueron refinados.

IV.4.9 [CuL³(H₂O)]·3H₂O (**1b**).

Tabla XLI. Datos cristalográficos del compuesto [CuL³(H₂O)]·3H₂O (**1b**).

Fórm. quím.	C ₁₅ H ₂₆ N ₈ O ₁₀ Cu	D _c (g·cm ⁻³)	1.69
Masa molar	541.5	F (000)	490
Sist. crist.	Triclínico	Grupo esp.	P1
a (Å)	8.2083(12)	Dims. (mm ³)	0.21 x 0.25 x 0.31
b (Å)	10.468(2)	Radiación	MoKα(λ= 0.7107 Å)
c (Å)	13.335(2)	Límites de 2θ	18° ≤ 2θ ≤ 27°
α (°)	81.74(2)	Reflexiones tomadas	4650
β (°)	81.418(13)	Reflexiones observadas	3095(F > 4σ(F _o))
γ (°)	76.607(15)	R	0.044
V (Å ³)		R _w	0.031
Z	2		

IV.4.10 [(L³)Cu(ClO₄)NiN₄](ClO₄)·H₂O (**3b**).

La estructura presenta un desorden parcial. Los dos aniones percloratos, tanto el débilmente coordinado como el libre, presentan desorden rotacional. En el primero, todos los átomos de oxígeno presentan dos posiciones cristalográficas, con parámetros de población de 0.44(1) y 0.56(1). en el segundo, las dos formas tienen en común el átomo de oxígeno O(32) y difieren en la rotación alrededor del enlace Cl(2)-O(32). Cada uno de los tres restantes átomos de oxígeno de este anión perclorato ocupa dos posiciones, siendo 0.62(1) y 0.38(1) sus parámetros de población. Asimismo, todas las moléculas de H₂O no coordinadas se encuentran desordenadas, ocupando dos posiciones cristalográficas diferentes.

Después del refinamiento de esta disposición atómica, la posterior síntesis de Fourier revela dos máximas de 0.5 y 1.8 e Å⁻³ en el entorno del grupo nitroso N(5A)-O(5A), indicando la existencia de un desorden y dos tipos de enlace de este grupo. El refinamiento de estas dos orientaciones revela parámetros de población de 0.78(2) y 0.22(2) para N(5A)-O(5A) y N(50A)-O(50A), respectivamente.

Los átomos no-hidrogenoides que se encuentran desordenados fueron refinados isotrópicamente, mientras que el resto lo fue anisotrópicamente. Todos los átomos de hidrógenos, a excepción de los correspondientes a los grupos metilos y aquellos de las moléculas de H₂O de cristalización fueron incluidos en los cálculos fijando previamente su posición, X-H= 1.00 Å y U= 0.06 Å².

Tabla XLII. Datos cristalográficos del compuesto **(3b)**

Fórm. quím.	C ₃₁ H ₅₆ N ₁₂ O ₁₅ Cl ₂ CuNi	D _c (g·cm ⁻³)	1.582
Masa molar	1027.5	F (000)	480
Sist. crist.	Monoclínico	Grupo esp.	P2 ₁ /c
a (Å)	18.046(3)	Dims. (mm ³)	0.40 x 0.35 x 0.28
b (Å)	12.541(1)	Radiación	MoKα(λ= 0.71069 Å)
c (Å)	19.471(4)	Límites de 2θ	20° ≤ 2θ ≤ 28°
α (°)	-----	Reflexiones tomadas	6654
β (°)	101.08(1)	Reflexiones observadas	6017(F > 4σ(F _o))
γ (°)	-----	R	0.073
V (Å ³)	4324(1)	R _w	0.073
Z	4		

IV.4.11 [L³CuNiN₃](ClO₄)₂·H₂O (**4b**).

Los átomos de Cu, Ni y Cl fueron refinados anisotrópicamente mientras que los átomos de O, N y C lo fueron isotrópicamente. Los átomos de hidrógeno, excepto aquéllos correspondientes a los grupos metilos y a la molécula de H₂O fueron fijados con C-H= 1.00 Å y U= 0.006 Å².

Tabla XLIII. Datos cristalográficos del compuesto (4b)

Fórm. quím.	$C_{26}H_{47}N_{11}O_{14}Cl_2CuNi$	D_c (g·cm ⁻³)	1.665
Masa molar	930.89	F (000)	440
Sist. crist.	ortorrómbico	Grupo esp.	$Pna2_1$
a (Å)	20.046(5)	Dims. (mm ³)	0.35 x 0.22 x 0.12
b (Å)	10.462(2)	Radiación	MoK α ($\lambda= 0.7107$ Å)
c (Å)	35.397(7)	Límites de 2θ	$10^\circ < 2\theta < 13^\circ$
α (°)	----	Reflexiones tomadas	8605
β (°)	----	Reflexiones observadas	3953($F > 4\sigma(F_o)$)
γ (°)	----	R	0.083
V (Å ³)	7424(3)	R_w	0.060
Z	8		

IV.3.12 $[Cu(H_2O)\{(CuL^3 Cl_{1/2})(CuHL^3 Cl_{1/2})\}](ClO_4)_2 \cdot 5H_2O$ (5b).

Tabla XLIV. Datos cristalográficos del compuesto (5b)

Fórm. quím.	$C_{30}H_{48}N_{16}O_{26}Cl_3Cu_3$	D_c (g·cm ⁻³)	1.749
Masa molar	1328	F (000)	2707
Sist. crist.	Tetragonal	Grupo esp.	$I4_1md(N^\circ 109)$
a (Å)	22.61(1)	Dims. (mm ³)	0.22 x 0.22 x 0.08
b (Å)	----	Radiación	MoK α ($\lambda= 0.7107$ Å)
c (Å)	9.867(6)	Límites de 2θ	$12^\circ \leq 2\theta \leq 28^\circ$
α (°)	----	Reflexiones tomadas	5846
β (°)	----	Reflexiones observadas	1029($F > 4\sigma(F_o)$)
γ (°)	----	R	0.071
V (Å ³)	5044(1)	R_w	0.053
Z	4		

Los átomos no hidrogenoides, a excepción del Cu y Cl fueron refinados isotrópicamente. Los átomos de hidrógeno de los C(7) y C(10) fueron fijados con C-H= 0.96 Å y no se refinaron.

IV.5 Tablas de coordenadas cristalográficas.

IV.5.1 [CuL¹(H₂O)] (**1a**).

átomo	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
Cu(1)	0.21450(6)	-0.12348(5)	0.03121(3)
O(2)	-0.4081(4)	0.2428(3)	0.0389(2)
O(4)	0.0185(4)	-0.0305(3)	0.0065(2)
O(6)	-0.0005(4)	0.2651(3)	0.2196(2)
O(16)	0.4284(4)	-0.1954(3)	0.0252(2)
O(17)	0.6706(3)	-0.2617(3)	0.0609(2)
O(18)	0.0834(4)	-0.2639(3)	0.1208(2)
N(1)	-0.1978(5)	0.2602(3)	0.1262(2)
N(3)	-0.1941(4)	0.1041(3)	0.0245(2)
N(7)	0.1775(4)	0.0846(3)	0.1433(2)
N(8)	0.2744(4)	-0.0016(3)	0.1141(2)
C(1)	-0.2813(7)	0.3709(5)	0.1639(3)
C(2)	-0.2756(6)	0.2061(4)	0.0623(3)
C(3)	-0.2704(6)	0.0526(5)	0.0477(3)
C(4)	-0.0449(5)	0.0579(4)	0.0476(2)
C(5)	-0.0275(5)	0.1117(4)	0.1160(2)
C(6)	-0.0516(5)	0.2151(4)	0.1589(2)
C(9)	0.4282(5)	-0.0064(4)	0.1561(2)
C(10)	0.5501(5)	-0.0988(4)	0.1386(2)
C(11)	0.6924(5)	-0.1019(4)	0.1854(2)
C(12)	0.7166(6)	-0.0140(4)	0.2462(2)
C(13)	0.5992(6)	0.0783(4)	0.2611(3)
C(14)	0.4563(5)	0.0836(4)	0.2170(2)
C(15)	0.5468(5)	-0.1923(4)	0.0720(3)

IV.5.2 [CuL¹(py)]·3H₂O (**2a**).

átomo	x	y	z
Cu(1)	0.67815(5)	0.15490(9)	0.12006(4)
O(2)	0.4670(3)	0.1132(6)	0.3873(2)
O(4)	0.5947(2)	0.1920(6)	0.1878(2)
O(6)	0.7592(2)	-0.0354(6)	0.3956(2)
O(16)	0.7406(2)	0.0260(7)	0.0547(2)
O(17)	0.8545(3)	-0.0693(7)	0.0036(2)
N(1)	0.6156(3)	0.0536(7)	0.3933(2)
N(3)	0.5334(3)	0.1603(7)	0.2883(2)
N(7)	0.7669(3)	0.7667(7)	0.2617(2)
N(8)	0.7732(3)	0.1068(6)	0.1962(2)
N(18)	0.5830(3)	0.2155(7)	0.0409(2)
C(1)	0.6172(5)	0.0040(1)	0.4680(3)
C(2)	0.5338(4)	0.1093(8)	0.3580(3)
C(3)	0.4467(4)	0.2180(9)	0.2500(4)
C(4)	0.6057(3)	0.1487(8)	0.2513(3)
C(5)	0.6882(3)	0.0866(8)	0.2883(3)
C(6)	0.6929(3)	0.0307(8)	0.3613(3)
C(9)	0.8643(3)	0.1137(8)	0.1816(3)
C(10)	0.8864(3)	0.0653(8)	0.1156(3)
C(11)	0.9788(4)	0.0790(9)	0.1052(3)
C(12)	1.0425(4)	0.1430(9)	0.1576(3)
C(13)	1.0177(4)	0.1950(9)	0.2215(3)
C(14)	0.9296(4)	0.1800(9)	0.2337(3)
C(15)	0.8246(4)	0.0011(9)	0.0543(3)
C(19)	0.4954(4)	0.2070(9)	0.0463(3)
C(20)	0.4310(4)	0.2570(9)	-0.0080(4)
C(21)	0.4576(5)	0.3170(9)	-0.0692(4)
C(22)	0.5481(5)	0.3230(9)	-0.0765(3)
C(23)	0.6081(4)	0.2710(9)	-0.0204(3)
O(24)	0.7240(3)	-0.1639(8)	-0.1068(2)
O(25)	0.2821(3)	-0.1301(8)	0.2012(3)
O(26)	0.2776(3)	0.0136(8)	0.3419(3)

IV.5.3 [CuL¹(py)₂] (**3a**).

átomo	x	y	z
Cu	0.8881(2)	0.58519(8)	0.3667(3)
O(4)	0.998(1)	0.5704(4)	0.599(1)
N(8)	1.038(1)	0.6309(4)	0.352(2)
O(6)	1.354(1)	0.6917(4)	0.723(1)
O(16)	0.810(1)	0.5784(1)	0.136(1)
N(3)	1.163(1)	0.5777(5)	0.855(2)
O(2)	1.328(1)	0.5858(5)	1.113(2)
N(24)	0.757(1)	0.6464(5)	0.424(2)
N(7)	1.140(1)	0.6479(4)	0.478(2)
N(18)	0.749(1)	0.5301(5)	0.379(2)
C(14)	0.931(2)	0.6417(6)	0.044(2)
N(1)	1.349(1)	0.6378(5)	0.917(2)
C(6)	1.294(2)	0.6569(6)	0.756(2)
C(5)	1.175(4)	0.6313(6)	0.635(2)
C(19)	0.630(2)	0.5219(7)	0.244(2)
C(9)	1.035(2)	0.6552(6)	0.198(2)
C(4)	1.105(2)	0.5933(6)	0.693(2)
C(21)	0.565(2)	0.4547(6)	0.378(2)
C(10)	1.131(2)	0.6922(6)	0.207(2)
C(11)	1.128(2)	0.7160(6)	0.062(2)
O(17)	0.753(2)	0.5930(6)	-0.127(2)
C(13)	0.928(2)	0.6663(6)	-0.101(2)
C(29)	0.778(2)	0.6928(8)	0.402(2)
C(12)	1.025(2)	0.7036(6)	-0.094(2)
C(25)	0.645(2)	0.6345(6)	0.478(2)
C(23)	0.778(2)	0.5006(7)	0.517(2)
C(3)	1.092(2)	0.5363(6)	0.916(2)
C(15)	0.823(2)	0.6003(6)	0.018(2)
C(1)	1.476(2)	0.6598(6)	1.042(2)
C(22)	0.684(2)	0.4624(6)	0.515(2)
C(20)	0.531(2)	0.4845(7)	0.239(2)
C(26)	0.548(2)	0.6671(7)	0.504(2)
C(2)	1.282(2)	0.6005(6)	0.967(2)
C(27)	0.547(2)	0.7154(7)	0.479(2)
C(28)	0.686(2)	0.7281(8)	0.426(2)

IV.5.4 [CuL¹(Hpz)(H₂O)]·H₂O (**4a**).

