

**UNIVERSIDAD DE GRANADA**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA**



**“NUEVOS MATERIALES MOLECULARES MAGNÉTICOS  
HOMO- Y HETERONUCLEARES DE DIMENSIONALIDAD  
VARIABLE BASADOS EN COMPUESTOS DE  
COORDINACIÓN CON GRUPOS CIANURO, OXALATO Y  
TETRAZOLATO PUENTE”**

**TESIS DOCTORAL**

**ANTONIO RODRÍGUEZ DIÉGUEZ**

**Granada, Diciembre de 2005**



***“NUEVOS MATERIALES MOLECULARES MAGNÉTICOS  
HOMO- Y HETERONUCLEARES DE DIMENSIONALIDAD  
VARIABLE BASADOS EN COMPUESTOS DE  
COORDINACIÓN CON GRUPOS CIANURO, OXALATO Y  
TETRAZOLATO PUENTE”***

Memoria presentada por el doctorando D. Antonio Rodríguez Diéguez para aspirar al grado de Doctor en Ciencias Químicas.

Granada, Noviembre de 2005

Fdo. Antonio Rodríguez Diéguez

El director de la Tesis

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

## 1. INTRODUCCIÓN (PÁG. 1)

### 1.1. Materiales Magnéticos Moleculares basados en compuestos de coordinación. (PÁG. 1)

#### 1.1.1. Complejos con grupos cianuro puente (PÁG. 15)

#### 1.1.2. Complejos con ligandos tetrazolato puente (PÁG. 20)

### 1.2. OBJETIVOS (PÁG. 21)

### 1.3. BIBLIOGRAFÍA (PÁG. 25)

## 2. COMPLEJOS CON GRUPOS CIANURO PUENTE SINTETIZADOS POR RUTAS CONVENCIONALES. (PÁG. 33)

### 2.1. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS PRECURSORES. (PÁG. 34)

#### 2.1.1. Síntesis del ligando *rac*-CTH (*rac*-5,7,7,12,14,14-hexametil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano). (PÁG. 34)

#### 2.1.2. Síntesis del precursor $[\text{Ni}(\textit{rac}\text{-CTH})](\text{ClO}_4)_2$ . (PÁG. 36)

#### 2.1.3. Síntesis del precursor $[\text{Co}(\textit{rac}\text{-CTH})](\text{Cl})_2$ . (PÁG. 37)

#### 2.1.4. Síntesis del precursor $[\text{Cr}(\textit{rac}\text{-CTH})(\text{Cl})_2](\text{Cl})$ . (PÁG. 37)

#### 2.1.5. Síntesis del precursor $[\text{Cu}(\textit{rac}\text{-CTH})](\text{ClO}_4)_2$ . (PÁG. 38)

#### 2.1.6. Síntesis del precursor $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bipy})_2(\text{CN})_2](\text{NO}_3)_3$ . (PÁG. 38)

#### 2.1.7. Síntesis de $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bipy})_2(\text{CN})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . (PÁG. 38)

#### 2.1.8. Síntesis de $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2]\text{NO}_3$ . (PÁG. 39)

### 2.2. SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS OBTENIDOS. (PÁG. 39)

#### 2.2.1. Síntesis del complejo $(\textit{rac}\text{-CTH-H}_2)_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (1). (PÁG. 39)

#### 2.2.2. Síntesis del complejo $\{[\text{Cu}(\textit{rac}\text{-CTH})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$ (2). (PÁG. 40)

#### 2.2.3. Síntesis del complejo $\{[\text{Cu}(\textit{rac}\text{-CTH})]_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$ (3). (PÁG. 40)

#### 2.2.4. Síntesis del complejo $\{[\text{Ni}(\textit{rac}\text{-CTH})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2\}$ (4). (PÁG. 40)

#### 2.2.5. Síntesis del complejo $\{[\text{Ni}(\textit{rac}\text{-CTH})]_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$ (5). (PÁG. 41)

#### 2.2.6. Síntesis del complejo $(\textit{meso}\text{-CTH-H}_2)\{[\text{Ni}(\textit{rac}\text{-CTH})]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2\} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (6). (PÁG. 42)

- 2.2.7. Síntesis del complejo  $\{[\text{Ni}(\text{rac-CTH})]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2[\text{Cu}(\text{cyclam})]\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (7). (PÁG. 42)
- 2.2.8. Síntesis del complejo  $\{[\text{Ni}(\text{rac-CTH})]_2[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{CN})_2]_2(\text{ClO}_4)_4\}$  (8). (PÁG. 43)
- 2.2.9. Síntesis del complejo  $\{[\text{Cr}(\text{rac-CTH})(\text{H}_2\text{O})][\text{Fe}(\text{CN})_6]\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (9). (PÁG. 43)
- 2.2.10. Síntesis del complejo  $\{[\text{Cu}(\text{cyclam})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}$  (10). (PÁG. 44)

### 2.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN. (PÁG. 44)

- 2.3.1. Complejo  $(\text{rac-CTH-H}_2)_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (1). (PÁG. 44)
- 2.3.1.1. Estructura cristalina del compuesto 1. (PÁG. 44)
- 2.3.1.2. Propiedades magnéticas del compuesto 1. (PÁG. 46)
- 2.3.2. Complejo  $\{[\text{Cu}(\text{rac-CTH})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$  (2) (PÁG. 47)
- 2.3.2.1. Estructura cristalina del compuesto 2. (PÁG. 48)
- 2.3.2.2. Propiedades magnéticas del compuesto 2. (PÁG. 51)
- 2.3.3. Complejo  $\{[\text{Cu}(\text{rac-CTH})]_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$  (3) (PÁG. 55)
- 2.3.3.1. Propiedades magnéticas del compuesto 3. (PÁG. 56)
- 2.3.4. Complejo  $\{[\text{Ni}(\text{rac-CTH})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2\}$  (4) (PÁG. 58)
- 2.3.4.1. Estructura cristalina del compuesto 4. (PÁG. 59)
- 2.3.4.2. Propiedades magnéticas del compuesto 4. (PÁG. 62)
- 2.3.5. Complejo  $\{[\text{Ni}(\text{rac-CTH})]_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$  (5). (PÁG. 66)
- 2.3.5.1. Estructura cristalina del compuesto 5. (PÁG. 66)
- 2.3.5.2. Propiedades magnéticas del compuesto 5. (PÁG. 71)
- 2.3.6. Complejo  $(\text{meso-CTH-H}_2)_2\{[\text{Ni}(\text{rac-CTH})]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2\} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (6). (PÁG. 73)
- 2.3.6.1. Estructura cristalina del compuesto 6. (PÁG. 73)
- 2.3.6.2. Propiedades magnéticas del compuesto 6. (PÁG. 76)
- 2.3.7. Complejo  $\{[\text{Ni}(\text{rac-CTH})]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2[\text{Cu}(\text{cyclam})]\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (7). (PÁG. 78)
- 2.3.7.1. Estructura cristalina del compuesto 7. (PÁG. 79)
- 2.3.7.2. Propiedades magnéticas del compuesto 7. (PÁG. 82)
- 2.3.8. Complejo  $\{[\text{Ni}(\text{rac-CTH})]_2[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{CN})_2]_2(\text{ClO}_4)_4\}$  (8). (PÁG. 84)
- 2.3.8.1. Propiedades estructurales del compuesto 8. (PÁG. 84)
- 2.3.8.2. Propiedades magnéticas del compuesto 8. (PÁG. 87)
- 2.3.9. Complejo  $\{[\text{Cr}(\text{rac-CTH})(\text{H}_2\text{O})][\text{Fe}(\text{CN})_6]\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (9). (PÁG. 89)
- 2.3.9.1. Propiedades estructurales del compuesto 9. (PÁG. 89)
- 2.3.9.2. Propiedades magnéticas del compuesto 9. (PÁG. 92)
- 2.3.10. Complejos  $\{[\text{Cu}(\text{cyclam})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}$  (10). (PÁG. 95)

2.3.10.1. Propiedades estructurales del compuesto 10. (PÁG. 95)

2.3.10.2. Propiedades magnéticas del compuesto 10. (PÁG. 100)

## 2.4. REFERENCIAS. (PÁG. 104)

## 3. COMPLEJOS CON GRUPOS CIANURO PUENTE SINTETIZADOS POR VÍA SOLVOTERMAL. (PÁG. 109)

### 3.1. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS PRECURSORES. (PÁG. 110)

3.1.1. Síntesis del ligando (mbpymo). (PÁG. 110)

### 3.2. SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS OBTENIDOS. (PÁG. 111)

3.2.1. Síntesis del complejo  $[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{bipy})_2\text{Cu}_2]$  (11). (PÁG. 111)

3.2.2. Síntesis del complejo  $[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{phen})_2\text{Cu}_2]$  (12). (PÁG. 111)

3.2.3.  $[\text{Cu}_2(\text{CN})_2(\text{bpym})]$  (13). (PÁG. 112)

3.2.4. Síntesis del complejo  $[\text{Cu}_2(\text{CN})_2(\text{bpym})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (14). (PÁG. 112)

3.2.5. Síntesis del complejo  $[\text{Cu}_2(\text{CN})_2(\text{mbpym})]$  (15). (PÁG. 113)

3.2.6. Síntesis del complejo  $[\text{NiCo}(\text{phen})(\text{CN})_4]$  (16). (PÁG. 113)

3.2.7. Síntesis del complejo  $[\text{NiCo}(\text{bipy})(\text{CN})_4]$  (17). (PÁG. 113)

3.2.8. Síntesis del complejo  $[\text{NiCo}(\text{bipy})_2(\text{CN})_4]$  (18). (PÁG. 114)

3.2.9. Síntesis del complejo of  $[\text{Co}(\text{bipy})_2]_2[\text{Co}(\text{CN})_6]_2[\text{Co}(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})]$  (19). (PÁG. 114)

3.2.10. Síntesis del complejo  $\{[\text{Co}(\text{rac-CTH})]_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2\}$  (20). (PÁG. 115)

3.2.11. Síntesis del complejo  $[\text{Co}(\text{phen})_2]_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2(\text{H}_2\text{O})_8$  (21). (PÁG. 115)

3.2.12. Síntesis del complejo  $[\text{Co}(\text{bipy})_2]_4[\text{Co}(\text{CN})_6]_2[\text{Co}(\text{bipy})(\text{CN})_4]$  (22). (PÁG. 115)

3.2.13. Síntesis del complejo  $[\text{Co}_3(\text{bpym})(\text{CN})_5(\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (23). (PÁG. 116)

### 3.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN. (PÁG. 116)

3.3.1. Complejo  $[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{bipy})_2\text{Cu}_2]$  (11). (PÁG. 116)

3.3.1.1. Estructura cristalina del compuesto 11. (PÁG. 117)

3.3.1.2. Propiedades magnéticas del compuesto 11. (PÁG. 121)

3.3.2. Complejo  $[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{phen})_2\text{Cu}_2]$  (12). (PÁG. 124)

3.3.2.1. Estructura cristalina del compuesto 12. (PÁG. 124)

3.3.2.2. Propiedades magnéticas del compuesto 12. (PÁG. 128)

3.3.3. Complejo  $[\text{Cu}_2(\text{CN})_2(\text{bpym})]$  (13). (PÁG. 128)

3.3.3.1. Estructura cristalina del compuesto 13. (PÁG. 129)

3.3.4. Complejo  $[\text{Cu}_2(\text{CN})_2(\text{bpym})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (14). (PÁG. 132)