átomo	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
Cu(1)	0.43453(7)	0.98846(5)	0.18089(4)
O(2)	0.0972(4)	0.5062(3)	-0.3228(2)
O(4)	0.3729(3)	0.8224(2)	0.0474(2)
O(6)	0.0006(3)	0.9232(3)	-0.2632(2)
O(16)	0.5491(4)	1.1562(3)	0.3152(2)
O(17)	0.5332(4)	1.3281(3)	0.4450(2)
N(1)	0.0519(4)	0.7167(3)	-0.2934(2)
N(3)	0.2394(4)	0.6682(3)	-0.1381(2)
N(7)	0.2109(4)	1.0196(3)	-0.0305(2)
N(8)	0.3013(4)	1.0757(3)	0.0818(2)
N(18)	0.5974(4)	0.9092(3)	0.2753(2)
N(19)	0.6783(4)	0.9673(3)	0.3942(2)
C(1)	-0.0625(6)	0.6709(4)	-0.4190(3)
C(2)	0.1271(5)	0.6237(4)	-0.2567(3)
C(3)	0.3147(6)	0.5658(4)	-0.1000(3)
C(4)	0.2749(5)	0.7975(3)	-0.0571(3)
C(5)	0.1951(5)	0.8919(3)	-0.0969(3)
C(6)	0.0766(5)	0.8502(4)	-0.2211(3)
C(9)	0.2904(5)	1.2139(3)	0.1272(3)
C(10)	0.3815(5)	1.2988(3)	0.2469(3)
C(11)	0.3699(6)	1.4331(4)	0.2844(3)
O(12)	0.2668(6)	1.4823(4)	0.2073(3)
C(13)	0.1713(5)	1.3960(4)	0.0896(3)
C(14)	0.1831(5)	1.2638(4)	0.0499(3)
C(15)	0.4938(5)	1.2591(4)	0.3427(3)
C(20)	0.7649(6)	0.8891(4)	0.4400(3)
C(21)	0.7426(6)	0.7760(4)	0.3492(3)
C(22)	0.6391(5)	0.7932(4)	0.2490(3)
O(23)	0.1790(4)	0.8803(3)	0.2235(2)
C(24)	0.2380(4)	0.7659(3)	0.4098(2)

IV.5.5 [CuL¹(Hpz)]₂ (**5a**).

átomo	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
Cu(1)	0.03623(7)	0.50786(3)	0.72300(8)
O(2)	0.4014(4)	0.7033(2)	0.4185(4)
O(4)	0.1489(3)	0.5459(1)	0.5876(4)
O(6)	0.0486(4)	0.7657(2)	0.6517(5)
O(16)	-0.0766(3)	0.4590(1)	0.8355(4)
O(17)	-1.1876(3)	0.4501(1)	1.0297(4)
N(1)	0.2260(4)	0.7347(2)	0.5370(5)
N(3)	0.2711(4)	0.6249(2)	0.5015(5)
N(7)	-0.0336(4)	0.6430(2)	0.6878(5)
N(8)	-0.0740(4)	0.5870(2)	0.7199(4)
N(18)	0.1471(4)	0.4272(2)	0.7158(5)
C(1)	0.2633(5)	0.8019(2)	0.5227(6)
C(2)	0.3046(5)	0.6888(2)	0.4816(6)
C(3)	0.3644(5)	0.5757(2)	0.4539(5)
C(4)	0.1653(5)	0.6053(2)	0.5748(5)
C(5)	1.0808(5)	0.6531(2)	0.6239(6)
C(6)	0.1114(5)	0.7210(2)	0.6084(6)
C(9)	-0.2053(5)	0.5908(2)	0.7760(5)
C(10)	-0.2437(5)	0.5412(2)	0.8664(4)
C(11)	-0.3701(5)	0.5488(2)	0.9212(6)
O(12)	-0.4551(5)	0.6038(3)	0.8858(7)
C(13)	-0.4154(5)	0.6515(2)	0.7986(7)
C(14)	-0.2935(5)	0.6452(2)	0.7417(6)
C(15)	-0.1637(5)	0.4799(2)	0.9166(6)
N(19)	0.1126(4)	0.3709(2)	0.7730(5)
C(20)	0.2011(6)	0.3243(2)	0.7551(7)
C(21)	0.3027(6)	0.3501(3)	0.6868(7)
C(22)	0.2652(5)	0.4136(2)	0.6640(7)

IV.5.6 [CuL^I(Him)]₂ (**6a**).

átomo	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
Cu(1)	0.18997(8)	0.02339(3)	0.09886(8)
O(2)	0.4186(5)	0.2037(2)	-0.3562(4)
O(4)	0.2533(4)	0.0936(1)	0.0034(4)
O(6)	0.5594(4)	0.0105(1)	-0.3182(4)
O(16)	0.0715(4)	-0.0384(1)	0.1674(4)
O(17)	0.0563(5)	-0.1246(2)	0.2754(4)
N(1)	0.4718(5)	0.1055(2)	-0.3532(5)
N(3)	0.3358(5)	0.1480(2)	-0.1775(5)
N(7)	0.3508(4)	-0.0129(2)	-0.1397(4)
N(8)	0.2697(4)	-0.0294(2)	-0.0407(4)
N(18)	0.1319(5)	0.0760(2)	0.2566(5)
N(20)	0.0533(6)	0.1035(2)	0.4646(5)
C(1)	0.5522(7)	0.1299(3)	-0.4823(7)
C(2)	0.4089(6)	0.1557(2)	-0.3006(6)
C(3)	0.2743(8)	0.2014(2)	-0.1166(8)
C(4)	0.3165(6)	0.0948(2)	-0.1108(6)
C(5)	0.3747(6)	0.0435(2)	-0.1743(6)
C(6)	0.4758(6)	0.0503(2)	-0.2849(6)
C(9)	0.2602(6)	-0.0932(2)	-0.0356(6)
C(10)	0.1873(6)	-0.1224(2)	0.0695(5)
C(11)	0.1908(7)	-0.1840(2)	0.0717(6)
O(12)	0.2557(7)	-0.2165(2)	-0.0283(7)
C(13)	0.3251(7)	-0.1879(2)	-0.1326(6)
C(14)	0.3270(6)	-0.1272(2)	-0.1367(6)
C(15)	0.1010(6)	-0.0932(2)	0.1794(6)
C(19)	0.0854(7)	0.0584(2)	0.3807(7)
C(21)	0.0832(7)	0.1534(2)	0.3932(6)
C(22)	0.1310(7)	0.13626(2)	0.2648(6)

IV.5.4 [CuL^I(Him)₂] (**7a**).

átomo	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
Cu(1)	0.12789(4)	0.59574(4)	0.33598(3)
O(2)	-0.6254(2)	0.1134(2)	0.3167(2)
O(4)	-0.1057(2)	0.4787(2)	0.3629(1)
O(6)	-0.2215(2)	0.0429(2)	0.1143(1)
O(16)	0.3717(2)	0.6917(2)	0.3528(1)
O(17)	0.6384(2)	0.7631(2)	0.3163(2)
N(1)	-0.4240(3)	0.0795(2)	0.2142(2)
N(3)	-0.3643(3)	0.2966(2)	0.3384(2)
N(7)	0.0193(3)	0.2972(2)	0.2087(2)
N(8)	0.1463(3)	0.4160(2)	0.2461(2)
N(18)	0.1148(3)	0.7562(2)	0.4480(2)
N(20)	0.1915(3)	0.9616(3)	0.5626(2)
C(1)	-0.5495(4)	-0.0609(3)	0.1603(2)
C(2)	-0.4810(3)	0.1594(3)	0.2910(2)
C(3)	-0.4263(4)	0.3846(3)	0.4187(2)
C(4)	-0.1976(3)	0.3542(3)	0.3147(2)
C(5)	-0.1411(3)	0.2657(3)	0.2372(2)
C(6)	-0.2584(3)	0.1240(3)	0.1834(2)
C(9)	0.3007(3)	0.4143(3)	0.1977(2)
C(10)	0.4552(3)	0.5367(3)	0.2202(2)
C(11)	0.5951(3)	0.5293(3)	0.1653(2)
C(12)	0.5853(4)	0.4088(4)	0.0927(2)
C(13)	0.4353(4)	0.2876(3)	0.0736(2)
C(14)	0.2953(3)	0.2901(3)	0.1259(2)
C(15)	0.4908(3)	0.6732(3)	0.3009(2)
C(19)	0.2388(4)	0.8855(3)	0.4843(2)
C(21)	0.0269(4)	0.8803(3)	0.5767(2)
C(22)	-0.0196(4)	0.7550(3)	0.5060(2)
N(23)	0.0599(3)	0.6912(2)	0.2102(2)
C(24)	0.0020(4)	0.8074(3)	0.2175(2)
N(25)	-0.0189(3)	0.8442(3)	0.1293(2)
C(26)	0.0288(4)	0.7462(4)	0.0598(2)
C(27)	0.0760(4)	0.6534(3)	0.1111(2)

IV.5.8 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\{\text{CuL}^2(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)\}_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (8a).

átomo	x/a	y/b	z/c
Cu(1)	0.00000	0.00000	0.00000
Cu(2)	0.1723(1)	0.41335(5)	0.13422(5)
N(1)	0.6535(6)	0.7947(4)	0.3324(4)
C(1)	0.8054(9)	0.8820(5)	0.3961(5)
O(2)	0.6310(8)	0.8045(5)	0.2356(4)
C(2)	0.7277(6)	0.8800(3)	0.2061(3)
N(3)	0.4914(6)	0.7256(4)	0.1740(3)
C(3)	0.460(1)	0.7373(6)	0.0706(5)
C(4)	0.3862(7)	0.6366(4)	0.2019(4)
O(4)	0.2663(5)	0.5698(3)	0.1371(3)
C(5)	0.4110(7)	0.6262(4)	0.3024(4)
C(6)	0.5429(7)	0.7162(4)	0.3725(4)
N(6)	0.5655(6)	0.7302(4)	0.4693(3)
C(7)	0.4683(8)	0.6680(5)	0.5355(4)
N(7)	0.3241(5)	0.5373(4)	0.3379(3)
N(8)	0.2199(5)	0.4457(3)	0.2795(3)
C(9)	0.1295(6)	0.3650(4)	0.3314(4)
C(10)	0.0482(6)	0.2485(4)	0.2791(4)
C(11)	-0.0525(7)	0.1777(4)	0.3309(4)
C(12)	-0.0736(7)	0.2165(4)	0.4320(4)
C(13)	0.0140(7)	0.3280(5)	0.4834(4)
C(14)	0.1114(7)	0.4005(4)	0.4338(4)
C(15)	0.0678(7)	0.1942(4)	0.1706(4)
O(16)	0.1349(6)	0.2521(3)	0.1132(3)
O(17)	0.0148(5)	0.0863(3)	0.1463(3)
Cl(1)	-0.2707(2)	0.4494(1)	0.2052(1)
O(23)	-0.161(1)	0.3799(7)	0.1568(7)
O(23) ^a	-0.130(2)	0.450(1)	0.1410(9)
O(24)	-0.305(1)	0.5269(9)	0.1528(8)
O(24) ^a	-0.422(1)	0.4610(8)	0.1523(7)
O(25)	-0.248(1)	0.4842(9)	0.3102(8)
O(25) ^a	-0.301(2)	0.345(1)	0.227(1)
O(26)	-0.441(2)	0.371(1)	0.199(1)
O(26) ^a	-0.182(2)	0.545(1)	0.271(1)
Cl(2)	0.3431(2)	-0.0185(1)	0.3341(1)
O(27)	0.2317(7)	0.0548(5)	0.3653(4)
O(28)	0.286(1)	-0.1222(7)	0.3614(6)
O(28) ^b	0.375(3)	-0.081(2)	0.411(2)
O(29)	0.3384(9)	-0.0469(6)	0.2253(5)
O(29) ^b	0.287(3)	-0.102(2)	0.237(2)

O(30)	0.516(1)	0.0347(7)	0.3713(6)
O(30) ^b	0.516(3)	0.064(2)	0.328(2)
O(20)	0.2536(6)	0.0183(4)	0.0008(3)
O(21)	0.0120(6)	-0.1578(4)	0.1029(3)
O(22)	0.1152(8)	0.3842(4)	-0.0102(3)
O(31)	0.5603(7)	0.1091(4)	0.1357(4)

^a Atomos con factor de ocupación de 0.47 ; ^b Atomos con factor de ocupación de 0.22

IV.5.9 [CuL³(H₂O)]·3H₂O (**1b**).

átomo	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
Cu(1)	0.24105(7)	0.35293(5)	0.05711(4)
O(2)	0.3071(4)	0.0991(3)	0.5108(2)
O(4)	0.4417(4)	0.4790(3)	0.3516(2)
O(5)	0.3801(4)	0.5308(3)	0.1517(2)
N(1)	0.2300(4)	0.1668(3)	0.3528(3)
N(3)	0.3941(5)	0.2801(3)	0.4254(2)
N(5)	0.3189(4)	0.4312(3)	0.1658(3)
N(6)	0.2204(4)	0.2130(3)	0.1716(2)
C(1)	0.1078(7)	0.0785(6)	0.3781(4)
C(2)	0.3119(6)	0.1775(4)	0.4341(3)
C(3)	0.4793(9)	0.2867(7)	0.5139(5)
C(4)	0.3864(5)	0.3822(4)	0.3457(3)
C(5)	0.3157(5)	0.3589(4)	0.2582(3)
C(6)	0.2512(5)	0.2403(4)	0.2578(3)
C(7)	0.1911(7)	0.0840(4)	0.1570(4)
C(8)	0.2521(6)	0.0568(4)	0.0471(3)
O(12)	0.0243(4)	0.3620(3)	-0.3759(2)
O(14)	0.1863(4)	0.6800(3)	-0.2431(2)
O(15)	0.2365(4)	0.6193(3)	-0.0419(2)
N(11)	0.0475(4)	0.3277(3)	-0.2064(3)
N(13)	0.1216(4)	0.5143(3)	-0.3113(3)
N(15)	0.2041(4)	0.5068(3)	-0.0479(3)
N(16)	0.1461(4)	0.2755(3)	-0.0425(2)
C(11)	-0.0621(7)	0.2309(6)	-0.1971(5)
C(12)	0.0625(5)	0.3984(4)	-0.3024(3)
C(13)	0.133(1)	0.5873(6)	-0.4144(4)
C(14)	0.1541(5)	0.5690(4)	-0.2298(3)
C(15)	0.1534(5)	0.4842(4)	-0.1338(3)
C(16)	0.1157(5)	0.3531(4)	-0.1239(3)
C(17)	0.1370(6)	0.1351(4)	-0.0281(4)
O(20)	0.5129(4)	0.2762(3)	-0.0121(2)
O(21)	0.6913(5)	0.1414(4)	0.1435(3)
O(22)	0.5020(5)	0.2603(4)	-0.2284(3)
O(23)	0.5960(7)	-0.0463(5)	0.2886(4)

IV.5.10 [Cu(ClO₄)(L³)Ni(N₄)](ClO₄)·H₂O (**3b**).

átomo	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
Cu(1)	0.32179(5)	0.16171(7)	0.23852(5)
Ni(1)	0.19542(5)	-0.11077(7)	0.33450(4)
N(1)	0.4705(3)	0.4441(5)	0.2481(3)
C(1)	0.4758(5)	0.4876(7)	0.1770(4)
O(2)	0.5601(3)	0.5638(5)	0.2936(3)
C(2)	0.5238(4)	0.4847(7)	0.3025(5)
N(3)	0.5317(4)	0.4376(6)	0.3674(4)
C(3)	0.5846(6)	0.4869(9)	0.4276(5)
O(4)	0.5064(4)	0.3083(5)	0.4391(3)
C(4)	0.4937(4)	0.3440(7)	0.3814(4)
O(5)	0.4073(3)	0.1564(4)	0.3772(3)
N(5)	0.3985(3)	0.2155(5)	0.3249(3)
C(5)	0.4422(4)	0.3026(6)	0.3219(4)
N(7)	0.3650(3)	0.3264(4)	0.2112(3)
C(6)	0.4239(4)	0.3579(5)	0.2561(4)
C(7)	0.3262(5)	0.3919(6)	0.1524(4)
C(8)	0.2453(4)	0.3574(6)	0.1305(4)
N(1a)	0.1751(3)	0.0440(5)	0.0747(3)
C(1a)	0.2103(5)	0.0588(7)	0.0101(4)
O(2a)	0.0820(3)	-0.0500(5)	0.0007(2)
C(2a)	0.1145(4)	-0.0241(6)	0.0643(4)
N(3a)	0.0920(3)	-0.0634(5)	0.1248(3)
C(3a)	0.0216(5)	-0.1299(7)	0.1146(4)
O(4a)	0.1250(3)	-0.1201(4)	0.2358(2)
C(4a)	0.1390(4)	-0.0635(6)	0.1885(3)
O(5a)	0.2960(4)	0.0625(5)	0.2861(3)
O(5b)	0.271(1)	-0.001(2)	0.308(1)
N(5a)	0.2392(4)	0.0031(6)	0.2663(4)
N(5a)	0.261(2)	0.048(2)	0.247(1)
C(5a)	0.2028(4)	0.0077(5)	0.1978(3)
N(7a)	0.2511(3)	0.1649(5)	0.1503(3)
C(6a)	0.2133(4)	0.0781(6)	0.1401(4)
C(7a)	0.2384(4)	0.2505(6)	0.0964(4)
C(9)	0.3357(4)	-0.2643(6)	0.3251(4)
C(10)	0.3596(5)	-0.3826(7)	0.3184(5)
C(11)	0.3655(4)	-0.1964(7)	0.2691(4)
C(12)	0.3679(4)	-0.2257(6)	0.3980(4)
C(13)	0.3580(4)	-0.1106(6)	0.4174(4)
C(14)	0.4139(4)	-0.0817(7)	0.4876(4)
N(15)	0.2781(3)	-0.0890(4)	0.4238(3)

C(16)	0.2674(4)	0.0205(5)	0.4477(4)
C(17)	0.1859(4)	0.0382(6)	0.4458(4)
N(18)	0.1405(3)	0.0216(4)	0.3752(3)
C(19)	0.0552(5)	0.0221(7)	0.3752(4)
C(20)	0.0349(5)	0.1139(7)	0.4208(5)
C(21)	0.0153(5)	0.0445(7)	0.2970(5)
C(22)	0.0305(4)	-0.0840(7)	0.3977(4)
C(23)	0.0392(4)	-0.1873(6)	0.3590(3)
C(24)	-0.0115(4)	-0.2783(7)	0.3801(4)
N(25)	0.1196(3)	-0.2184(4)	0.3709(3)
C(26)	0.1309(4)	-0.3207(6)	0.3366(4)
C(27)	0.2133(4)	-0.3405(6)	0.3411(4)
N(28)	0.2505(3)	-0.2538(4)	0.3090(3)
Cl(1)	0.1821(2)	0.3179(2)	0.3190(1)
O(28)	0.1344(9)	0.396(1)	0.3324(9)
O(29)	0.1432(9)	0.232(1)	0.2657(7)
O(30)	0.250(1)	0.339(2)	0.303(1)
O(31)	0.205(1)	0.264(1)	0.3922(9)
O(28a)	0.1917(8)	0.236(1)	0.2762(7)
O(29a)	0.1497(8)	0.288(1)	0.3758(7)
O(30a)	0.255(1)	0.370(2)	0.336(1)
O(31a)	0.1360(8)	0.401(1)	0.2797(8)
Cl(2)	0.2233(2)	-0.2872(2)	0.0901(1)
O(32)	0.2827(5)	-0.3570(7)	0.0951(4)
O(33)	0.1909(7)	-0.316(1)	0.1489(7)
O(34)	0.1461(7)	-0.295(1)	0.0331(6)

IV.5.11 [L^{3'}CuNiN₃](ClO₄)₂·H₂O (**4b**).

átomo	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
Cu(1)	0.1091(1)	0.0365(3)	0
Ni(1)	0.0077(1)	-0.1878(3)	-0.0418(1)
N(1)	0.2522(9)	-0.084(2)	0.0737(5)
C(1)	0.302(1)	0.011(2)	0.0828(7)
O(2)	0.317(1)	-0.227(2)	0.1053(6)
C(2)	0.270(2)	-0.197(3)	0.0856(9)
N(3)	0.233(1)	-0.320(2)	0.0732(7)
C(3)	0.256(1)	-0.450(3)	0.0880(8)
O(4)	0.1528(9)	-0.406(2)	0.0370(6)
C(4)	0.184(1)	0.306(3)	0.0481(8)
O(5)	0.0836(8)	-0.236(1)	-0.0072(5)
N(5)	0.1163(9)	-0.149(2)	0.0115(6)
C(5)	0.167(1)	-0.177(2)	0.0346(7)
N(6)	0.1705(9)	0.042(2)	0.0433(6)
C(6)	0.197(1)	-0.065(2)	0.0521(6)
C(7)	0.187(1)	0.164(2)	0.0624(7)
C(8)	0.131(1)	0.262(2)	0.0579(8)
C(9)	0.132(1)	0.314(2)	0.0187(7)
N(10)	0.1099(9)	0.220(2)	-0.0109(6)
C(10)	0.098(1)	0.255(2)	-0.0506(8)
N(11)	0.1147(9)	0.369(2)	-0.0622(6)
C(11)	0.157(1)	0.484(3)	-0.0550(9)
O(12)	0.0989(8)	0.444(2)	-0.1239(5)
C(12)	0.094(1)	0.361(2)	-0.0995(7)
N(13)	0.063(1)	0.244(2)	-0.1057(6)
C(13)	0.034(1)	0.199(2)	-0.1428(7)
O(14)	0.0501(7)	-0.007(1)	-0.0396(5)
N(14)	0.0425(9)	0.059(2)	-0.0723(5)
C(14)	0.069(1)	0.172(2)	-0.0735(7)
C(15)	-0.016(2)	-0.245(2)	-0.117(1)
C(16)	-0.035(1)	-0.207(3)	-0.1598(8)
C(17)	0.059(1)	-0.248(2)	-0.1114(7)
C(18)	-0.045(1)	-0.377(3)	-0.1108(8)
C(19)	-0.043(1)	-0.433(2)	-0.0737(7)
C(20)	-0.068(1)	-0.573(2)	-0.0696(7)
N(21)	-0.0199(9)	-0.373(2)	-0.0450(7)
C(22)	-0.021(1)	-0.430(3)	-0.0057(8)
C(23)	-0.068(1)	-0.376(3)	0.0179(9)
C(24)	-0.058(1)	-0.234(3)	0.029(1)
N(25)	-0.061(1)	-0.138(2)	-0.0012(7)
C(26)	-0.129(1)	-0.121(3)	-0.0157(8)

C(27)	-0.135(1)	-0.059(2)	-0.0548(7)
C(28)	-0.113(1)	-0.137(3)	-0.0873(8)
N(29)	-0.0415(9)	-0.148(2)	-0.0890(6)
Cl(1)	0.1677(5)	0.2043(9)	0.1716(3)
O(30)	0.107(2)	0.169(3)	0.1547(8)
O(31)	0.191(1)	0.322(2)	0.1494(7)
O(32)	0.214(1)	0.094(2)	0.1626(7)
O(33)	0.170(1)	0.224(2)	0.2100(3)
Cl(2)	0.4322(5)	0.3069(8)	0.0368(3)
O(34)	0.428(1)	0.300(3)	-0.0017(9)
O(35)	0.4548(9)	0.189(2)	0.0496(6)
O(36)	0.369(2)	0.338(3)	0.051(1)
O(37)	0.478(1)	0.405(2)	0.0430(7)