3.3.4.1. Estructura cristalina del compuesto 14. (PÁG. 132)

- 3.3.5. Complejo  $[\text{Cu}_2(\text{CN})_2(\text{mbpym})]$  (15). (PÁG. 136)
- 3.3.5.1. Estructura cristalina del compuesto 15. (PÁG. 136)
- 3.3.6. Complejos  $[\text{NiCo}(\text{CN})_4(\text{phen})]$  (16),  $[\text{NiCo}(\text{CN})_4(\text{bipy})]$  (17) y  $[\text{NiCo}(\text{CN})_4(\text{bipy})_2]$  (18). (PÁG. 139)
- 3.3.6.1. Estructura cristalina de  $[\text{NiCo}(\text{CN})_4(\text{phen})]$  (16) y  $[\text{NiCo}(\text{CN})_4(\text{bipy})]$  (17). (PÁG. 140)
- 3.3.6.2. Resolución estructural en polvo del compuesto 17. (PÁG. 143)
- 3.3.6.3. Estructura cristalina de  $[\text{NiCo}(\text{CN})_4(\text{bipy})_2]$  (18). (PÁG. 145)
- 3.3.6.4. Propiedades magnéticas de los compuestos 16, 17 y 18. (PÁG. 149)
- 3.3.7. Complejo  $[\text{Co}(\text{bipy})_2]_2[\text{Co}(\text{CN})_6]_2[\text{Co}(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 9.39\text{H}_2\text{O}$  (19). (PÁG. 155)
- 3.3.7.1. Estructura cristalina del compuesto 19. (PÁG. 155)
- 3.3.8. Complejo  $\{[\text{Co}(\text{rac-CTH})]_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2\}$  (20). (PÁG. 159)
- 3.3.8.1. Estructura cristalina del compuesto 20. (PÁG. 159)
- 3.3.9. Complejo  $[\text{Co}(\text{phen})_2]_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2(\text{H}_2\text{O})_8$  (21). (PÁG. 163)
- 3.3.9.1. Estructura cristalina del compuesto 21. (PÁG. 163)
- 3.3.9.2. Propiedades magnéticas de los compuestos 19, 20 y 21. (PÁG. 167)
- 3.3.10. Complejo  $[\text{Co}(\text{bipy})_2]_4[\text{Co}(\text{CN})_6]_2[\text{Co}(\text{CN})_4(\text{bipy})]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (22). (PÁG. 169)
- 3.3.10.1. Estructura cristalina del compuesto 22. (PÁG. 169)
- 3.3.10.2. Propiedades magnéticas del compuesto 22. (PÁG. 174)
- 3.3.11. Complejo  $[\text{Co}_3(\text{bpym})(\text{CN})_5(\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (23). (PÁG. 175)
- 3.3.11.1. Estructura cristalina del compuesto 23. (PÁG. 175)
- 3.3.11.2. Propiedades magnéticas del compuesto 23. (PÁG. 181)

#### 3.4. BIBLIOGRAFÍA. (PÁG. 183)

### 4. COMPLEJOS CON LIGANDOS TETRAZOLATO PUENTE SINTETIZADOS POR VÍA HIDROTERMAL. (PÁG. 189)

#### 4.1. SÍNTESIS DE PRECURSORES. (PÁG. 190)

- 4.1.1. Síntesis de ligando 2-cyano-pirimidina. (PÁG. 190)
- 4.1.2. Síntesis del ligando Hpmzt (5-(pirimidil)tetrazol) (24). (PÁG. 190)

#### 4.2. SÍNTESIS DE COMPLEJOS. (PÁG. 191)

- 4.2.1. Síntesis de  $[\text{Cd}(\text{pmzt})_2]$  (25). (PÁG. 191)
- 4.2.2. Síntesis de  $[\text{Co}(\text{pmzt})_2]$  (26). (PÁG. 192)
- 4.2.3. Síntesis de  $[\text{Fe}(\text{pmzt})_2]$  (27). (PÁG. 192)
- 4.2.4. Síntesis de  $[\text{Ni}(\text{pmzt})_2]$  (28). (PÁG. 192)

- 4.2.5. Síntesis de  $[\text{Ni}(\text{pmzt})(\text{en})_2](\text{Cl})$  (29). (PÁG. 193)
- 4.2.6. Síntesis del complejo  $[\text{Cd}(\mu\text{-N,N}'\text{-C}_5\text{H}_3\text{N}_6)(\mu\text{-Cl})_{0.5}(\mu\text{-N}_3)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})]_n$  (30). (PÁG. 193)
- 4.2.8. Síntesis de  $[\text{Zn}(\text{pmzt})_2](\text{H}_2\text{O})_2$  (31). (PÁG. 194)
- 4.2.9. Síntesis de  $[\text{Mn}(\text{pzt})_2](\text{H}_2\text{O})_2$  (32). (PÁG. 194)
- 4.2.10. Síntesis de  $[\text{Fe}(\text{pzt})_2](\text{H}_2\text{O})_2$  (33). (PÁG. 194)

#### 4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN. (PÁG. 195)

- 4.3.1. Sal sódica del ligando Napmzt (24). (PÁG. 195)
  - 4.3.1.1. Estructura cristalina del compuesto 24. (PÁG. 195)
- 4.3.2. Complejo  $[\text{Cd}(\text{pmzt})_2]$  (25). (PÁG. 200)
  - 4.3.2.1. Estructura cristalina del compuesto 25. (PÁG. 200)
  - 4.3.2.2. Propiedades luminiscentes del compuesto 25. (PÁG. 202)
- 4.3.3. Complejos  $[\text{Co}(\text{pmzt})_2]$  (26),  $[\text{Fe}(\text{pmzt})_2]$  (27) y  $[\text{Ni}(\text{pmzt})_2]$  (28). (PÁG. 203)
  - 4.3.3.1. Estructuras cristalinas de los compuestos 26 y 27. (PÁG. 203)
  - 4.3.3.2. Estructura cristalina del compuesto 28. (PÁG. 207)
  - 4.3.3.3. Propiedades magnéticas de  $[\text{Co}(\text{pmzt})_2]$  (26). (PÁG. 210)
  - 4.3.3.4. Propiedades magnéticas de  $[\text{Fe}(\text{pmzt})_2]$  (27) (PÁG. 212)
  - 4.3.3.5. Propiedades magnéticas de  $[\text{Ni}(\text{pmzt})_2]$  (28) (PÁG. 212)
- 4.3.4. Complejo  $[\text{Ni}(\text{pmzt})(\text{en})_2](\text{Cl}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (29) (PÁG. 214)
  - 4.3.4.1. Estructura cristalina del compuesto 29. (PÁG. 214)
- 4.3.5. Complejo  $[\text{Cd}(\mu\text{-N,N}'\text{-C}_5\text{H}_3\text{N}_6)(\mu\text{-Cl})_{0.5}(\mu\text{-N}_3)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})]_n$  (30) (PÁG. 216)
  - 4.3.5.1. Estructura cristalina del compuesto 30. (PÁG. 217)
- 4.3.6. Complejos  $[\text{Zn}(\text{pmzt})_2](\text{H}_2\text{O})_2$  (31). (PÁG. 221)
  - 4.3.6.1. Estructura cristalina del compuesto 31. (PÁG. 221)
- 4.3.7. bis-*N,N'*-(C<sub>6</sub>N<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)-bisaquo-manganeso(ii) (9) y bis-*N,N'*-(C<sub>6</sub>N<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)-bisaquo-iron(ii) (10). (PÁG. 225)
  - 4.3.7. Estructura cristalina de los compuestos 9 y 10. (PÁG. 226)

#### 4.4. BIBLIOGRAFÍA. (PÁG. 229)

### 5. COMPLEJOS CON LIGANDOS OXALATO-CARBOXILATO PUENTE. (PÁG. 231)

#### 5.1. SÍNTESIS DE LIGANDOS. (PÁG. 231)

- 5.1.1. Síntesis del ligando 2-cyano-pirimidina. (PÁG. 231)
- 5.1.2. Síntesis del ligando 2-amido-pirimidina. (PÁG. 232)
- 5.1.3. Síntesis del ligando 2-carboxi-pirimidina. (PÁG. 232)

## 5.2. SÍNTESIS DE COMPLEJOS. (PÁG. 232)

- 5.2.1. Síntesis del complejo  $[\text{Cu}(\text{2-apym})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{Cl})_2$  (34). (PÁG. 232)
- 5.2.2. Síntesis del complejo  $[\text{Co}_2(\text{2-cpym})_3(\text{OH})]$  (35). (PÁG. 232)
- 5.2.3. Síntesis del complejo  $[\text{Fe}_2(\text{2-cpym})_3(\text{OH})]$  (36). (PÁG. 233)
- 5.2.4. Síntesis del complejo  $[\text{Ni}_2(\text{2-cpym})_3(\text{OH})]$  (37). (PÁG. 233)
- 5.2.5. Síntesis del complejo  $[\text{Co}_2(\text{ox})(\text{pmzt})_2]$  (38). (PÁG. 234)
- 5.2.6. Síntesis del complejo  $\text{K}[\text{Co}_3(\text{CN})_6(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_2]$  (39). (PÁG. 234)
- 5.2.7. Síntesis del complejo  $\text{NH}_4[\text{Cd}(\text{2-cpym})(\text{Cl})_2] \cdot \text{MeOH}$  (40). (PÁG. 234)
- 5.2.8. Síntesis del complejo  $[\text{Mn}_2(\text{ox})(\text{Cl})_2]$  (41). (PÁG. 235)
- 5.2.9. Síntesis del complejo  $[\text{Cd}_2(\text{ox})(\text{Cl})_2(\text{bpym})(\text{H}_2\text{O})_2]$  (42). (PÁG. 235)
- 5.2.10. Síntesis del complejo  $[\text{Mn}_3(\text{2-cpym})(\text{CN})(\text{OH})_4]$  (43). (PÁG. 235)
- 5.2.11. Síntesis del complejo  $[\text{Zn}_2(\text{ox})(\text{pmzt})_2]$  (44). (PÁG. 236)

## 5.3. RESULTADOS Y DISCUSIONES. (PÁG. 236)

- 5.3.1. Complejo  $[\text{Cu}(\text{2-apym})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{Cl})_2$  (34). (PÁG. 236)
  - 5.3.1.1. Estructura cristalina del compuesto 34. (PÁG. 236)
- 5.3.2. Complejos  $[\text{Co}_2(\text{2-cpym})_3(\text{OH})]$  (35) y  $[\text{Fe}_2(\text{2-cpym})_3(\text{OH})]$  (36). (PÁG. 240)
  - 5.3.2.1. Estructura cristalina de los compuestos 35 y 36. (PÁG. 240)
  - 5.3.2.2. Propiedades magnéticas del compuesto 35. (PÁG. 245)
  - 5.3.2.3. Propiedades magnéticas del compuesto 36. (PÁG. 245)
- 5.3.3. Complejo  $[\text{Ni}_2(\text{2-cpym})_3(\text{OH})]$  (37). (PÁG. 246)
  - 5.3.3.1. Estructura cristalina del compuesto 37. (PÁG. 246)
- 5.3.4. Complejo  $[\text{Co}_2(\text{ox})(\text{pmzt})_2]$  (38). (PÁG. 248)
  - 5.3.4.1. Estructura cristalina del compuesto 38. (PÁG. 248)
- 5.3.5. Complejo  $\text{K}[\text{Co}_3(\text{CN})_6(\text{ox})]$  (39). (PÁG. 252)
  - 5.3.5.1. Estructura cristalina del compuesto 39. (PÁG. 252)
  - 5.3.5.2. Propiedades magnéticas del compuesto 39. (PÁG. 257)
- 5.3.6. Complejos  $\text{NH}_4[\text{Cd}(\text{2-cpym})(\text{Cl})_2] \cdot \text{MeOH}$  (40). (PÁG. 258)
- 5.3.7. Complejo  $[\text{Mn}_2(\text{ox})(\text{Cl})_2]$  (41). (PÁG. 261)
  - 5.3.7.1. Estructura cristalina del compuesto 41. (PÁG. 261)
- 5.3.8. Complejo  $[\text{Cd}_2(\text{ox})(\text{Cl})_2(\text{bpym})(\text{H}_2\text{O})_2]$  (42). (PÁG. 265)
- 5.3.9. Complejo  $[\text{Mn}_3(\text{2-cpym})(\text{CN})(\text{OH})_4]$  (43). (PÁG. 269)
  - 5.3.9.1. Estructura cristalina del compuesto 9. (PÁG. 270)
- 5.3.10. Complejo  $[\text{Zn}_2(\text{ox})(\text{pmzt})_2]$  (44). (PÁG. 274)
  - 5.3.10.1. Estructura cristalina del compuesto 10. (PÁG. 274)

**5.4. BIBLIOGRAFÍA. (PÁG. 278)**

**6. CONCLUSIONES. (PÁG. 281)**

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1. Materiales Magnéticos Moleculares basados en compuestos de coordinación.

La *ingeniería cristalina* -construcción planificada de arquitecturas supramoleculares- *de nuevos materiales moleculares polimetálicos con dimensionalidad variable, basados en compuestos de coordinación*, continúa siendo una de las áreas de investigación más importantes y más activas, tanto en Química Inorgánica como en la Química de Materiales. Ello no sólo es debido a las sorprendentes e intrigantes estructuras de dichos materiales, sino, y sobre todo, a las *interesantes propiedades físicas que pueden presentar*. Como las propiedades de un material dependen fundamentalmente de su estructura, el control de la misma nos permitirá manipular y modular sus propiedades. Siguiendo esta estrategia, se han logrado diseñar de forma deliberada materiales moleculares con un amplio espectro de interesantes y útiles propiedades (magnéticas, electrónicas, ópticas, microporosidad, incluyendo cambio iónico y catálisis heterogénea, etc), o asociación de propiedades

(magnetoópticas, fotomagnéticas, magnetoconductoras, magnéticas y nanoporosidad, etc).<sup>1</sup>

El campo de los materiales moleculares con propiedades magnéticas ha experimentado un enorme desarrollo durante las últimas dos décadas.<sup>2</sup> Uno de los motores de la investigación en este campo ha sido la búsqueda de *“imanes moleculares”*. Mediante el control de la interacción de canje magnético entre los iones paramagnéticos y de la estructura molecular del material final, se han logrado preparar con éxito una gran variedad de imanes moleculares con propiedades típicas de los imanes clásicos basados en átomos, tales como coercitividad, temperatura crítica, magnetización remanente, etc. La mayoría de ellos consisten en sistemas extendidos de iones paramagnéticos unidos por ligandos puente que permiten la interacción de canje, generando *ferrí-, ferroimanes o débil ferromagnetismo (“spin-canting”)*. A pesar del gran volumen de resultados en este campo, resulta de gran interés la búsqueda de *nuevos ligandos que puedan utilizarse como bloques precursores* en la construcción de imanes moleculares con nuevas características estructurales e interesantes propiedades.