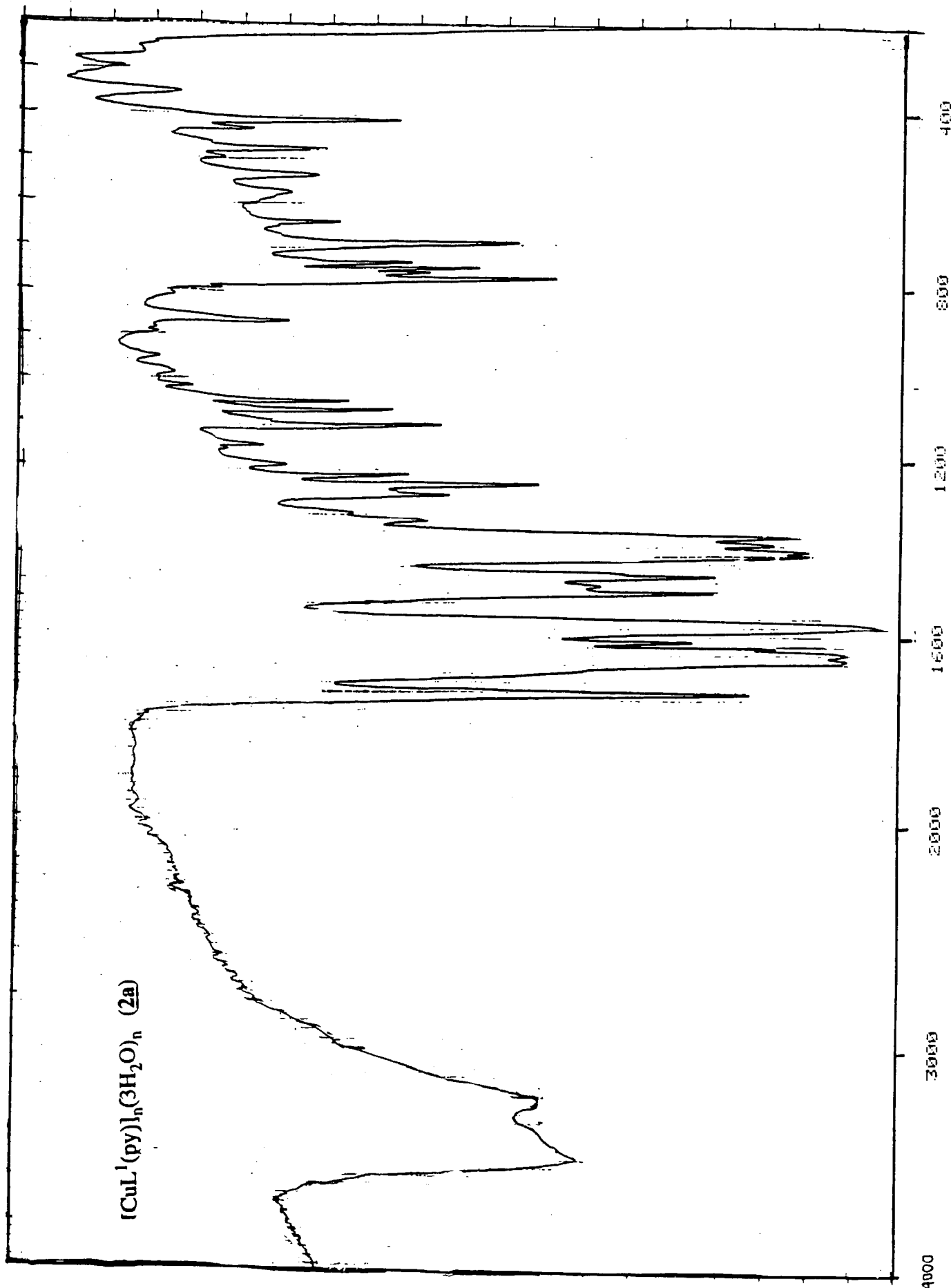
IV.3.12 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})\{(\text{CuL}^3\text{Cl}_{1/2})(\text{CuHL}^3\text{Cl}_{1/2})\}](\text{ClO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**5b**).

átomo	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
Cu(1)	1/2	1/2	1/2
Cu(2)	0.39274(8)	1/2	0.7484(4)
Cl(1)	1/2	1/2	0.831(1)
N(1)	0.3331(4)	0.3222(4)	0.844(1)
C(1)	0.281(1)	0.332(2)	0.935(4)
O(2)	0.3254(5)	0.2330(4)	0.830(1)
C(2)	0.3473(5)	0.2777(5)	0.781(1)
N(3)	0.3830(4)	0.2769(4)	0.671(1)
C(3)	0.397(2)	0.2189(8)	0.622(5)
O(4)	0.4229(4)	0.3199(4)	0.486(1)
C(4)	0.3993(5)	0.3252(5)	0.599(1)
O(5)	0.4404(3)	0.4368(3)	0.516(1)
N(5)	0.4111(4)	0.4339(4)	0.627(1)
C(5)	0.3905(4)	0.3807(5)	0.665(1)
N(6)	0.3610(4)	0.4337(4)	0.826(1)
C(6)	0.3595(5)	0.3837(5)	0.796(1)
C(7)	0.3427(5)	0.4434(5)	1.006(2)
C(8)	0.3676(8)	1/2	1.064(2)
O(9)	1/2	1/2	0.280(3)
Cl(2)	0.2183(4)	1/2	0.6885(9)
O(10)	0.1745(9)	1/2	0.589(2)
O(11)	0.2758(9)	1/2	0.626(3)
O(12)	0.2151(6)	0.5508(7)	0.779(2)
O(13)	0.4264(6)	0.3827(6)	0.241(2)
O(14)	0	0.081(2)	0.495(8)

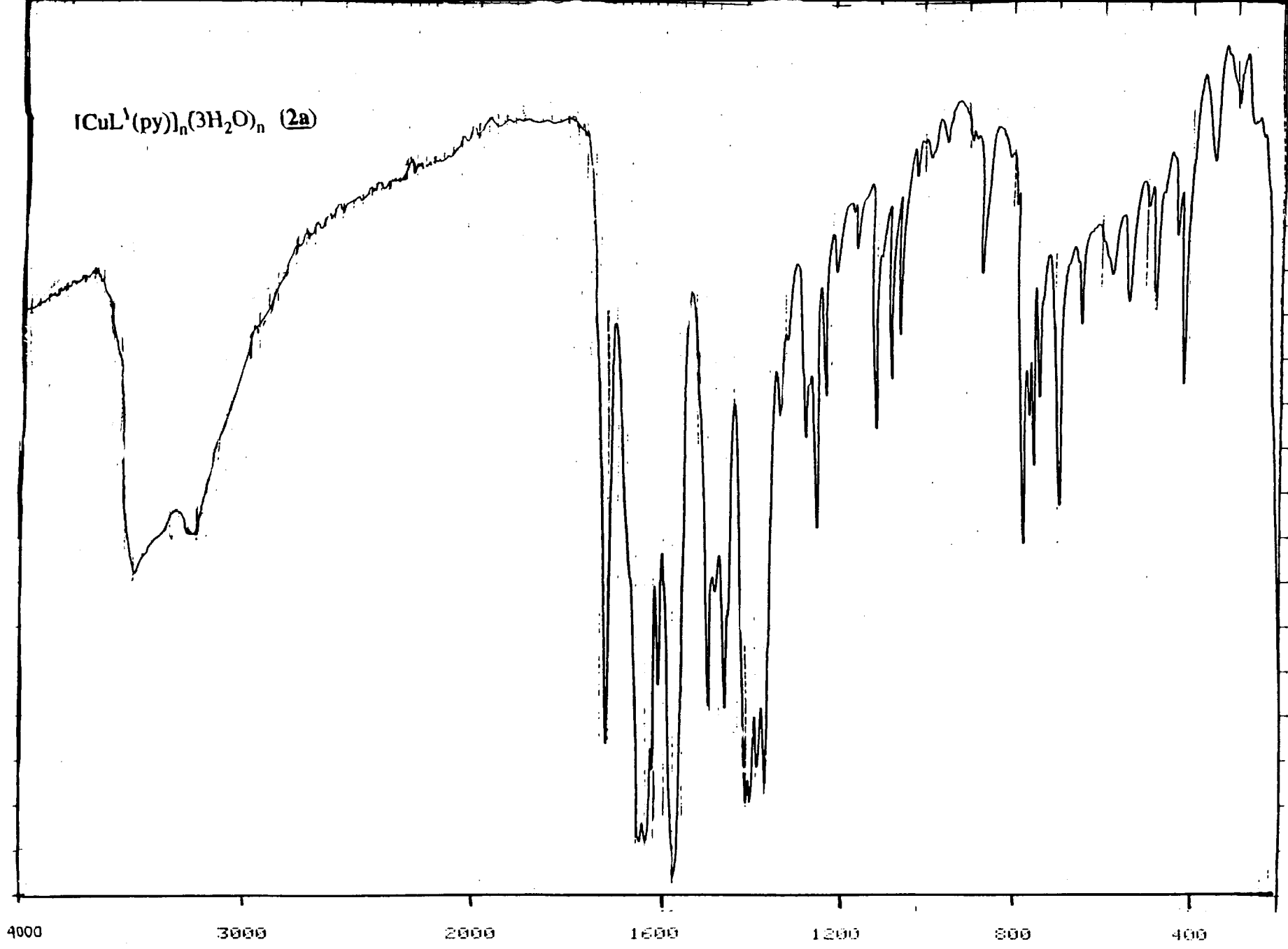
BIBLIOGRAFIA
PARTE
EXPERIMENTAL

- 1 Pascal, P. *Ann. Chim. Phys.* **1910**, 19, 5.
- 2 MOPAC J. J. P. Steward QCPE BULL. 3101, **1983**, 3, 101.
- 3 SYBYL Tripos Associates Inc. 1699 S. Hanley Road, St. Louis Missouri, 63144 USA.
- 4 M.J.D. Powell en "*Numerical Methods for nonlinear Algebraic Equations*"; Rabinowitz, Ed.; Gordon Breach, New York, **1970**.
- 5 Mulliken, R. S.; *J. Chem. Phys.* **1955**, 23, 1833-41 y 2338-43.
- 6 Masoud, M. S.; Abou Ali, S. A.; Ali, g Y.; Aded, I. M. *Term. Chim. Acta* **1987**, 122, 209.
- 7 *Tesis Doctoral*. José Ruiz. UNED. Madrid **1988**.
- 8 Funchs, H.; Gottlieb, M.; Pfleiderer, W. *Chemische Berichte*, **1978**, 111, 982.
- 9 Curtis, N. F.; Swann, D. A.; Waters, T. N. *J. C. S. Dalton Trans.* **1973**, 1963.
- 10 Martin, J. W.L.; Jonhston, J. H.; Curtis, N. F. *J. C. S. Dalton Trans.* **1978**, 1968.
- 11 Sheldrick, g M. *Acta Crystallography*, **1990**, A46, 467.
- 12 Hall, S. R.; Stewart, J. M. Eds. *XTAL 3.0 para PCs IBM y Compatibles, Adaptados para ordenadores MS(PC)-DOS por Grossie, D. A.* Wright State University. Reference Manual. Universities of Western Australia and Maryland, **1990**.

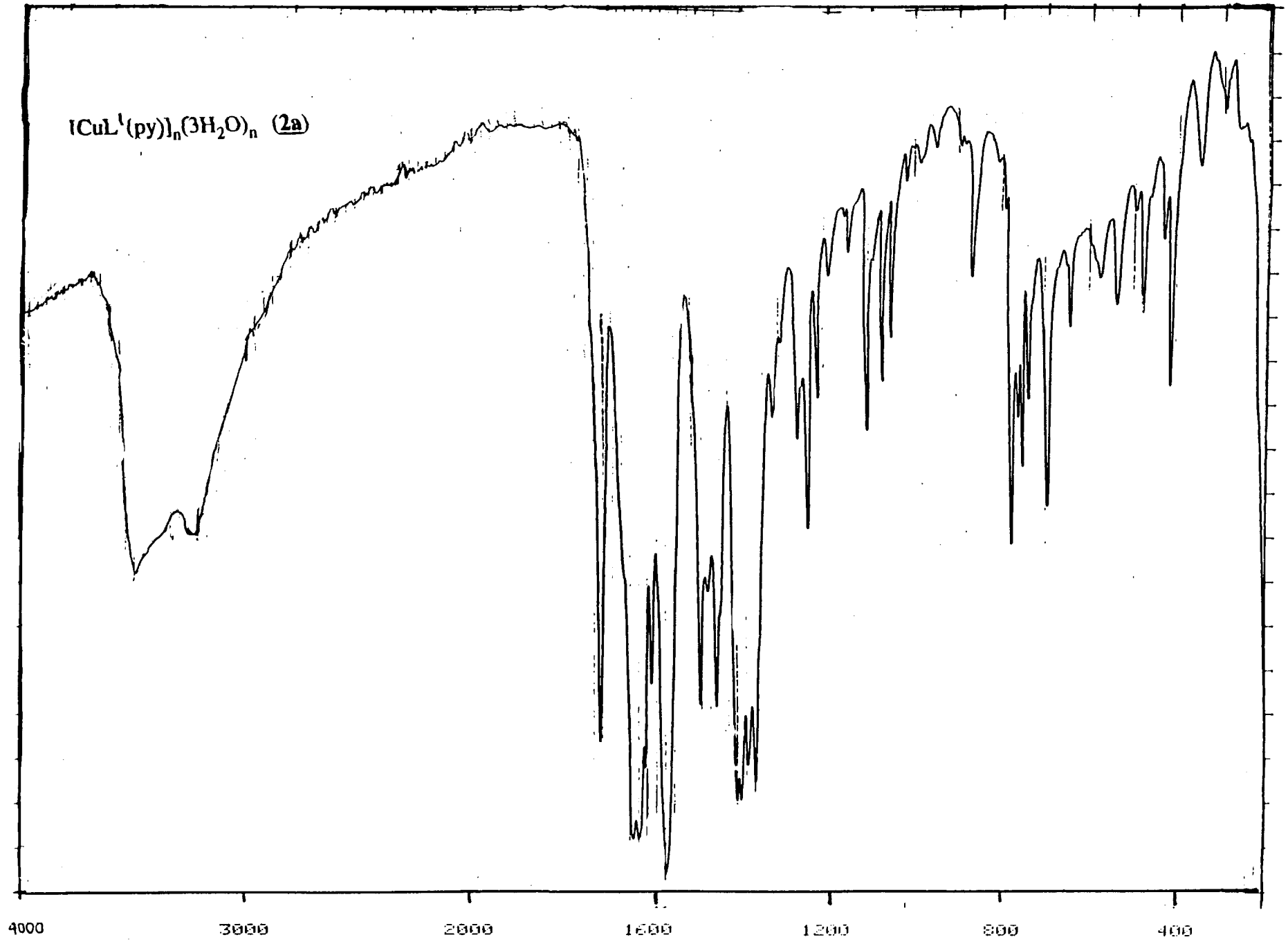
ANEXO ESPECTROSCOPIA IR



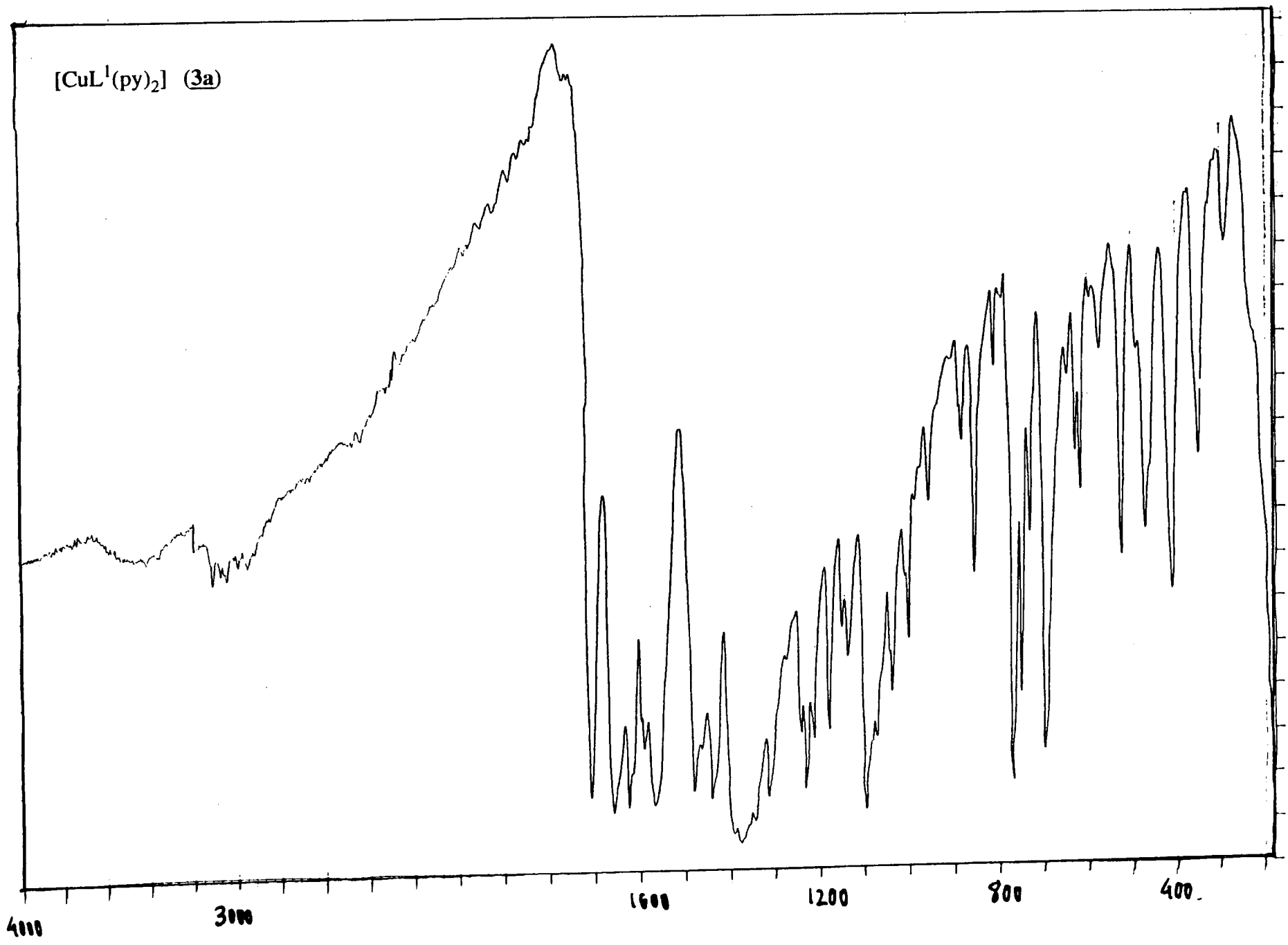
$[\text{CuL}^1(\text{py})]_n(3\text{H}_2\text{O})_n$ (2a)

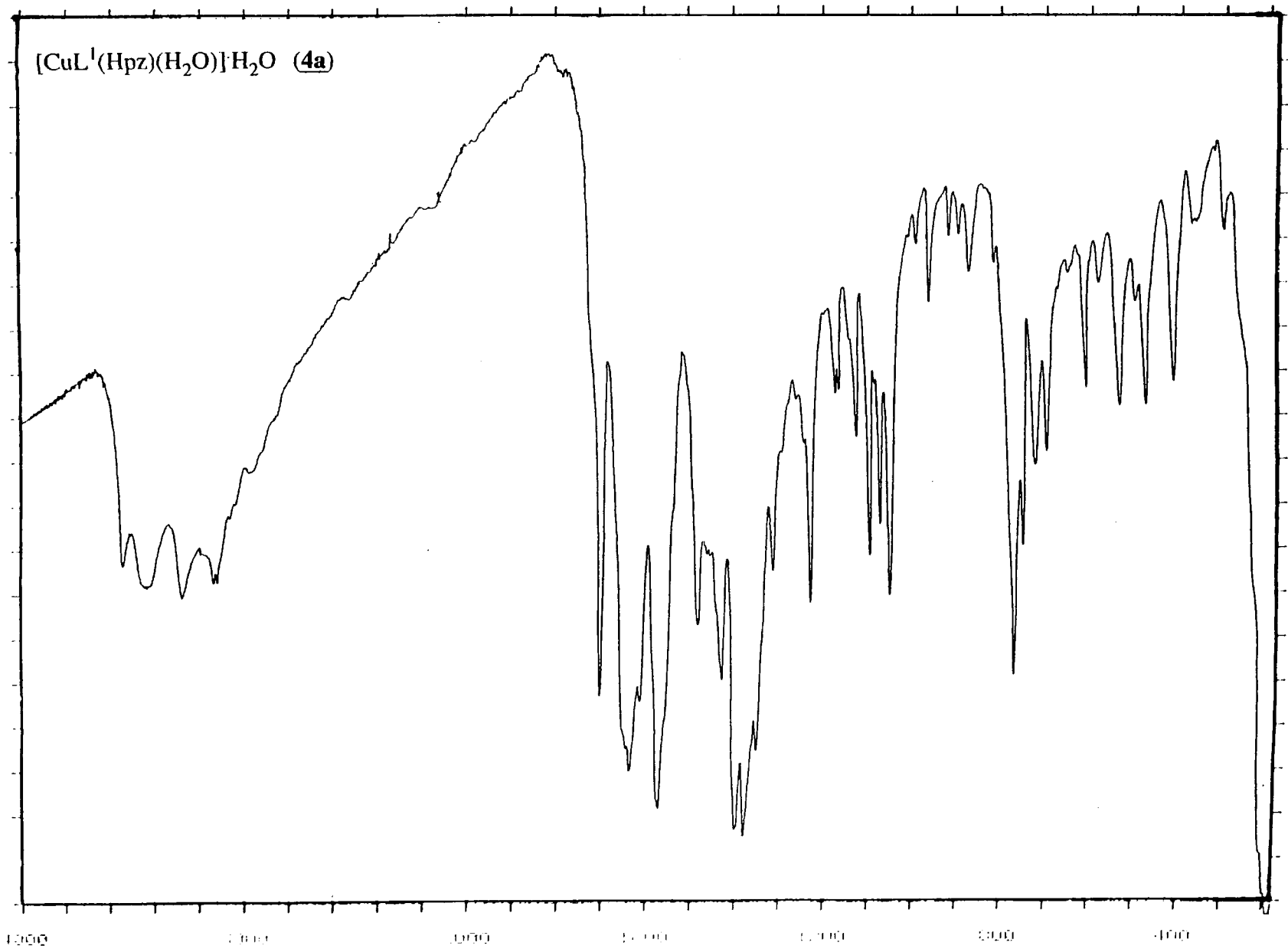


$[\text{CuL}^1(\text{py})]_n(3\text{H}_2\text{O})_n$ (2a)