Una de las principales dificultades a la hora de preparar imanes moleculares es que esta propiedad es, en principio, *intrínsecamente tridimensional (3D)*. Sin embargo, la síntesis de materiales 3D no es fácil, pues la asimetría de las moléculas que se ensamblan tiende a favorecer los materiales 1D y 2D. Una posibilidad *alternativa para obtener imanes moleculares*, la proporcionan moléculas cluster de tamaño nanoscópico, que muestran una *relajación de la magnetización extremadamente lenta* por debajo de una temperatura, denominada *temperatura de bloqueo*.<sup>3</sup> A modo de ejemplo, en la figura 1.1, se muestra el primer imán molecular de este tipo que se obtuvo.

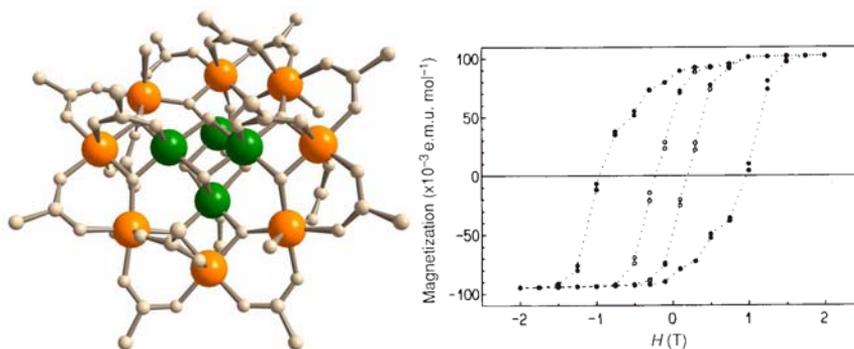


Figura 1.1. Primer SMM,  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ , ( $S = 10$ ). (*Acta Cryst.* **1980**, B36, 2042; *Nature* **1993**, 365, 141).

También se han sintetizado “Single Molecule Magnets” gigantes, como el mostrado en la figura 1.2, que está formado por 84 manganesos generando nanotubos.<sup>4</sup> Este compuesto cuya fórmula es  $[\text{Mn}_{84}\text{O}_{72}(\text{CH}_3\text{COO})_{78}(\text{MeOH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{42}(\text{OH})_6]$  se obtiene partiendo del compuesto anterior mostrado en la figura 1.1.

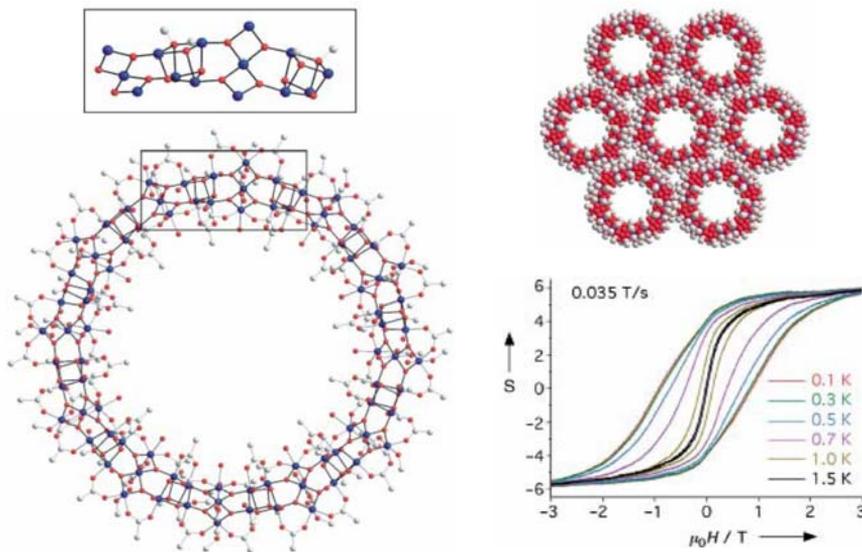


Figura 1.2. SMM gigante formado por 84 manganesos (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2117).

Este comportamiento viene provocado por el *alto valor de espín* del estado fundamental y por la *anisotropía magnética, que es grande y negativa*, haciendo que el espín del estado fundamental encuentre una barrera térmica para invertir su dirección. En estas condiciones las moléculas aisladas se comportan como un imán y dan lugar a histéresis. Por otra parte, estas moléculas se encuentran en la *interfase entre la naturaleza clásica y cuántica*, mostrando efectos cuánticos, tales como interferencia de fase cuántica y efecto túnel en la magnetización. Este tipo moléculas se conocen como “*imanes monomoleculares*” o “*single molecule magnets (SMM)*” (hay que señalar que estas moléculas no son verdaderos imanes, pues para tener un imán es necesario que haya un número infinito de centros acoplados). Se han logrado preparar varios tipos de imanes monomoleculares que contienen manganeso (con diferentes estados o mezcla de estados de oxidación),  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$  y  $\text{V}^{\text{V}}$ , pares  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$  y  $\text{Re}^{\text{II}}\text{-Mn}^{\text{II}}$ , iones lantánidos o pares  $\text{Mn}^{\text{III}}$ ,  $\text{Dy}^{\text{IV}}$  o  $\text{CuTb}$ . A modo de ejemplo, en la figura 1.1, se muestra el primer SMM que se descubrió,  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ , con un estado fundamental  $S = 10$ . En la figura 1.2, se recoge un SMM gigante  $[\text{Mn}_{84}\text{O}_{72}(\text{CH}_3\text{COO})_{78}(\text{MeOH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{42}(\text{OH})_6]$ , que se obtiene a partir del indicado en la figura 1.1, y que forma nanotubos.

Para el desarrollo futuro de este campo se necesitan imanes monomoleculares en los que se aumente la temperatura de bloqueo. Para ello, se debe aumentar el número de espines acoplados (para obtener un espín del estado fundamental más alto) y hacer que la interacción entre los espines de los átomos anisotrópicos individuales sea lo más fuerte posible. Las aplicaciones posibles de estos materiales serían al almacenamiento de información a escala nanométrica, ordenadores cuánticos, y, en general a todos los usos que tienen hoy las partículas magnéticas.

Recientemente, se han descrito en bibliografía otro tipo de imanes moleculares de naturaleza monodimensional, que, por analogía

con los imanes monomoleculares, reciben el nombre de *“imanes cadena”*. En estos sistemas la causa de la relajación lenta de la magnetización no es la anisotropía de las unidades aisladas, sino que está relacionada con un efecto cooperativo dentro de la cadena. Para que una cadena presente este tipo de comportamiento son necesarios los siguientes requisitos: (i) la unidad magnética de la cadena necesita un estado fundamental con espín alto y anisotropía uniaxial, de modo que pueda bloquear su magnetización a lo largo de un eje fácil, (ii) las unidades con alto espín deben interactuar a lo largo de la cadena sin compensar sus espines y (iii) las interacciones intercadenas deben ser muy débiles para evitar las estabilización de un orden tridimensional. El primer imán cadena,  $\text{Co}(\text{hfac})_2(\text{NITPhOMe})$  ( $\text{hfac}$  = hexafluoroacetilacetato,  $\text{NITPhOMe}$  = 4'-metoxi-fenil-4,4,5,5-tetrametilimidazolín-1-óxil-3-óxido), una cadena ferrimagnética, fue publicado por Caneschi y col. en el año 2001. Posteriormente, se han preparado otros imanes monocadena monometálicos de  $\text{Co}^{\text{II}}$  y bimetálicos, entre los que merecen destacarse, las cadenas  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Cu}^{\text{II}}$  y  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-Mn}^{\text{V}}$ .<sup>5</sup> En principio, estos sistemas también podrían utilizarse en el almacenamiento de información. Por ello, se necesitan más ejemplos de este novedoso tipo de materiales, preferiblemente que presenten relajación lenta de la magnetización a temperaturas más altas. A título de ejemplo, en la figura 1.3, se muestra el comportamiento magnético de un imán cadena formado por iones metálicos de  $\text{Mn}^{\text{III}}$  y  $\text{Ni}^{\text{II}}$ , mientras que, en la figura 1.4, se muestra una cadena magnética bimetálica de  $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Cu}^{\text{II}}$ , que presenta también comportamiento de imán.

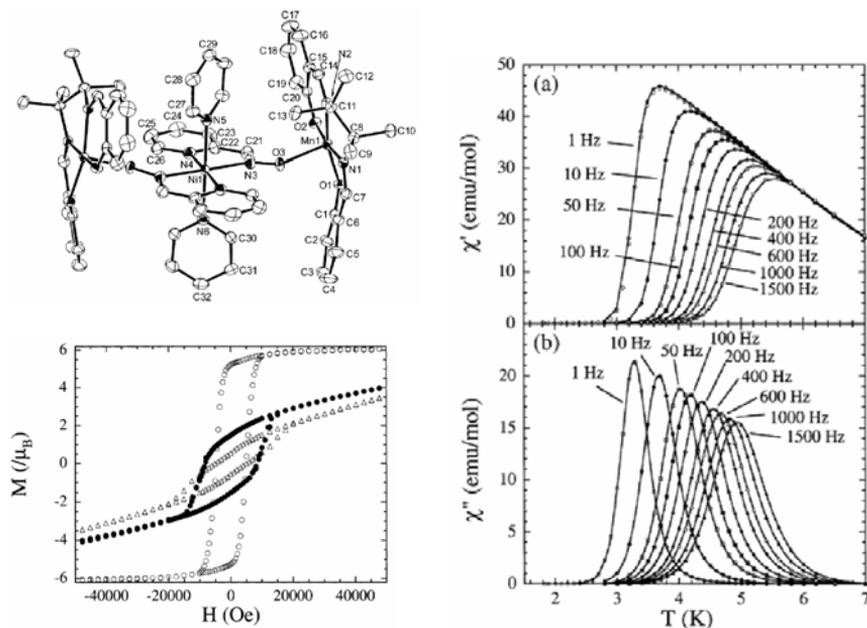


Figura 1.3. Cadena imán  $[\text{Mn}_2(\text{saltmen})_2\text{Ni}(\text{pao})_2(\text{py})_2](\text{ClO}_4)_2$  ( $\text{saltmen}^{2-} = \text{N,N}'\text{-}(1,1,2,2\text{-tetrametileno})\text{bis}(\text{salicilideniminato})$ ;  $\text{pao}^- = \text{piridín-2-aldoximato}$ ) (*J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12837).

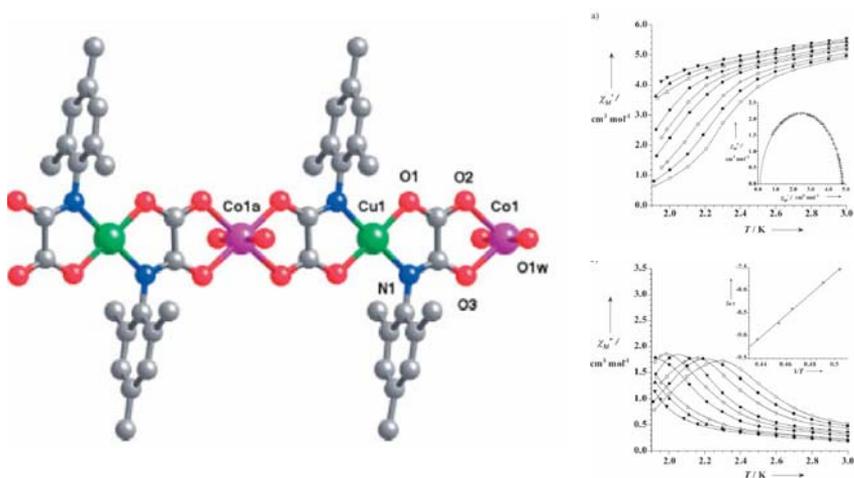


Figura 1.4. Cadena imán  $[\text{CoCu}(2,4,6\text{-tmpa})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{tmpa} = \text{N-2,4,6-trimetilfeniloxamato}$ ) (*Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1597).