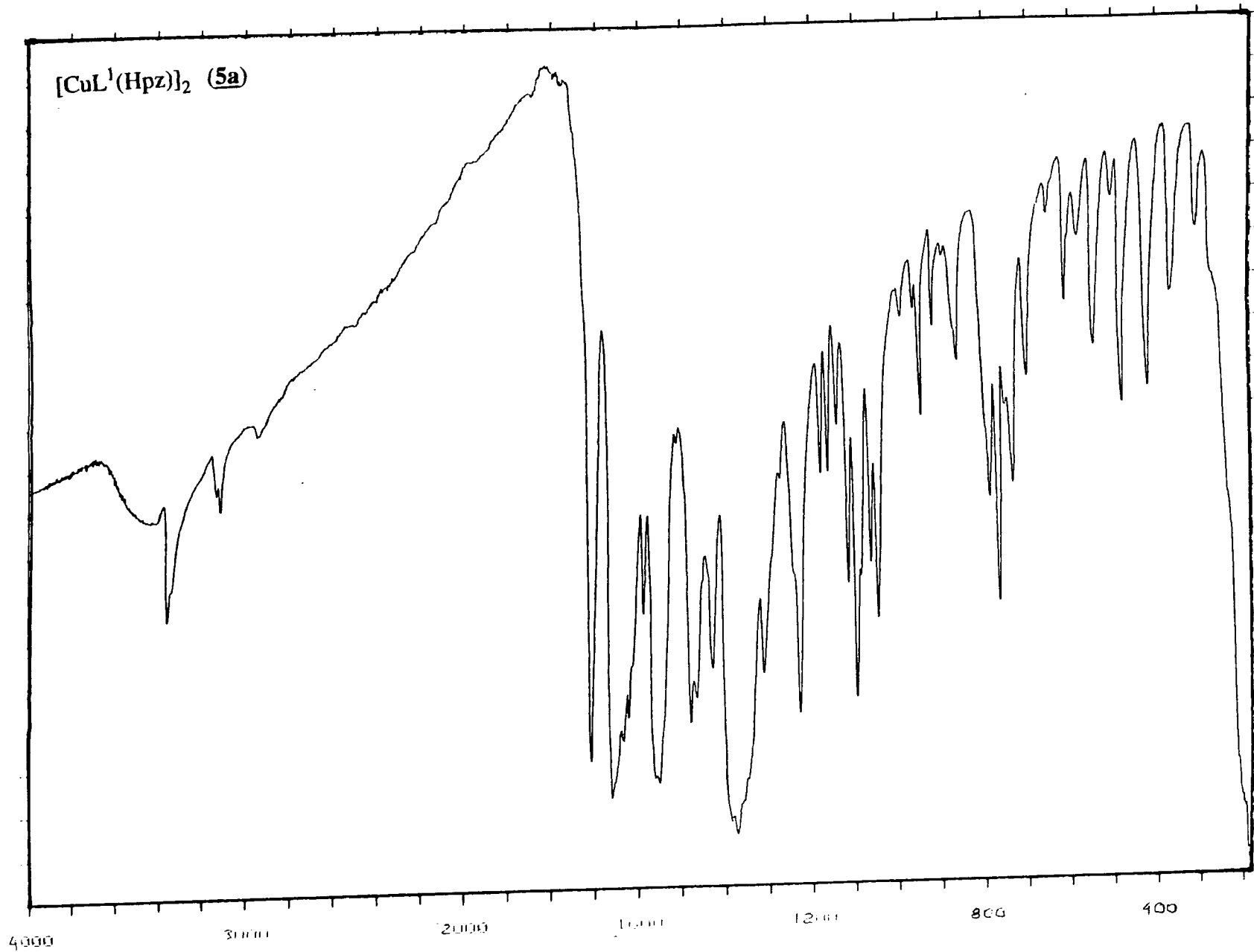


[CuL^I(py)₂] (3a)

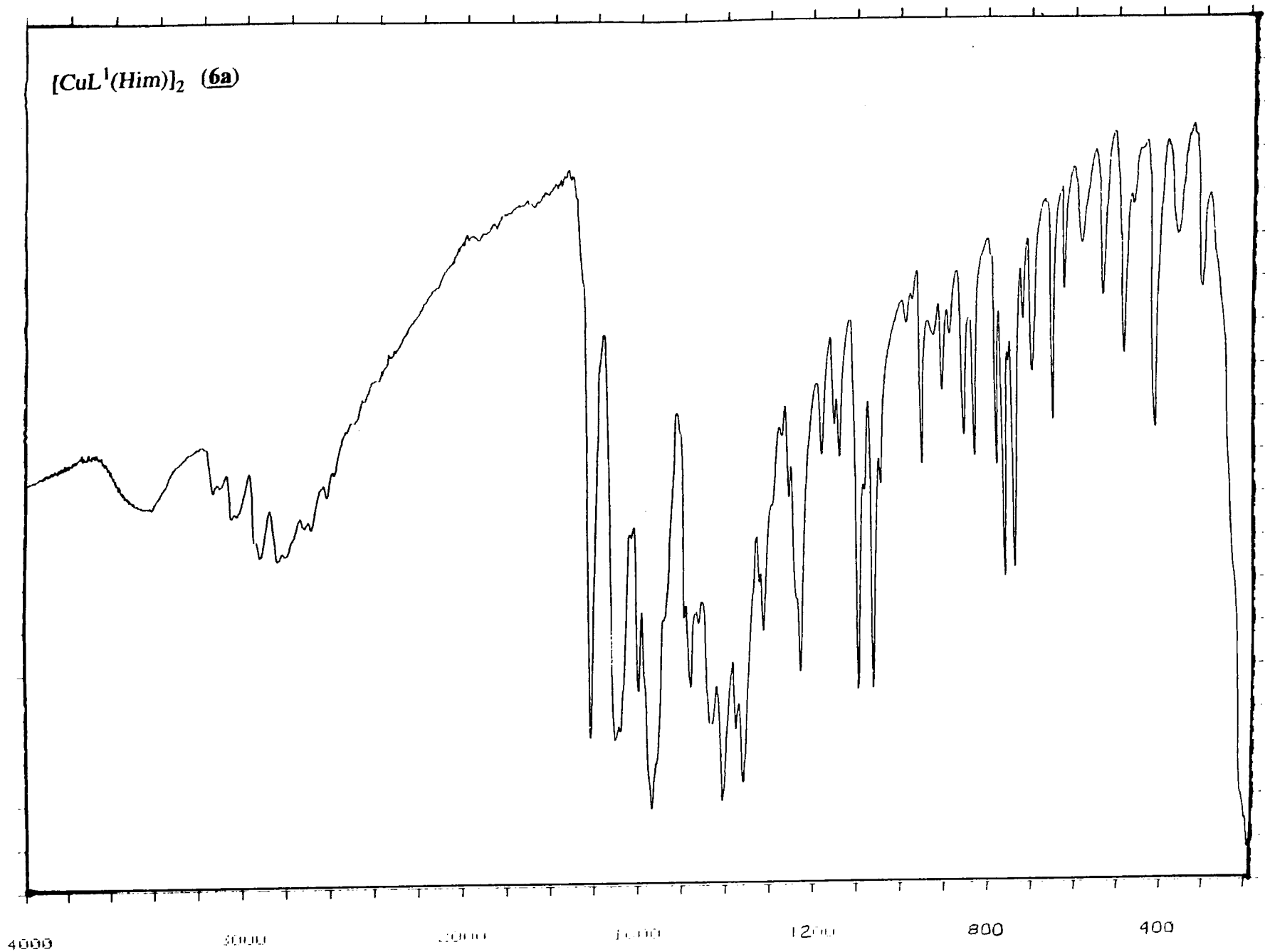




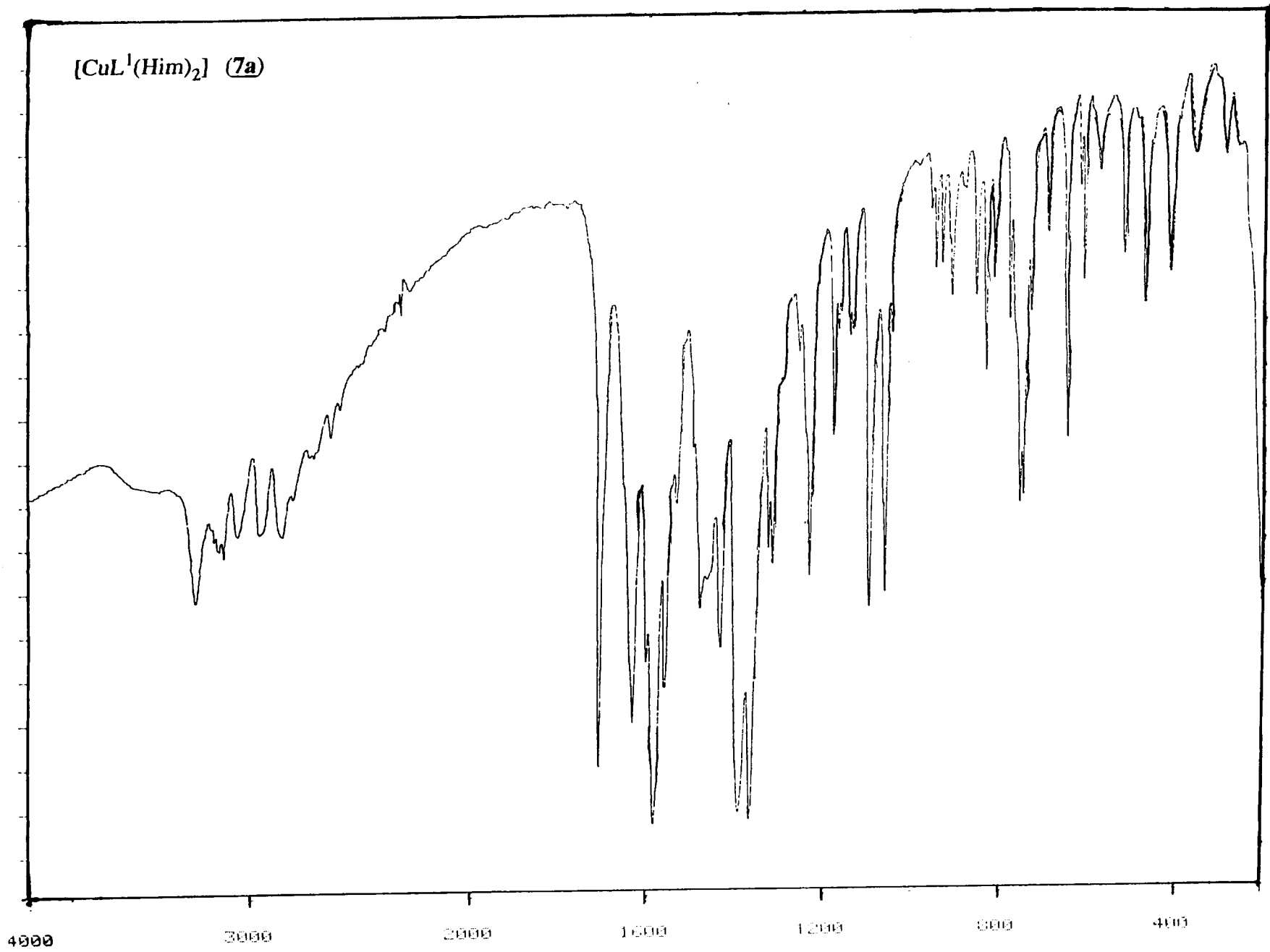
[CuL^I(Hpz)]₂ (5a)

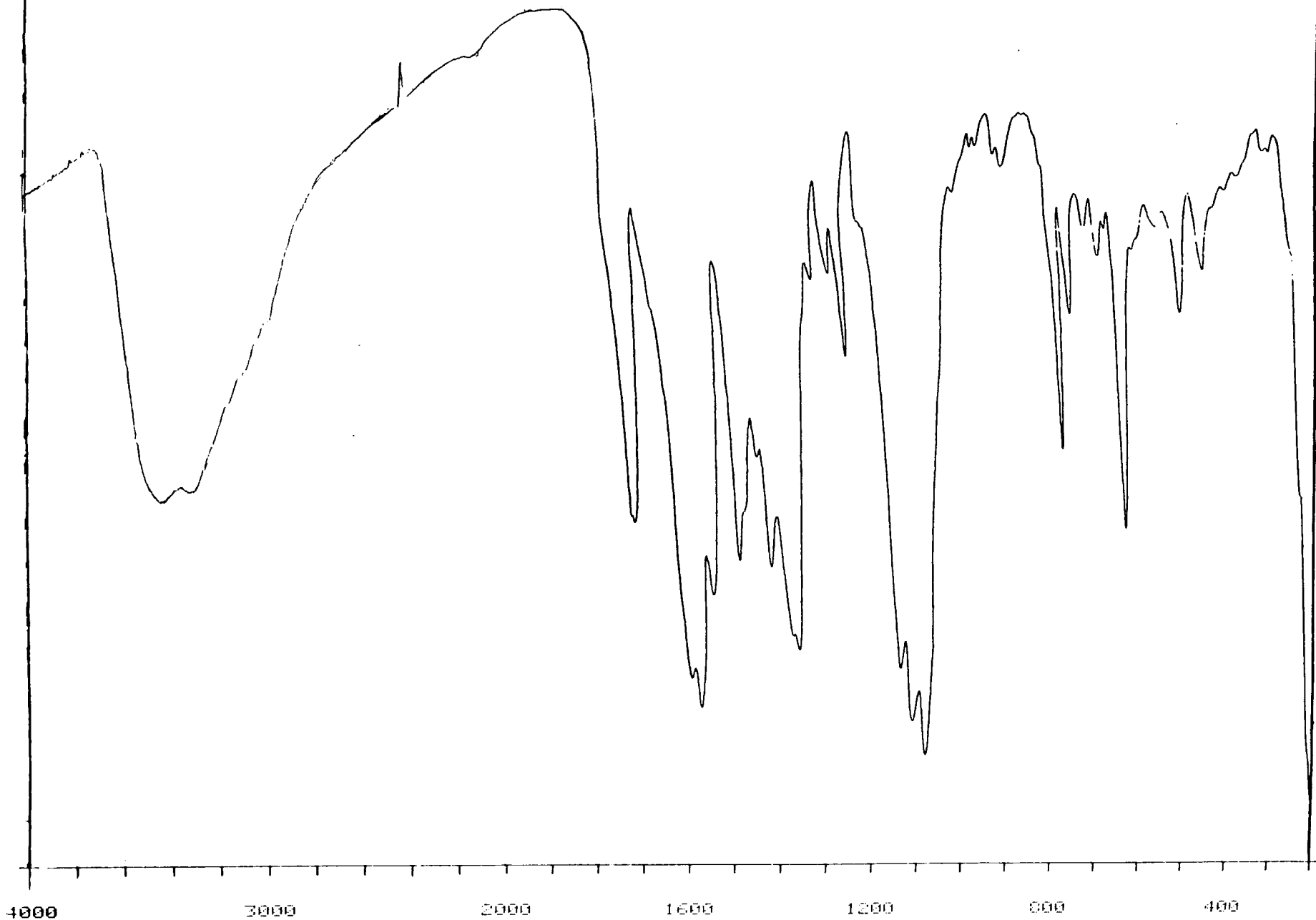
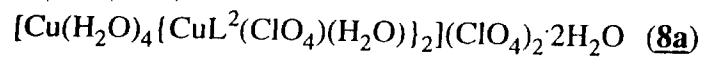


$[\text{CuL}^1(\text{Him})]_2$ (**6a**)

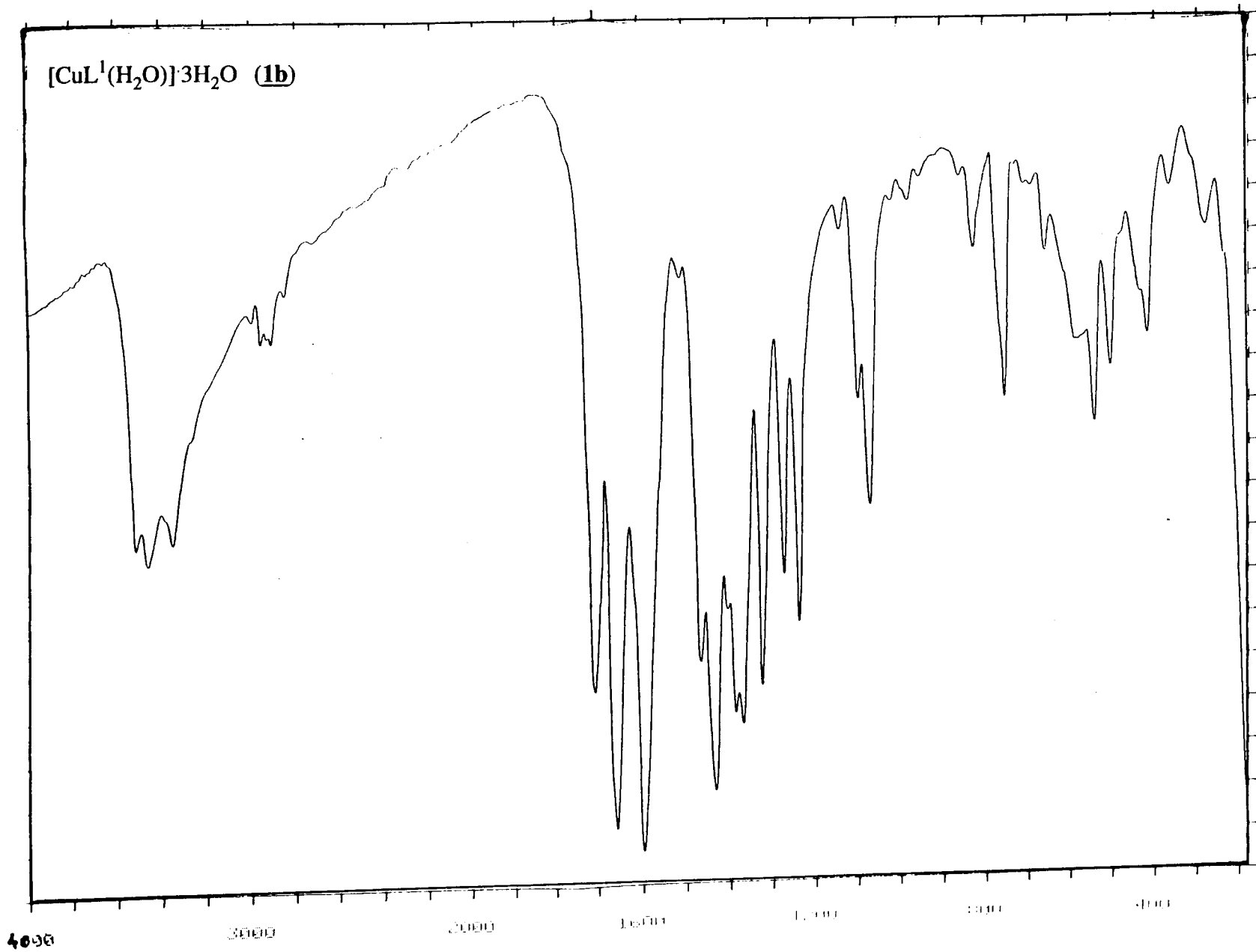


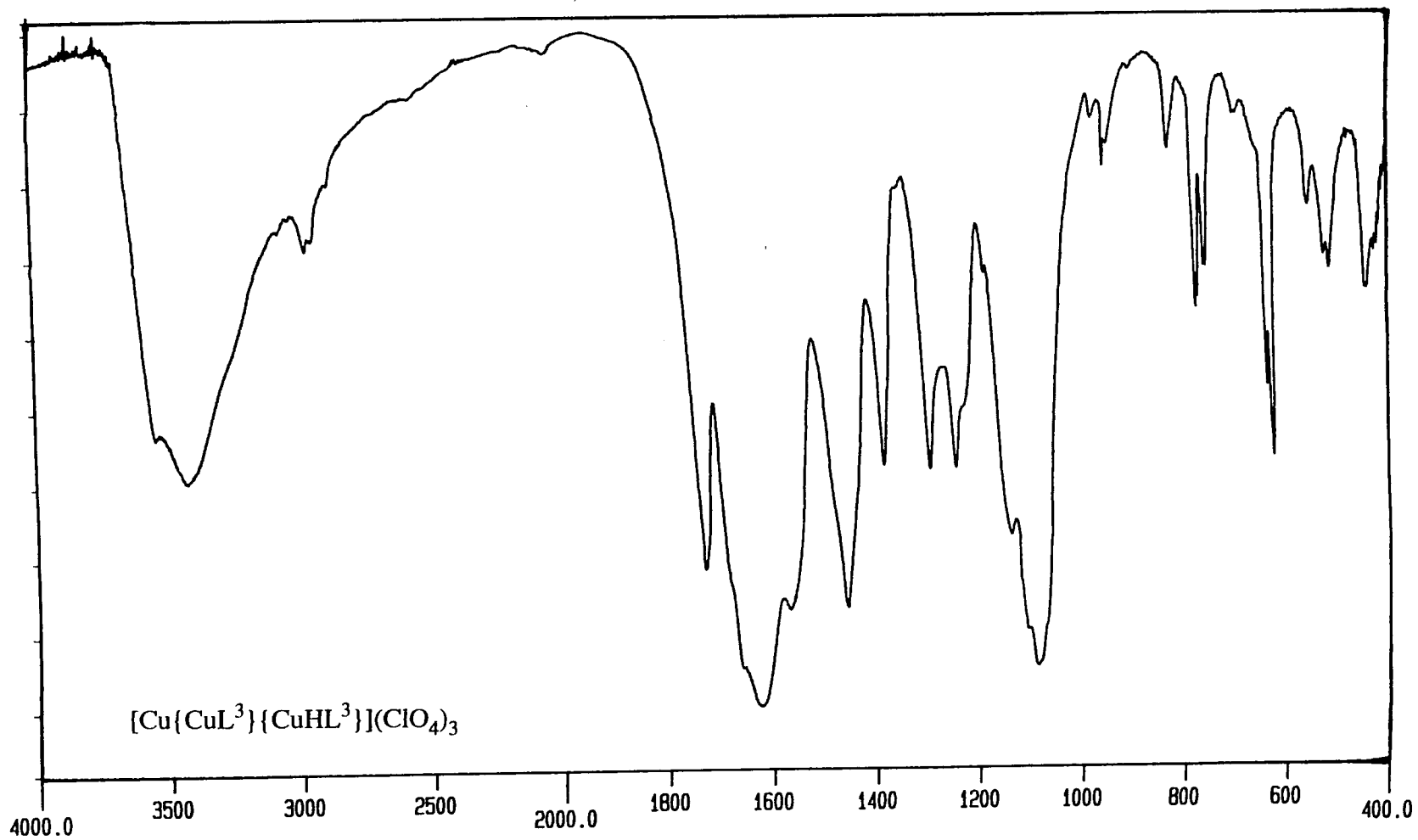
[CuL¹(Him)₂] (**7a**)

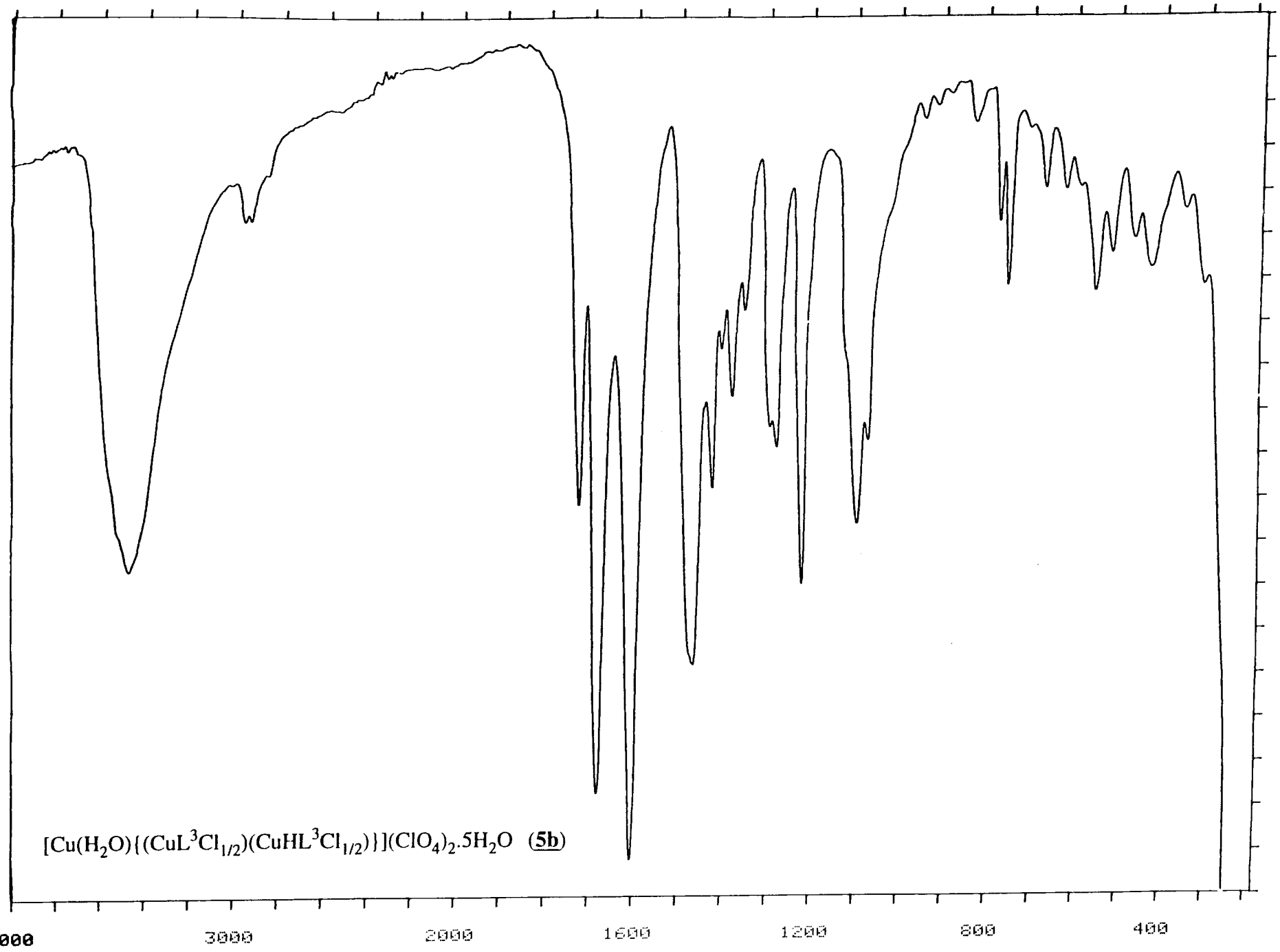




$[\text{CuL}^1(\text{H}_2\text{O})]3\text{H}_2\text{O}$ (**1b**)







V CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en el presente trabajo nos permiten establecer las siguientes conclusiones:

I) La incorporación de un grupo carboxilato en ligandos potencialmente bidentados, en una posición adecuada, permite obtener compuestos polinucleares de Cu(II) en los que el grupo carboxilato hace de puente entre los iones metálicos, adoptando conformación sin-anti. Así, con los ligandos denominados en esta Memoria H_2L^1 y HL^2 , hemos conseguido aislar tres complejos que presentan estas características: $[CuL^1(H_2O)]_n$ (**1a**), $[CuL^1(Hpz)]_2$ (**5a**) y $[Cu(H_2O)_4\{CuL^2(H_2O)(ClO_4)\}_2](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (**8a**).