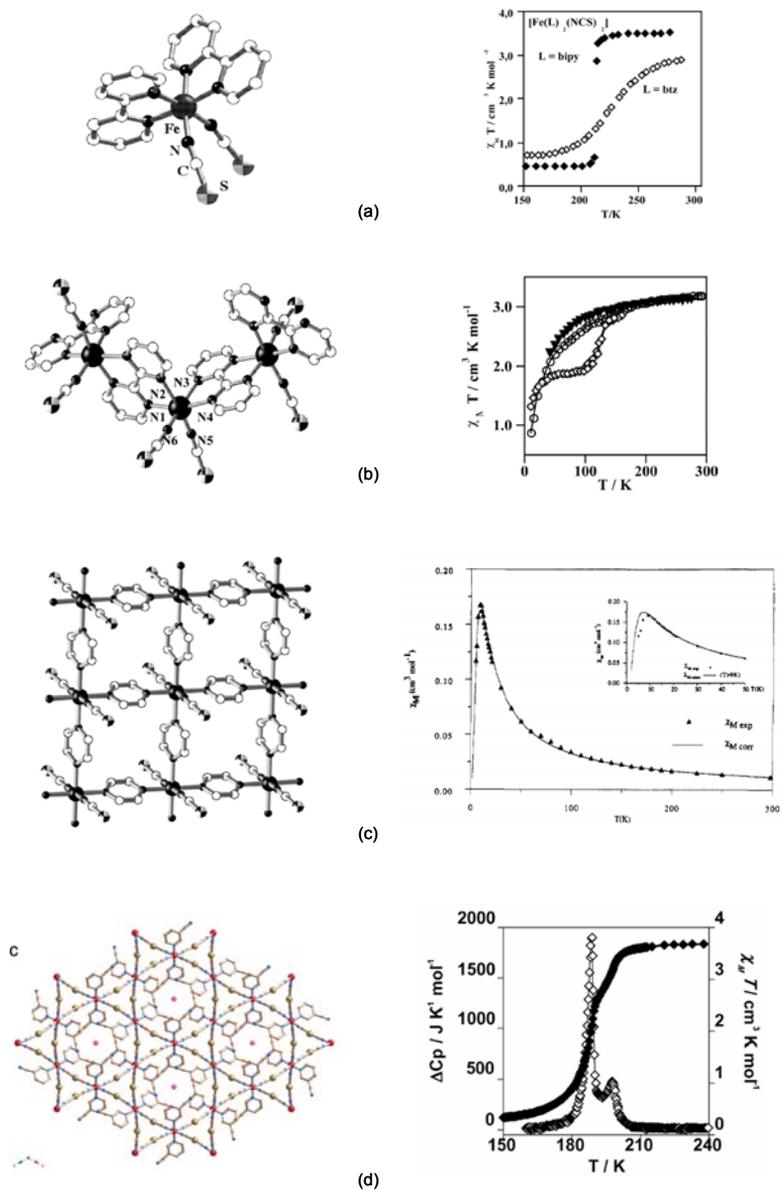


Figura 1.5. Algunos compuestos de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  que presentan transición de espín. (a) Estructura cristalina y propiedades magnéticas del monómero  $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{NCS})_2]$  (*Coord. Chem. Rev.* **2003**, 236, 121). (b) Estructura de  $[\text{Fe}(2,2'\text{-bpy})(\text{NCS})_2]_n$  y su gráfica  $\chi_M T$  vs  $T$  a diferentes presiones (1000 Hpa ( $\blacktriangledown$ ), 0.98 GPa ( $\circ$ ) y 1.18 GPa ( $\diamond$ )) (*Coord. Chem. Rev.* **2003**, 236, 121). (c) Perspectiva de una capa en  $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{NCS})_2]_n$  y gráfica de  $\chi_M$  vs  $T$  (*Inorg. Chem.* **1991**, 30, 2701). (d) Estructura de  $\{\text{Fe}(\text{3CNpy})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2\} \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$  y sus propiedades magnéticas (3CNpy = 3-cianopiridina) (*J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 14224).

Los materiales moleculares que presentan *biestabilidad* (capacidad de un sistema molecular para estar en dos estados electrónicos a la vez a una temperatura determinada), son los sistemas más adecuados para el procesamiento de información. Uno de los ejemplos más característicos de este tipo de comportamiento son los complejos de Fe<sup>II</sup> pseudo-octaédricos que sufren transición de espín (cambio reversible entre los estados de alto y bajo espín mediante variación de temperatura y/o presión e incluso por irradiación con luz).<sup>6</sup> En la figura 1.5, se muestran cuatro ejemplos ([Fe(bipy)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] (monómero), [Fe(2,2'-bpym)(NCS)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (cadena homoquiral), [Fe(pz)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>]<sub>n</sub><sup>7</sup> (capa bidimensional) y {Fe(3CNpy)<sub>2</sub>[Ag(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>}·2/3H<sub>2</sub>O (3CNpy = 3-cianopiridina) (compuesto tridimensional)) de compuestos de Fe<sup>II</sup> en los que se dan transiciones de espín.

Para que este tipo de compuestos puedan presentar aplicaciones técnicas (sensores de presión, equipos ópticos, etc) es necesario que la transición de espín sea abrupta, ocurra a temperatura ambiente, con amplios ciclos de histéresis y con cambios de color. Hay que señalar que los complejos mononucleares, generalmente de fórmula [Fe(L)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] (L = α-diimina), que tienen estas características son muy escasos. En ellos, las interacciones intermoleculares, que se producen como consecuencia de las interacciones de enlace de hidrógeno e interacciones de tipo π-π, son las responsables de este comportamiento. Por tanto, los cambios abruptos en propiedades magnéticas y ópticas se deben a *efectos cooperativos*. Es por ello, por lo que actualmente se sigue la estrategia de obtener compuestos polinucleares con transición de spín, introduciendo ligandos puente que puedan establecer la comunicación entre los centros activos. Como arquetipos de este tipo de sistemas se pueden señalar los complejos dinucleares de Fe<sup>II</sup> con ligandos de tipo bupirimidina, triazolato y 4,7-fenantrolina-5,6-diamina, así como, complejos polinucleares 1D a 3D ensamblados a partir de bloques [M(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> (Pd<sup>II</sup>, Pt<sup>II</sup>, Ni<sup>II</sup>) o [M(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (M = Cu<sup>I</sup>, Ag<sup>I</sup>, Au<sup>I</sup>) con ligandos pirimidina, piridina, pirazina, *trans*-bispiridiletieno, 4,4'-bipiridilo, etc, y Fe<sup>II</sup>.<sup>8</sup> Estos últimos, además de

mostrar transiciones de espín cooperativas con drásticos cambios de color, presentan nanaoporosidad o dependencia de la transición de espín con las interacciones metalofílicas (aurofílicas, argentofílicas, etc). En la figura 1.5, se dan algunos ejemplos de moléculas con distinta nuclearidad y dimensionalidad que presentan transición de espín.

Los materiales moleculares fotomagnéticos tienen también bastante interés en el almacenamiento de datos (memoria fotoinducida) y en el procesamiento de señales.<sup>9</sup> Buenos ejemplos de este tipo de materiales son el derivado del azul de Prusia  $K_{0.2}Co_{1.4}[Fe(CN)_6] \cdot 6,9 H_2O$ , que presenta magnetización fotoinducida reversible, y el compuesto heptanuclear  $[Mo^{IV}(CN)_2(CN-CuL)_6]^{8+}$  (L = tris(2-aminoetilamina), una molécula fotomagnética de alto espín metaestable a 280 K, que por efecto de la luz pasa de forma reversible desde un estado de espín  $S = 0$  a  $S = 3$ . A modo de ejemplo, en la figura 1.6, se muestra un complejo heptanuclear de alto espín fotomagnética.

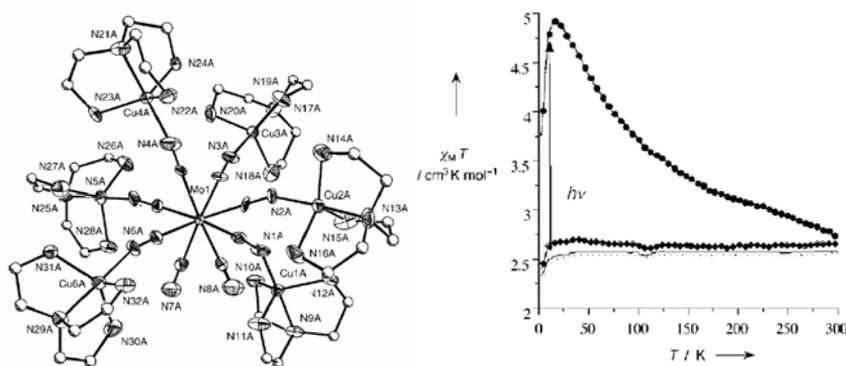


Figura 1.6. Compuesto  $[Mo^{IV}(CN)_2(CN-CuL)_6]^{8+}$  (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5468).

Una de las líneas de investigación que suscitan mayor interés en Ciencia de Materiales y en Magnetismo Molecular es la preparación de materiales *multifuncionales* en los que coexisten dos o más propiedades físicas de interés. Es en este aspecto en el que los materiales moleculares presentan una clara ventaja sobre los materiales inorgánicos

clásicos, pues la versatilidad de la química molecular nos permite diseñar materiales con una combinación inusual de propiedades físicas que no pueden presentar los sólidos inorgánicos basados en átomos. El mejor método para conseguir este tipo de materiales es ensamblar dos bloques precursores con diferentes propiedades físicas, generando bien una sal o bien un sólido extendido, en el coexisten de forma independiente, cooperan (sinergismo) o compiten ambas propiedades. Los materiales multifuncionales más estudiados son aquéllos que combinan *propiedades eléctricas y magnéticas*.<sup>10</sup> La estrategia para obtener este tipo de materiales consiste en formar sales en los que los cationes son dadores orgánicos  $\pi$  electrónicos derivados de tetratiofulavaleno, que aportan conductividad e incluso superconductividad, y aniones de complejos moleculares de coordinación que aportan los momentos magnéticos. Otra posibilidad es utilizar aniones conductores derivados del aceptores orgánicos TCNQ (7,7,8,8-tetraciano-p-quinodimetano) y TCNE (tetracianoetileno) y cationes de complejos metálicos. Esta estrategia ha permitido preparar y caracterizar bastantes compuestos de este tipo, destacando como resultados más importantes: (a) conductores ferromagnéticos moleculares formadas por capas ferromagnéticas  $[\text{MCr}(\text{Ox})_3]$  ( $\text{M} = \text{Co}^{\text{II}}$  y  $\text{Mn}^{\text{II}}$ ) alternadas con capas catiónicas del dador bis(etilenditio)tetratiofulavaleno y BEDT-TTF (figura 1.7); (b) superconductores paramagnéticos formados por aniones magnéticos  $[\text{FeX}_4]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) y cationes bis(etilenditio)tetrasetenafulvaleno (BETS), o bien por aniones  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)]^{3-}$  y cationes del dador BEDT-TTF; (c) antiferromagnetismo y superconductividad en  $\text{BETSFeBr}_4$ .

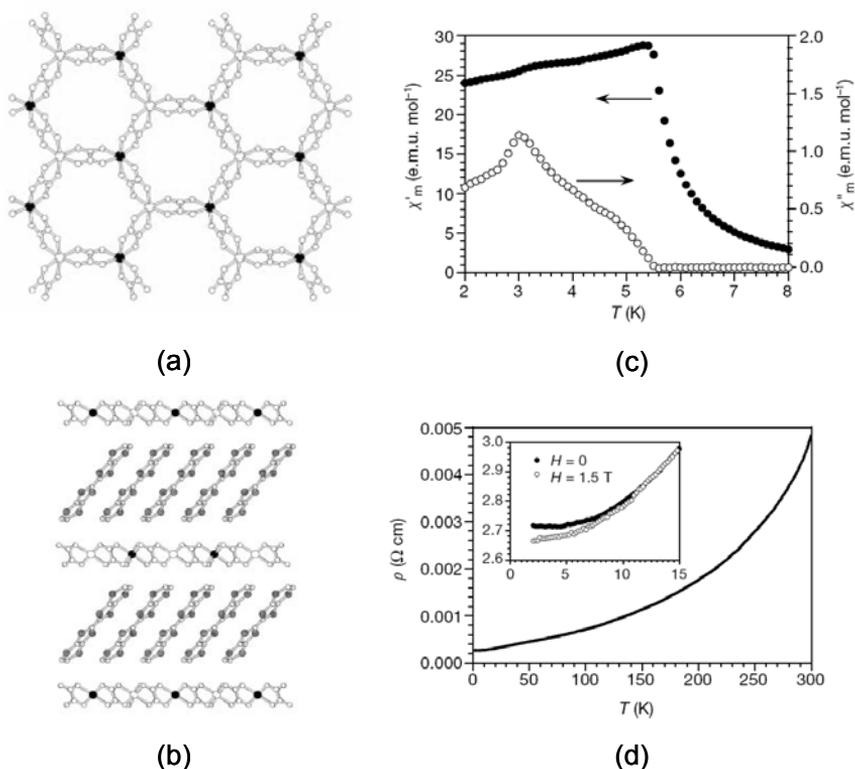


Figura 1.7. (a) Perspectiva de las capas bimetalicas  $[M^{II}M^{III}(Ox)_3]$ . (b) Representación de la estructura híbrida  $[BEDT-TTF]_3[MnCr(Ox)_3]$  a lo largo del eje  $c$  que muestra la alternancia de las capas orgánicas/inorgánicas. (c) Caracterización magnética del material. Componentes de la susceptibilidad ac (en fase (●) y fuera de fase (○)) a 110 Hz. (d) Variación con la temperatura de la resistividad en  $[BEDT-TTF]_3[MnCr(Ox)_3]$  (los valores de  $\rho$  están multiplicados por un factor de  $10^4$ ). La figura insertada representa la magnetoresistencia a baja temperatura en presencia de un campo magnético aplicado perpendicular a las capas (○) (*Nature*, **2000**, 408, 447).

Otro campo en la que los materiales moleculares pueden establecer diferencias significativas con los sólidos inorgánicos clásicos es la *quiralidad*.<sup>11</sup> Cuando un imán es transparente y tiene estructura quiral, es posible que sus cristales presenten anisotropía magnética asimétrica y dicroísmo magnetoquiral. Se han preparado, recientemente, varios compuestos de este tipo, entre los que se pueden destacar los complejos bimetalicos con grupos cianuro puente de tipo  $M^{II}/M^{III} = 3/2$ ,

ensamblados a partir de bloques hexacianoferrato(III) o hexacianocromato(III) y complejos con ligandos quirales, y en los que  $M^{\text{II}} = \text{Ni}^{\text{II}}$  y  $M^{\text{III}} = \text{Fe}^{\text{III}}$  ó  $M^{\text{II}} = \text{Mn}^{\text{II}}$  y  $M^{\text{III}} = \text{Cr}^{\text{III}}$  (figura 1.8).

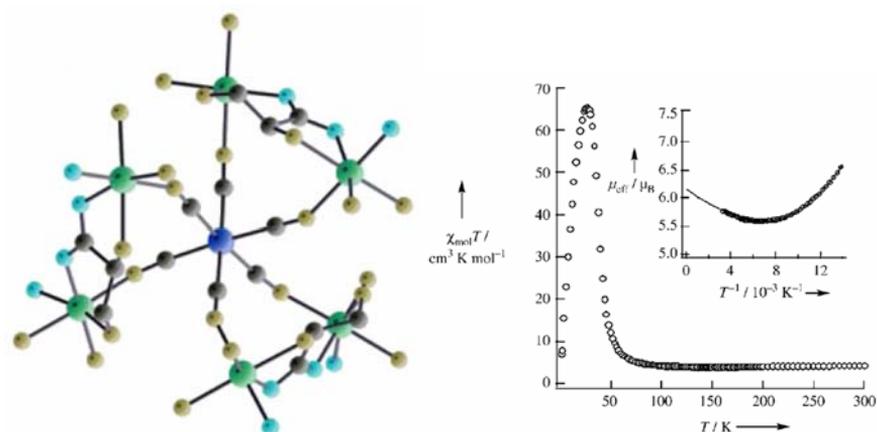


Figura 1.8. Compuesto heptanuclear de  $[\{\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6\}(\text{Mn}^{\text{II}}\text{-NH}_2\text{ala})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  con ligandos quirales L-alanina (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5618).

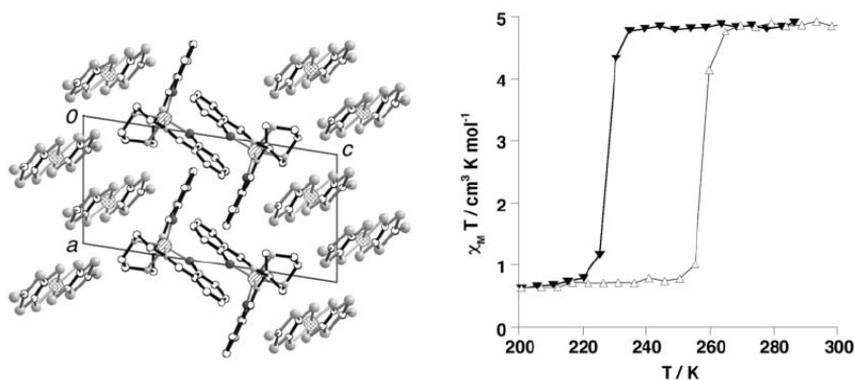


Figura 1.9. Estructura y propiedades magnéticas del compuesto  $[\text{Fe}(\text{sal}_2\text{-trien})][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  (dmit = 2-tioxo-1,3-ditiol-4,5-ditiolato) (*Chem. Comun.* **2005**, 69).

Recientemente, se está explorando la posibilidad de combinar en un mismo material el fenómeno de la *transición de espín con otra propiedad física como, por ejemplo, la conductividad eléctrica*. El primer

paso en esta dirección se ha dado con la síntesis de la sal  $[\text{Fe}(\text{sal}_2\text{-trien})][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ ,<sup>12</sup> que presenta transición de espín a 240 K con histéresis de 30 K y en la que el anión  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  (dmit = 2-tioxo-1,3-ditio-4,5-ditiolato) es susceptible de sufrir una oxidación parcial, generando interesantes propiedades conductoras (figura 1.9).

El término *materiales magnéticos multifuncionales* no solo recoge sistemas en los que se combinan magnetismo y otra propiedad física, sino también sistemas en los que coexisten magnetismo y una propiedad química. Buenos ejemplos de este tipo de compuestos son aquellos en los que coexisten *nanoporosidad* y *magnetismo*.<sup>13</sup> Entre el reducido número de sistemas que combinan estas propiedades hay que destacar los siguientes:  $[\text{Co}_5(\text{OH})_8(\text{chic})\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  (figura 1.10),  $\text{Cu}_3(\text{PTMTC})_2(\text{py})(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  y  $\text{Fe}_2(\text{azpy})_4(\text{NCS})_4\cdot(\text{S})$ .

El primero (donde chic = trans-1,4-cyclohexanodicarboxilato) se deshidrata e hidrata de forma reversible mostrando, tanto el compuesto hidratado como el deshidratado, ordenamiento magnético a 60 K y, por tanto, se comportan como imanes moleculares microporosos (véase figura 1.10).

El segundo compuesto se obtiene a partir de un radical orgánico funcionalizado con tres grupos carboxilato, generándose una estructura abierta microporosa que presenta ordenamiento magnético tridimensional. Además, este material se comporta como *esponja imán*, pues cuando pierde las moléculas de disolvente huésped disminuye su volumen y cuando las incorpora aumenta, modificando simultáneamente sus propiedades magnéticas.

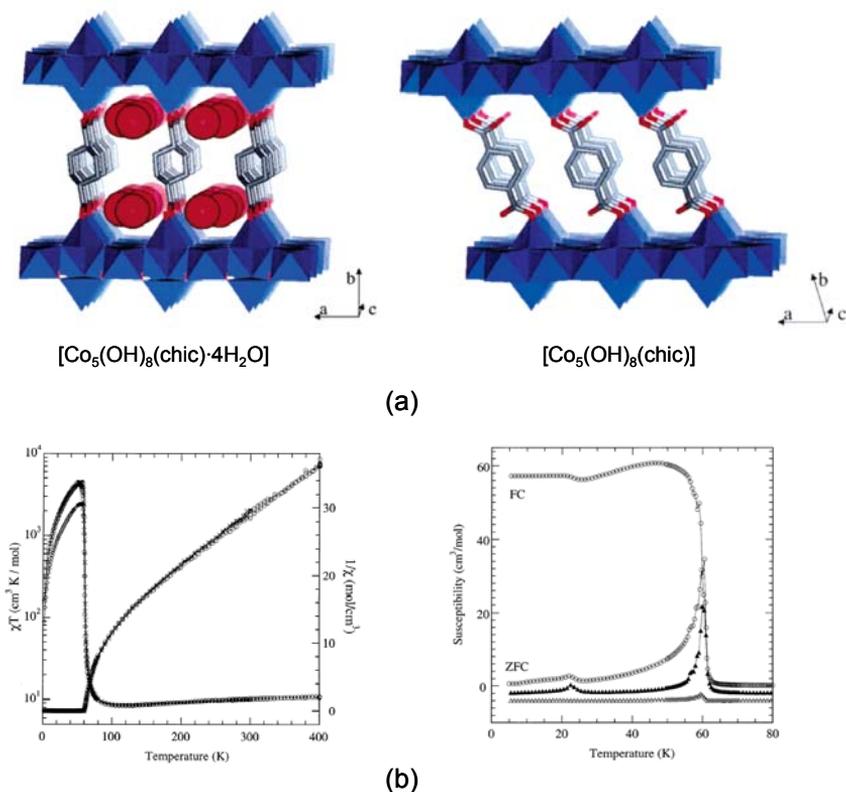


Figura 1.10. (a) Representaciones esquemáticas de las estructuras cristalinas del compuesto  $[\text{Co}_5(\text{OH})_8(\text{chic}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  y  $[\text{Co}_5(\text{OH})_8(\text{chic})]$ . (b) Representación de  $\chi_M$  vs T y  $1/\chi_M$  vs T del compuesto  $[\text{Co}_5(\text{OH})_8(\text{chic}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  original ( $\circ$ ), de su forma anhidra  $[\text{Co}_5(\text{OH})_8(\text{chic})]$  ( $\times$ ) y de la forma rehidratada  $[\text{Co}_5(\text{OH})_8(\text{chic}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  ( $\diamond$ ) (izquierda). Dependencia de la susceptibilidad magnética en un campo dc y ac de 1 Oe:  $\chi_{dc}$  ( $\circ$ , ZFC y FC),  $\chi'$  ( $\blacktriangle$ ),  $\chi''$  ( $\Delta$ ) (derecha) (*Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6709).

El tercer sistema (donde azpy = trans-4,4'-azopiridina y S = EtOH ó 1-PrOH), es un material nanoporoso en el que, como en los anteriores, la pérdida y entrada de moléculas de disolvente es reversible (figura 1.11). El aspecto más destacable de este compuesto es que presenta además transición de espín, mientras que cuando pierde las moléculas de disolvente no tiene esta propiedad. Por tanto, es un sistema nanoporoso con transición de espín. Los dos últimos compuestos podrían tener aplicaciones como sensores magnéticos moleculares, ya que las

interacciones con las moléculas huéspedes alteran sus propiedades magnéticas y, también, en la separación de moléculas de acuerdo a sus propiedades magnéticas. Hay que señalar que la preparación de sistemas de este tipo es uno de los objetivos más importantes en Química de Materiales.

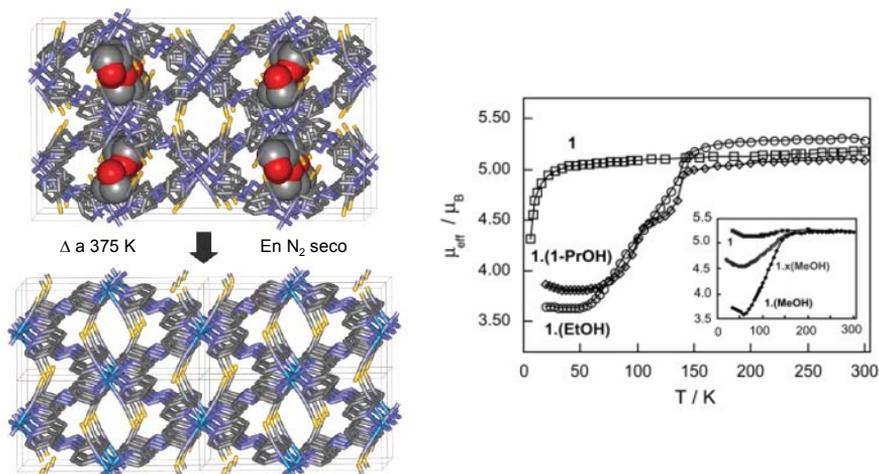


Figura 1.11. Estructuras cristalinas de  $\text{Fe}_2(\text{azpy})_4(\text{NCS})_4 \cdot (\text{EtOH})$  a 150 K y  $\text{Fe}_2(\text{azpy})_4(\text{NCS})_4$  a 375 K (izquierda). A la derecha, se muestra la dependencia del momento magnético con la temperatura de  $\text{Fe}_2(\text{azpy})_4(\text{NCS})_4 \cdot (\text{S})$  en diferentes momentos del proceso de absorción y desorción de los huéspedes (*Science*, **2002**, 298, 1762).