Los compuestos $[CuL^1(H_2O)]_n$ (**1a**) y $[Cu(H_2O)_4\{CuL^2(H_2O)(ClO_4)\}_2](ClO_4)_2$ (**8a**) presentan comportamiento ferromagnético neto. Este comportamiento es consecuencia de la propia conformación del carboxilato puente, que hace que los orbitales magnéticos del metal presenten una “casi ortogonalidad”, producto de la cual, la componente antiferromagnética es prácticamente nula y la contribución ferromagnética resulta predominante. Los valores relativamente bajos de los parámetros de canje calculado para estos dos compuestos se deben a la naturaleza poliatómica del grupo carboxilato, que hace que no se obtenga, en la región del puente, extremos de densidad de solapamiento importantes, consecuencia de lo cual, la componente ferromagnética no resulta elevada.

En el compuesto $[CuL^1(Hpz)]_2$ (**5a**), la medida de la variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura ha puesto de manifiesto una interacción de cambio casi nula entre los iones Cu(II). La diferencia en la magnitud de la interacción de este compuesto (**5a**) con los anteriores (**1a**) y (**8a**) radica en la mayor distancia Cu-O(17) y en el hecho de que sólo uno de los dos orbitales magnéticos de los átomos de Cu(II) está deslocalizado hacia los orbitales 2p de los átomos de oxígeno del grupo carboxilato, debido a que el grupo carboxilato hace de puente entre ellos, involucrando posición axial para un ion Cu(II) y ecuatorial para el segundo.

Aunque todos los ejemplos existentes en bibliografía de compuestos polinucleares, en los que el carboxilato puente presenta conformación sin-anti, responden a compuestos en cadenas o láminas infinitas, nosotros hemos logrado aislar con los ligandos H_2L^1 y HL^2 , dos compuestos de menor nuclearidad, uno de ellos dinuclear, $[CuL^1(Hpz)]_2$ (**5a**) y un segundo trinuclear, $[Cu(H_2O)_4\{CuL^2(H_2O)(ClO_4)\}_2](ClO_4)_2$ (**8a**). Estos dos compuestos, unidos a uno de naturaleza tetranuclear, previamente aislado en nuestro Grupo de

Investigación, ponen de manifiesto la potencialidad de estos ligandos para obtener una gran variedad de oligómeros de Cu(II) con propiedades estructurales verdaderamente originales.

II) La existencia en H_2L^1 y HL^2 , de otros átomos, como O(6), susceptibles de poder interaccionar con un metal ha permitido la obtención de compuestos como $\{[CuL^1(py)](3H_2O)\}_n$ (**2a**) y $[CuL^1(Him)]_2$ (**6a**), en los que el anillo barbitúrico hace de puente entre los iones Cu(II), generando un compuesto polinuclear en cadena y otro dinuclear, respectivamente. Las propiedades magnéticas de ambos compuestos, de acuerdo con sus analogías estructurales, son similares. Estos dos compuestos presentan un débil acoplamiento magnético, antiferromagnético, el primero y ferromagnético, el segundo.

Asimismo, la existencia de estos átomos, O(6), O(2), O(16), etc, ha permitido la obtención de especies polinucleares de Cu(II) mediante la formación de enlaces de hidrógeno entre los fragmentos mononucleares. No obstante, los dos compuestos aislados, con el ligando L^1 , en el presente trabajo cuyas estructuras pusieron de manifiesto la existencia de enlaces de hidrógenos entre los fragmentos mononucleares, $[CuL^1(Hpz)(H_2O)](H_2O)$ (**4a**) y $[CuL^1(Him)]_2$ (**7a**), presentaron una interacción de cambio prácticamente nula. Estos comportamientos magnéticos son coherentes con la gran extensión de los enlaces de hidrógeno, que impiden un efectivo solapamiento entre los orbitales magnéticos de los átomos de Cu(II).

III) (I+II) El presente trabajo ha puesto de manifiesto la gran versatilidad de este tipo de ligando carboxifenilazopirimidinas para obtener una gran variedad de compuestos, con diferentes propiedades, tanto desde el punto de vista estructural como magnético. De los resultados obtenidos en esta Memoria se deduce que cuando este tipo de ligandos reacciona con Cu(II) se obtienen compuestos polinucleares en los que el grupo carboxilato hace puente entre los iones metálicos. No obstante, si se incorpora un segundo ligando monodentado de tipo diazina (piridina, imidazol o pirazol) en la esfera de coordinación del ion Cu(II), los compuestos polinucleares obtenidos dependen de la naturaleza de esta diazina.

Así cuando se utilizó imidazol y piridina se obtuvieron un compuesto di- y polinuclear en cadena, respectivamente, en los que el grupo que hace de puente entre los iones metálicos es un anillo de barbitúrico, mientras que cuando el ligando monodentado es el pirazol, el

compuesto obtenido es de naturaleza dinuclear y es nuevamente el grupo carboxilato quien actúa de puente entre los átomos de Cu(II).

IV) El trabajo realizado en esta Memoria de Tesis ha puesto de manifiesto la viabilidad de obtener compuestos homo- y heteropolinucleares partiendo del ligando H_2L^3 y siguiendo el esquema de aislar, en primer lugar, el precursor mononuclear que, en una segunda etapa, pueda actuar como "ligando" coordinando un segundo metal, diferente o no al primero.

Un primer compuesto mononuclear, precursor de especies homo- y heteropolinucleares, se ha aislado en la forma $[CuL^3(H_2O)] \cdot 3H_2O$ (**1b**). Su estudio por difracción de R-X ha puesto de manifiesto la existencia de una deslocalización electrónica en la forma didesprotonada del ligando. Si bien, estructuralmente este compuesto puede ser considerado como mononuclear, el estudio de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura mostró la existencia de una interacción antiferromagnética débil, la cual puede ser debida, de acuerdo con la estructura, a la existencia de enlaces de hidrógeno entre estos fragmentos mononucleares.

La reacción de este compuesto $[CuL^3(H_2O)] \cdot 3H_2O$ (**1b**) con una sal de Cu(II) en presencia del "ligando terminal" 2,2'-bipiridilo ha conducido a la obtención del $[CuL^3Cu(bipy)](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (**2b**). El comportamiento diamagnético de este compuesto ha sido explicado en función de la naturaleza del grupo puente nitroso-oximato, el cual está caracterizado por posibilitar un fuerte solapamiento de los orbitales magnéticos del metal, generando una fuerte interacción antiferromagnética. En este compuesto, $[L^3CuCu(bipy)](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (**2b**), esta fuerte interacción hace que a temperatura ambiente el único estado poblado es $S=0$ y el compuesto resulta diamagnético a esta temperatura.

De la reacción del compuesto $[CuL^3(H_2O)] \cdot 3H_2O$ (**1b**) con los macrociclos de Ni(II), denominados NiN_4 y NiN_4 , se obtuvieron los complejos heterobinucleares $[CuL^3(ClO_4)NiN_4](ClO_4) \cdot H_2O$ (**3b**) y $[CuL^3NiN_3](ClO_4)_2 \cdot H_2O$ (**4b**). El estudio por difracción de R-X del compuesto (**3b**) reveló la coordinación de un grupo -N-O y un átomo de oxígeno del anillo de uracilo, correspondientes al precursor (**1b**), al ion Ni(II). Mientras que en el compuesto (**4b**), los ligandos puente entre los iones metálicos son un grupo nitroso-oximato y un átomo de oxígeno del segundo grupo oximato. Estos dos compuestos son una prueba inequívoca de la viabilidad de construir especies heterobimetálicas a partir

del precursor (**1b**).

Las diferentes posibilidades de coordinación del compuesto precursor (**1b**) a un segundo metal: a través de un grupo nitroso-oxima, un solo átomo de oxígeno o del átomo exocíclico O(4a), ponen de manifiesto la versatilidad del compuesto $[\text{CuL}^3(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**1b**), debido a los múltiples “sitios de coordinación externos” que presenta.

De la medida de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura del compuesto (**3b**), se deduce la existencia de una fuerte interacción antiferromagnética entre los iones Cu(II) y Ni(II) dentro de la molécula heterobimetálica ($J = -123.6 \text{ cm}^{-1}$), de forma que, para temperaturas cercanas a 30 K, el momento magnético corresponde al de un solo electrón desapareado, encontrándose únicamente poblado el estado fundamental $S=1/2$. Sin embargo, para el compuesto (**4b**), el apareamiento de dos electrones se alcanza a temperaturas próximas al ambiente, indicando la existencia de una mayor interacción antiferromagnética entre los iones metálicos en el compuesto (**4b**) que en (**3b**).

La naturaleza de la interacción de cambio y la diferencia en la magnitud para uno y otro compuesto se ha explicado en base a la existencia, para ambos compuestos, de un grupo nitroso-oximato en la vía de la interacción de canje y a la mayor contribución a la interacción antiferromagnética de un átomo de oxígeno de un grupo N-O que la de un átomo exocíclico O(4a), en (**4b**) y (**3b**) respectivamente.

V) Aunque se han podido obtener a partir del compuesto (**1b**) una serie de compuestos homo y heterobimetálicos, diversos ensayos con otras sales y complejos metálicos han puesto de manifiesto la mayor reactividad de otro complejo aislado con el ligando H_2L^3 , de fórmula $[\text{Cu}\{(\text{CuHL}^3)(\text{CuL}^3)\}](\text{ClO}_4)_3$, que el compuesto (**1b**). Aunque hasta el momento este compuesto no ha podido ser bien caracterizado, de la reacción con cloruros metálicos se obtiene un compuesto cuyo estudio por difracción de R-X muestra que se trata de un compuesto trinuclear en la que dos unidades $[\text{Cu}(\text{HL}^3)]$ y $[\text{CuL}^3]$ enlazan simultáneamente un ion Cu(II) a través de sus grupos nitroso-oximato. A su vez, un átomo de Cl hace de puente entre los iones metálicos terminales.

Desde el punto de vista magnético, este compuesto puede ser considerado como un triángulo isósceles con dos valores diferentes del parámetro de canje J, uno a través de los grupos nitroso-oximato y otro vía el átomo de Cl en puente. La medida de la susceptibilidad magnética reveló que a temperatura ambiente existe ya un apareamiento de dos electrones y

que el momento magnético se corresponde al de un solo electrón desapareado. Una vez más, el comportamiento magnético ha puesto de manifiesto la efectividad en transmitir la interacción de cambio del grupo nitroso-oximato.

Teniendo en cuenta el carácter triangular de este compuesto y su interacción antiferromagnética, si consideramos que la vía de la interacción de cambio a través del átomo de cloro es también antiferromagnética, podríamos considerar la existencia de un fenómeno de frustración de espín debido a la imposibilidad de distribuir de forma antiparalela los tres electrones de en los tres centros metálicos.