### 1.1.1. Complejos con grupos cianuro puente

En los últimos años, se han dedicado grandes esfuerzos a la investigación dirigida hacia la síntesis y caracterización de complejos metálicos multidimensionales con grupos cianuro puente.<sup>14</sup> La estrategia más común y controlada a la hora de preparar este tipo de sistemas consiste en el autoensamblaje de precursores específicamente diseñados. Normalmente, se utiliza un complejo cianometalato que actúa como ligando y un complejo de un metal de transición con posiciones de

coordinación libres para los átomos de nitrógeno de los grupos cianuro (figura 1.12).

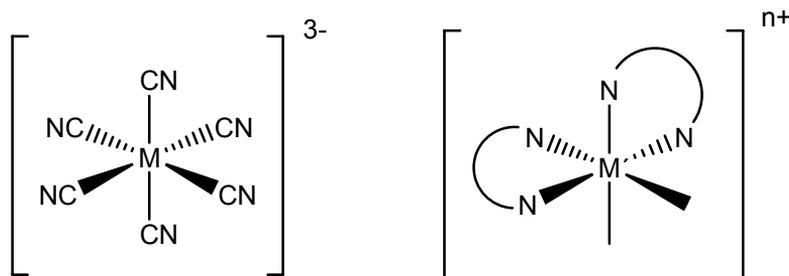


Figura 1.12. Anión  $[M(CN)_6]^{3-}$  y catión  $[M'L_2]^{n+}$ .

Así, la reacción entre los aniones hexacianometalatos  $[M'(CN)_6]^{3-}$  e iones completamente solvatados,  $[M(S)_6]^{2+}$  (donde S = disolvente), lleva a una familia de análogos bimetalicos del Azul de Prusia bien caracterizados,  $Ap[B(CN)_6]_q \cdot nH_2O$ , que poseen una estructura tridimensional cúbica centrada en las caras y se comportan como imanes a temperaturas tan grandes como 376 K.<sup>15</sup> En la figura 1.13, se muestra un análogo estructural al azul de Prusia.

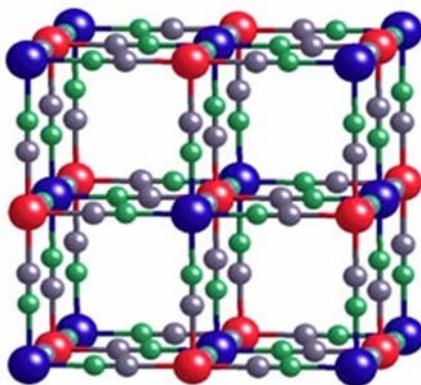


Figura 1.13. Red cristalina de un complejo tipo azul de Prusia,  $KV^{III}[Cr^{III}(CN)_6]$  que se ordena a una temperatura crítica de 376 K.

Estos sistemas bimetalicos poliméricos son extremadamente insolubles y difíciles de cristalizar, por lo que, generalmente, no es posible realizar una correlación entre propiedades y estructura. Un método adecuado para obtener compuestos más cristalinos es reducir la dimensionalidad, utilizando ligandos terminales polidentados que bloquean algunas de las posiciones de coordinación del metal (ya sea de M o de M') y restringen la expansión espacial de la estructura. Siguiendo esta estrategia, se ha logrado preparar una gran variedad de compuestos bimetalicos con grupos cianuro puente, que están jugando un gran papel muy importante en áreas tales como los imanes moleculares, el magnetismo foto-inducido, los materiales de cambio iónico, materiales con propiedades receptor-huésped, materiales para el almacenamiento de gases, catálisis, etc.<sup>16</sup> A modo de ejemplo, en la figura 1.14, se muestran las propiedades magnéticas de una doble cadena en zig-zag ferromagnética bimetalica de hierro-cobalto con grupos cianuro puente que se comporta como “cadena imán”. Por otro lado, en la figura 1.15, se muestra un complejo cluster de átomos de manganeso de valencia mixta con grupos cianuro puente que tiene un comportamiento de SMM.

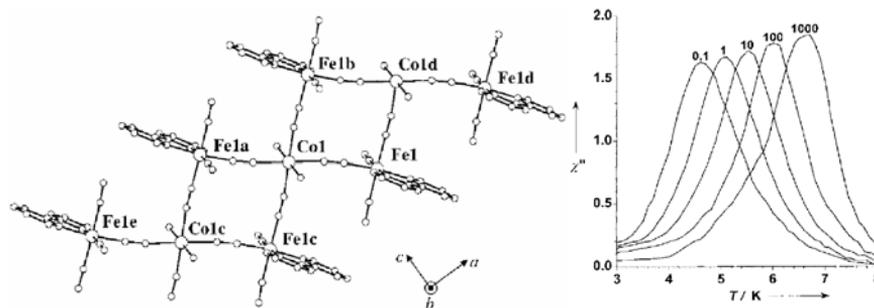


Figura 1.14. Compuesto  $[\{Fe^{III}(L)(CN)_4\}_2Co^{II}(H_2O)_2] \cdot 4H_2O$  que presenta comportamiento de “cadena imán” (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1483).

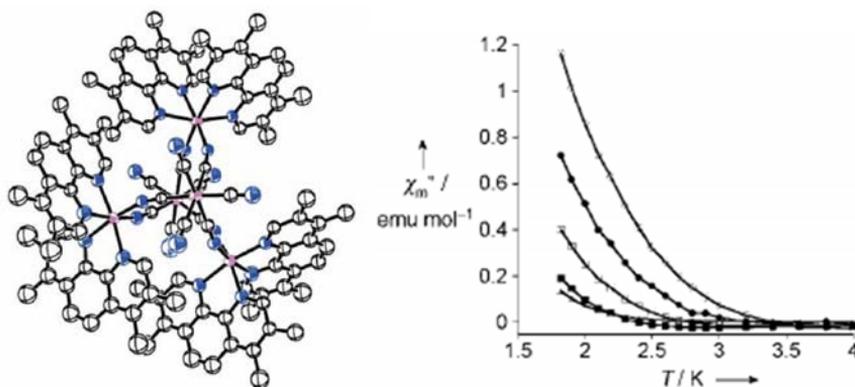


Figura 1.15. Compuesto  $\{[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{tmphen})_2]_3[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2\}$  con comportamiento SMM. (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1523).

La dimensionalidad y topología de estos sistemas ensamblados depende fundamentalmente de la naturaleza de  $\text{ML}_x$  (número y disposición de posiciones de coordinación disponibles en M, geometría de coordinación, volumen de los ligandos, etc) y la conectividad de los bloques precursores cianometalato (número y disposición de las unidades  $\text{ML}_x$  alrededor de  $\text{M}'$ ). La mayoría de estos sistemas han sido ensamblados a partir de aniones hexacianometalatos y complejos metálicos  $\text{ML}_x$  coordinativamente insaturados con dos posiciones de coordinación disponibles en *trans*. Sin embargo, los precursores  $\text{ML}_x$  que tienen dos posiciones de coordinación disponibles en *cis* han sido bastante menos usados en el diseño de compuestos bimetalicos ensamblados con grupos cianuro puente.

La gran mayoría de compuestos polinucleares con grupos cianuro puente se han preparado por rutas convencionales a presión atmosférica, bien mediante el autoensamblaje de varios componentes (cianuro, ión metálico, ligandos polidentados, etc.) o bien mediante el ensamblaje de dos bloques precursores que son compuestos de coordinación; uno con grupos cianuro que pueden hacer de puente (complejo como ligando) y otro con posiciones de coordinación vacantes o accesibles a los átomos de nitrógeno de los grupos cianuro que van a hacer de puente (complejo

como metal). Sin embargo, cada vez se están utilizando técnicas solvotermales para preparar este tipo de compuestos. De hecho, el grupo de Zubieta<sup>17</sup> fue uno de los grupos pioneros en preparar, por vía hidrotermal y a partir de CuCN y ligandos politípicos, una gran variedad de sistemas homometálicos extendidos de dimensionalidad variable con grupos cianuro puente. Hay que señalar que hasta muy recientemente, no se había logrado preparar compuestos bimetálicos con grupos cianuro puente a través de técnicas hidrotermales.

Con el nombre “síntesis hidrotermal” se agrupan una serie de técnicas en la que un líquido, en un recipiente cerrado (figura 1.16), es calentado por encima de su punto de ebullición, lo que genera una presión superior a la atmosférica. El líquido habitual es el agua, de ahí el nombre de síntesis hidrotermal, sin embargo, cada vez cada vez se usan con mayor frecuencia otros medios líquidos (metanol, DMF, etc).<sup>18</sup>



Figura 1.16. Autoclaves utilizadas en síntesis hidrotermal.

El objetivo de esta técnica es lograr una mejor disolución de los componentes de un sistema y así lograr disolver o hacer reaccionar especies muy poco solubles en condiciones habituales. Se ha estimado que el agua calentada a gran temperatura experimenta una disociación mucho mayor que lo habitual a presión ordinaria. Por lo que el agua, como anfótero que es, se comportará a la vez como un ácido y una base bastante fuertes, capaz por tanto, de ataques ácido-base mucho más

agresivos. Se puede potenciar la capacidad de disolución del agua añadiendo mineralizadores (básicos o ácidos), oxidantes, reductores, etc. Además, en estas condiciones el agua suele actuar como agente reductor (liberando oxígeno), por lo que cabe esperar pequeñas variaciones en los estados de oxidación de los elementos.

Un aspecto importante a tener en cuenta es si la temperatura excede o no el denominado “punto crítico” del disolvente (374.1 °C, 218.3 atm para el agua), ya que, por encima de dicho punto tan especial del diagrama de fases, el comportamiento del disolvente será muy distinto “fluido supercrítico” y el aumento de la presión con la temperatura será exponencial. En general, la síntesis solvotermal en condiciones subcríticas dará lugar a sólidos con estructuras más abiertas (tipo zeolitas), mientras que en condiciones supercríticas, el gran aumento de la presión producirá estructuras mucho más compactas (tipo perovskitas).

### **1.1.2. Complejos con ligandos tetrazolato puente**

Como se indicó con anterioridad, existe un gran interés en la búsqueda de nuevos ligandos puente que puedan producir nuevos materiales magnéticos con interesantes estructuras y propiedades. En este sentido, hay que señalar que los tetrazoles sustituidos han resultado ser muy efectivos y versátiles como ligandos puente en la formación de polímeros de coordinación multidimensionales diamagnéticos con interesantes propiedades ópticas,<sup>19</sup> en los que dichos ligandos presentan una amplia variedad de modos de coordinación (figura 1.17).

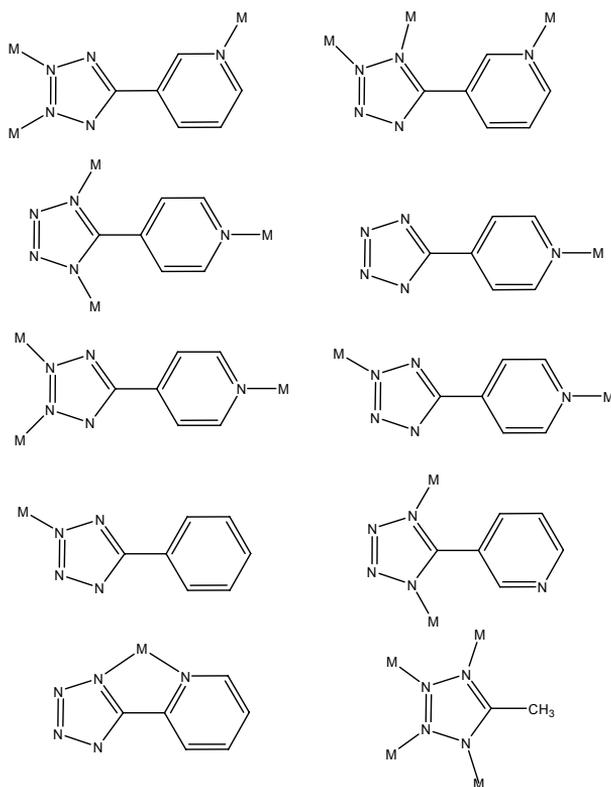


Fig. 1.17. Modos de coordinación de distintos ligandos tetrazolatos sustituidos.

Este tipo de ligandos, en principio, serían buenos candidatos para intentar obtener con iones paramagnéticos materiales poliméricos multidimensionales con nuevas topologías e interesantes propiedades magnéticas.

## 1.2. OBJETIVOS

Una de las áreas de investigación más activas en el campo de los Materiales Moleculares Funcionales es la que se dedica al estudio de compuestos de coordinación polinucleares ensamblados en estructuras organizadas y con propiedades físicas y químicas predeterminadas. Este trabajo de Tesis Doctoral se encuentra inmerso en este campo y tiene

como objetivo fundamental el diseño, síntesis, caracterización estructural y estudio de las propiedades magnéticas de nuevos materiales moleculares basados en compuestos de coordinación de dimensionalidad variable con ligandos puente de tipo cianuro, tetrazolato y carboxilato. Se espera que estos materiales presenten interesantes propiedades magnéticas, bien aisladas o bien combinadas con otra propiedad física.

Los objetivos concretos que se persiguen son:

1) Obtener una familia de complejos bimetálicos y trimetálicos polinucleares con grupos cianuro puente al ensamblar los bloques precursores cianometalato, fundamentalmente  $[M(CN)_6]^{3-}$  ( $M = Fe^{III}, Cr^{III}$ ), y bloques  $[M'(rac-CTH)]^{2+}$  ( $M' = Ni^{II}, Cu^{II}$ ) coordinativamente insaturados (figura 1.18). Los complejos tipo  $ML_x$  con dos posiciones de coordinación libres o accesibles en *cis*, tales como el  $[M'(rac-CTH)]^{2+}$ , han sido relativamente poco utilizados para ensamblarlos con bloques cianometalatos, y ello a pesar de que los sistemas con grupos cianuro puente que se obtienen presentan estructuras y propiedades magnéticas interesantes. Dado que el precursor  $[M'(rac-CTH)]^{2+}$  puede adoptar la configuración plegada con dos posiciones de coordinación accesibles en *cis* pensamos que, en un primer paso, dicha configuración podría ensamblarse a los bloques cianometalato generando estructuras cíclicas con grupos cianuro puente y terminales. Estos últimos, en un segundo paso, podrían conectar otras unidades  $ML_x$  aumentando la dimensionalidad y dando lugar a nuevas sistemas con interesantes propiedades magnéticas.

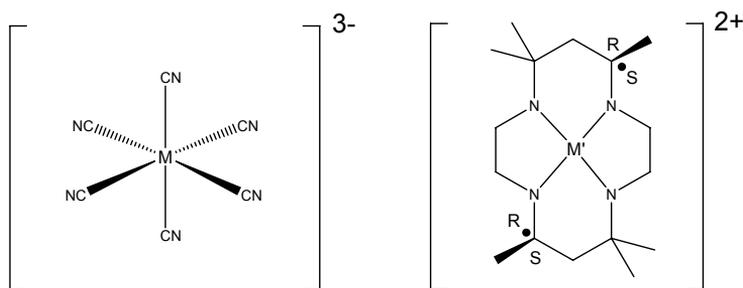


Figura 1.18. Bloques hexacianometalato y  $[M(rac-CTH)]^{2+}$ .

2) Síntesis hidrotermal de complejos polinucleares, bimetálicos o de valencia mixta, de dimensionalidad variable con grupos cianuro puente, utilizando como precursores complejos hexacianometalatos  $[M(CN)_6]^{3-}$  ( $M = Fe^{III}$ ,  $Co^{III}$  y  $Mn^{III}$ ), iones metálicos ( $Cu^{II}$ ,  $Ni^{II}$  y  $Co^{II}$ ) y ligandos de tipo 2,2'-bipirimidina, 2,2'-bipiridina, o-fenantrolina, 4-metil-2,2'-bipirimidina-2-óxido y pirimidina-2-carboxamida-oxima (figura 1.19).

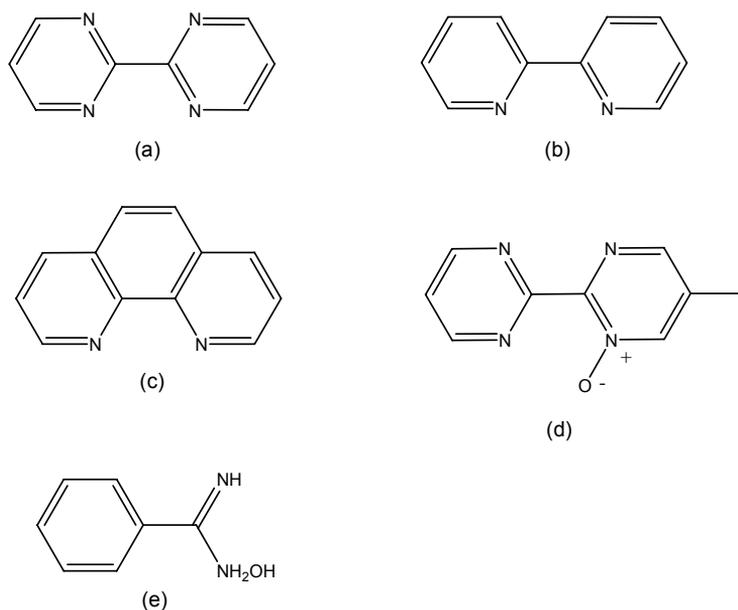


Figura 1.19. Distintos tipos de ligandos empleados. (a) 2,2'-bipirimidina. (b) 2,2'-bipiridina. (c) o-fenantrolina. (d) 4-metil-2,2'-bipirimidina-2-óxido. (e) pirimidina-2-carboxamida-oxima.

3) Se preparará el ligando bis-didentado 5-(2-pirimidil)tetrazol (figura 1.20) y se obtendrán por síntesis directa, a presión atmosférica o por vía hidrotermal, compuestos polinucleares extendidos que, en principio, podrían presentar interesantes estructuras y propiedades.

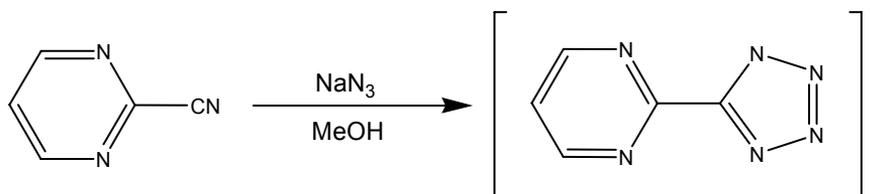


Figura 1.20. Esquema de preparación del ligando tetrazolato bis-didentado 5-(2-pirimidil)tetrazol.

4) Finalmente, se utilizará el precursor 2-ciano-pirimidina en síntesis hidrotermal frente a distintos iones metálicos paramagnéticos. En un principio es de esperar que la 2-ciano-pirimidina se hidrolice generando “*in situ*” el ligando bisdidentado 2-carboxipirimidina (figura 1.21), capaz de dar lugar a sistemas polinucleares multidimensionales con propiedades magnéticas interesantes.

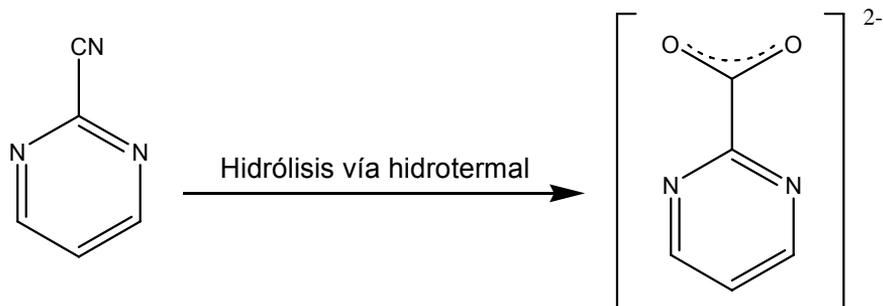


Figura 1.21. Obtención del ligando bisdidentado 2-carboxipirimidina.

### 1.3. BIBLIOGRAFÍA

---

1.- Algunas revisiones seleccionadas sobre materiales moleculares polinucleares basados en compuestos de coordinación. S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 1460. O. M. Yaghi, H. Li, C. Davis, D. Richardson, T. L. Groy. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 474. P.J. Hagrman, D. Hagrman, J. Zubieta, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 2638. A.J. Blake, N.R. Champness, P. Hubberstey, W.S. Li, M.A. Withersby, M. Schröder, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *183*, 117. M.J. Zaworotko, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 3052. B. Moulton, M.J. Zaworotko, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1629. S.A. Oxtoby, N.R. Champness, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *246*, 145. M. Eddaoudi, D.B. Moler, H. Li, B. Chen, T.M. Reinecke, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 319. S. R. Batten, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **2001**, *5*, 107. C. Janiak, *Dalton Trans.*, **2003**, 2781. S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-I. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334.

2.- Algunas de las revisiones y libros más significativos sobre el tema: O. Kahn, "*Molecular Magnetism*", VCH Publishers, Inc., New York (USA), **1993**. Trata los aspectos más importantes del magnetismo molecular, haciendo énfasis en los compuestos de coordinación. O. Kahn, "*Magnetism: A Supramolecular Function*", Eds. NATO ASI Series C484, Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, **1996**. E. Coronado, P. Delhaés, D. Gatteschi, J.S. Millar, "*Molecular Magnetism: From the Molecular Assemblies to the Devices*", Eds. NATO ASI Series E321, Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, **1996**. Estas dos monografías recogen, hasta ese momento, la situación del campo del magnetismo molecular y algunas de sus aplicaciones. J.S. Miller; M. Drillon (Eds), "*Magnetism: Molecules to Materials*" Vol. I, II, III, IV, V., VCH, Weinheim, **2001-2004**. Serie de volúmenes que cubre todos los aspectos, tanto teóricos como experimentales, de los materiales magnéticos moleculares. M. Pilkington, S. Decurtins, "*Perspectives in Supramolecular Chemistry*", *7*, 275, **2003**. Revisión sobre diseño y

---

propiedades de materiales moleculares basados en cianometalatos y tris(oxalatos), materiales con transición de espín y materiales híbridos. Entre las reuniones internacionales dedicadas al tema, merecen ser destacadas las nueve “*International Conferences of Molecule-Based Magnets*” que se han celebrado desde 1989 y en las que se han presentado los aspectos más relevantes de los materiales magnéticos moleculares. Como ejemplo, los *proceedings* de las más recientes se han publicado en números especiales *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, section A, vols. 334-335, **1999** (VI ICMM'98, Seignose, Francia), *Polyhedron*, 20, 1115-1784, **2001** (VII ICMM'00, San Antonio, EEUU), *Polyhedron*, 22, 1727-2572, **2003** (VIII ICMM'02, Valencia, Spain). D. Gatteschi, R. Sessoli, Cornia, “A *Comprehensive Coordination Chemistry II: Magnetism: a General Introduction*”. J.A. McCleverty, T.J. Meyer, 2, 393, **2004**. Describe las técnicas magnéticas que se están utilizando actualmente y el origen de las interacciones responsables del magnetismo cooperativo. *J. Solid State Chemistry*, **2001**, 159, 251. Volumen especial sobre sólidos magnéticos moleculares en memoria de O. Khan. “*Molecule-Based Magnets*”, J.S. Miller, A.J. Epstein (Eds.), *MRS Bulletin*, 25, Noviembre, **2000**. Volumen dedicado monográficamente a imanes moleculares. K.R. Dunbar, R.A. Heintz, *Prog. Inorg. Chem.*, **1997**. M. Verdaguer, A. Bleuzen, V. Marvaud, J. Vaissermann, M. Seuleiman, C. Desplanches, A. Scullier, C. Train, R. Garde, G. Gelly, C. Lomenech, I. Rosenman, P. Veillet, C. Cartier, F. Villain, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 190, 1023. M. Ohba, K. Okawa, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 198, 313. Algunas de las revisiones más significativas sobre imanes que contienen cianuro S.R. Batten, K.S. Murray, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 246, 103. Revisión sobre estructura y magnetismo de imanes que contienen dicianamida.

3.- Algunas revisiones y artículos significativos sobre imanes monomoleculares: G. Christou, D. Gatteschi, D.N. Hendrickson, R. Sessoli, *MRS bull.* **2000**, 25, 66. D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 268. C.J. Millos, C.P. Raptopoulou, A. Terzis, F. Lloret,

---

R. Vicente, S.P. Perlepes, A. Escuer. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 210. E. Coronado, A. Forment-Aliaga, A. Gaita-Ariño, C. Jiménez-Saiz, F.M. Romero, W. Wernsdorfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6152.

4.- A.J. Tasiopoulos, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, K.A. Abboud, G. Christou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2117.

5.- A. Caneschi, D. Gatteschi, N. Laloti, C. Sangregorio, R. Sessoli, G. Venturi, A. Vindigni, A. Rettori, M.G. Pini, M.A. Novak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1760. R. Clérac, H. Miyasaka, M. Yamashita, C. Coulon, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12837. T.-F. Liu, D. Fu, S. Gao, Y.-Z. Zhang, H.-L. Sun, G. Su, Y.-J. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13976. R. Lescouëzec, J. Vaissermann, C. Ruiz-Pérez, F. Lloret, R. Carrasco, M. Julve, M. Verdager, Y. Dromzée, D. Gatteschi, W. Wernsdorfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1483. E. Pardo, R. Ruiz-García, F. Lloret, J. Faus, M. Julve, Y. Journaux, F. Delgado, C. Ruiz-Pérez. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1597. N.E. Chakov, W. Wernsdorfer, K.A. Abboud, G. Christou, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5919.

6.- Algunas revisiones sobre transición de espín: E. König, *Struct. Bonding*, **1991**, *76*, 51. P. Gütllich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2109. P. Gütllich, Y. García, H. Spiering, "Magnetism: Molecules to Materials IV", Wiley-VCH, Weinheim, capítulo 8, **2003**. J.A. Real, A.B. Gaspar, V. Niel, M.C. Muñoz, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *236*, 121. Y. García, V. Niel, M.C. Muñoz, J.A. Real, "Spin crossover in Transition Metal Compounds I", *Topics in Current Chemistry*, **2004**, *233*, 229.

7.- J.A. Real, G. De Munno, M.C. Muñoz, M. Julve, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2701.

---

8.- J.A. Real, A.B. Gaspar, M.C. Muñoz, P. Gutlich, V. Ksenofontov, H. Spiering, *Topics in Current Chemistry*, **2004**, 233, 167. Y. García, V. Niel, M.C. Muñoz, J.A. Real, *Topics in Current Chemistry*, **2004**, 233, 229. A. Galet, V. Niel, M. C. Muñoz, J. A. Real, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 14224.

9.- A. Dei, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 2. O. Sato, T. Iyoda, K. Fujishima, K. Hashimoto, *Science*, **1996**, 271, 704. J.M. Herrera, V. Marvaud, M. Verdagner, J. Marrot, M. Kalisz, C. Mathonière, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5468.

10.- Algunos revisiones y artículos recientes sobre el tema: E. Coronado, A. Forment-Aliaga, J.R. Galán-Mascarós, C. Giménez-Saiz, C.J. Gómez-García, E. Martínez-Ferrero, A. Nuez, F. M. Romero, *Solid State Sciences*, **2003**, 5, 917. M. Clemente-León, E. Coronado y col. "Polyoxometalate Molecular Science", NATO Science Series II98, 417, **2003**. E. Coronado, P. Day, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 5419 y "Magnetism: Molecule to Materials", Vol. V, 105-155, **2004**. L. Ouahab, T. Enoki, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 933. E. Coronado, J.R. Galán-Mascarós, y col. *Nature* **2000**, 408, 447. A.W. Graham, M. Kurmoo, P. Day, *J. Chem. Soc.* **1995**, 2061. H. Kobayashi, H. Tomita, T. Naito, A. Kobayashi, F. Sakai, T. Watanabe, P. Cassoux, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 368. H. Kobayashi, A. Kobayashi, P. Cassoux, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, 29, 325. T. Akutagawa, S. Takeda, T. Hasegawa, T. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 291. L. Ballester, A. Gutiérrez, M.F. Perpiñán, M.T. Azcondo *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 190, 447.

11.- K. Inoue, "Magnetism: Molecule to Materials", Vol. V, 41-69, **2004**. E. Coronado, C. Giménez-Saiz, J.M. Martínez-Agudo, A. Nuez, F.M. Romero, H. Stoeckli-Evans, *Polyhedron*, **2003**, 2435. H. Imai, K. Inoue, K. Kikuchi, Y. Yoshida, M. Ito, T. Sunahara, S. Osaka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5618.

---

**12.-** S. Dorbes, L. Valade, J.A. Real, C. Faulmann, *Chem. Commun.* **2005**, 69.

**13.-** D. Maspoch, D. Ruiz- Molina, J. Veciana en “*Magnetism: Molecule to Materials*”, Vol. V, 261, **2004**. D. Maspoch, D. Ruiz-Molina, K. Wurst, N. Domingo, M. Cavallini, F. Biscarini, J. Tejada, C. Rovira, J. Veciana, *Nature Materials*, **2003**, 2, 190. M. Kurmoo, H. Kumagai, S.M. Hughes, C.J. Kepert, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 6709. G.J. Halder, C.J. Kepert, B. Moubaraki, K.S. Murray, J.D. Cashion, *Science*, **2002**, 298, 1762.

**14.-** K.R. Dunbar, R.A. Heintz, *Prog. Inorg. Chem.* **1997**, 45, 283. M. Verdaguer, A. Bleuzen, V. Marvaud, J. Vaissermann, M. Seuleiman, C. Desplanches, A. Scuille, C. Train, R. Garde, G. Gelly, C. Lomenech, I. Rosenman, P. Veillet, C. Cartier, F. Villain, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 190, 1023. W.P. Fehlhammer, M. Fritz, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1243. M. Ohba, K. Okawa, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 198, 313. J. Černák, M. Orendáč, I. Potočňák, J. Chomič, A. Orendáčová, J. Skoršepa, A. Feher, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 224, 51.

**15.-** A. Ludi, U.H. Güdel, *Struct. Bonding*, **1973**, 1, 14. M.R. Bozorth, J. H. Williams, E.D. Walsh, *Phys. Rev.* **1956**, 103, 572. R. Klenze, B. Kanellakopoulos, G. Trageser, H. H. Eysel, *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 5816. D.W. Griebler, D. Babel, *Z. Z. Naturforsch.*, **1982**, 37, 832. D. Babel, *Comments Inorg. Chem.* **1986**, 5, 285. D. Babel, W. Kurtz, “*Solid State Chemistry*” R. Metselaar, M.J.H. Heijligers, J. Schoonman (eds.), *Elsevier Amsterdam*, **1983**. W. Krutz, D. Babel, *Solid State Commun.* **1983**, 48, 277; S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahes, P. Veillet, M. Verdaguer, *Nature*, **1995**, 378, 701; V. Gadet, T. Mallah, I. Castro, M. Verdaguer, *J. Am. Chem.Soc.* **1992**, 114, 9213. K.R. Dumbbar, R.A. Heintz, *Prog. Inorg. Chem.* **1997**, 45, 283; W.R. Entley, G.S. Girolami, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5165. W.R. Entley, G.S. Girolami, *Science*, **1995**, 268, 397. T. Mallah, S. Thiébaud, M. Verdaguer, P. Veiller, *Science*, **1993**, 262, 1554.

---

16.- H.Z. Kou, S. Gao, C.H. Li, D.Z. Liao, B.C. Zhou, R.J. Wang, Y.D. Li, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6887. M. Ohba, N. Fukita, H. Okawa, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 1733. E. Colacio, M. Ghazi, H. Stoeckli-Evans, F. Lloret, J.M. Moreno, C. Pérez, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4876. S. Ferlay, T. Mallah, J. Vaisserman, F. Bartolomé, P. Veillet, M. Verdaguer, *Chem. Commun.* **1996**, 2481. A. Marvilliers, S. Parsons, E. Rivière, J.P. Audière, M. Kurmoo, T. Mallah, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1287. E. Colacio, J.M. Domínguez-Vera, M. Ghazi, R. Kivekäs, F. Lloret, J.M. Moreno, H. Stoeckli-Evans, *Chem. Commun.* **1999**, 987. H.Z. Kou, S. Gao, W.M. Bu, D.Z. Liao, B.Q. Ma, Z.H. Jiang, S.P. Yan, Y.G. Fan, G.L. Wang, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 2477. H.Z. Kou, S. Gao, D.Z. Liao, Z.H. Jiang, S.P. Yan, Y.G. Fan, G.L. Wang, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 2996. H.Z. Kou, S. Gao, O. Bai, Z.M. Wang, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6287. Z. Chen, J.L. Zuo, F.N. Shi, Y. Xu, Y. Song, X.Z. You, S.S. Raj, H.K. Fun, Z.Y. Zhou, C.M. Che, *Transition Met. Chem.* **2001**, *26*, 345. H.Z. Kou, S. Gao, B.Q. Ma, D.Z. Liao, *Chem. Commun.* **2000**, 1309. F. Bellouard, M. Clemente-León, E. Coronado, J.R. Galán-Mascarós, C.J. Gómez-García, F. Romero, K.R. Dunbar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1603. E. Coronado, C.J. Gómez-García, A. Nuez, F. Romero, E. Rusanov, H. Stoeckli-Evans, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4615. J.A. Smith, J.R. Galán-Mascarós, R. Clérac, J.S. Sun, X. Ouyang, K.R. Dunbar, *Polyhedron* **2001**, *20*, 1727. C.P. Berlinguette, J.A. Smith, J.R. Galán-Mascarós, K.R. Dunbar, *C. R. Acad. Sci. Ser. Ilc: Chim.* **2002**, *5*, 665. C.P. Berlinguette, J.R. Galán-Mascarós, K.R. Dunbar, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3416. K.V. Langenberg, S.R. Batten, K.J. Berry, D.C.R. Hockless, B. Moubaraki, K.S. Murray, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5006. H.Z. Kou, D.Z. Liao, P. Cheng, Z.H. Jiang, S.P. Yan, G.L. Wang, X.K. Yao, H.G. Wang, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 1503. D.G. Fu, J. Chen, X.S. Tan, L.J. Jiang, S.W. Zhang, P.J. Zheng, W.X. Tang, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 220. M. Ferbinteanu, S. Tanase, M. Andruh, Y. Journaux, F. Cimpoesu, I. Strenger, E. Rivière, *Polyhedron* **1999**, *18*, 3019. J.A. Smith, J.R. Galán-Mascarós, R. Clérac, K.R. Dunbar, *Chem.*

---

*Commun.* **2000**, 1077. F. Thétiot, S. Triki, J.S. Pala, C.J. Gómez-García, S. Golhen, *Chem. Commun.* **2002**, 1078. M.S. El Fallah, E. Rentschler, A. Caneschi, R. Sessoli, D. Gatteschi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1947. M. Ohba, M. Yamada, N. Usuki, H. Okawa, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2002**, 379, 241. H.Z. Kuo, S. Gao, J. Zhang, G.H. Wen, G. Su, V. Zheng, X.X. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 11809. N.F. Curtis, *J. Chem. Soc.* **1964**, 2644.

**17.-** D.J. Chesnut, D. Plewak, J. Zubieta, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 2567. D.J. Chesnut, A. Kusnetzow, R. Birge, J. Zubieta, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 2581. D.J. Chesnut, A. Kusnetzow, R. Birge, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 5484. D.J. Chesnut, A. Kusnetzow, J. Zubieta, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 4081. D.J. Chesnut, J. Zubieta, *Chem. Commun.* **1998**, 1707.

**18.-** R.A. Laudise, *Chemical and Engineering News*, **1987**, 65, 30. E. Morán Miguélez, M.A. Alario y Franco, *Anales de Química*, **2002**, vol. 98, número 2, 5.

**19.-** X. Xue, X.S. Wang, L.Z. Wang, R.G. Xiong, B.F. Abrahams, X.Z. You, Z. L. Xue, C.M. Che, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 6544; R.G. Xiong, X. Xue, H. Zhao, X.Z. You, B. F. Abrahams, Z. Xue, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3800; L.Z. Wang, Z.R. Qu, H. Zhao, X.S. Wang, R.G. Xiong, Z.L. Xue, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 3969; F.A. Mautner, C. Gspan, K. Gatterer, M.A. S. Goher, M.A.M. Abu-Youssef, E. Bucher, W. Sitte, *Polyhedron* **2004**, 23, 1217; C. Jiang, Z. Yu, S. Wang, C. Jiao, J. Li, Z. Wang and Y. Cui, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3662; J. Tao, Z.J. Ma, R.B. Huang, L.S. Zheng, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 6133; X.J. Mo, E.Q. Gao, Z. He, W.J. Li, C.H. Yan, *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, 7, 353; H. Zhao, Q. Ye, Q. Wu, Y.M. Song, Y.J. Liu, R.G. Xiong, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1367.

## 2. COMPLEJOS CON GRUPOS CIANURO PUENTE SINTETIZADOS POR RUTAS CONVENCIONALES.

En este capítulo se recogen los resultados para la familia de complejos bimetalicos y trimetalicos polinucleares con grupos cianuro puente, que se obtienen al ensamblar los bloques precursores  $[M(CN)_6]^{3-}$  ( $M = Fe^{III}, Cr^{III}$ ) y  $[M'(rac-CTH)]^{2+}$  ( $M' = Ni^{II}, Cu^{II}$  y  $Cr^{III}$ ). El precursor  $[M'(rac-CTH)]^{2+}$  puede adoptar configuración plegada con dos posiciones de coordinación accesibles en *cis* que al ensamblarse con los bloques cianometalatos generaría cuadrados moleculares. Además, con grupos cianuro puente terminales, éstos podrían unirse a otros complejos con posiciones accesibles para dar lugar a estructuras y topologías más complejas.

## 2.1. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS PRECURSORES.

El ligando *rac*-CTH y los precursores  $[M^i(\textit{rac}\text{-CTH})]^{2+}$  se prepararán siguiendo métodos descritos en bibliografía.

### 2.1.1. Síntesis del ligando *rac*-CTH (*rac*-5,7,7,7,12,14,14-hexametil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano).

Existen varias recetas para la obtención de este ligando macrocíclico.<sup>1</sup> En nuestro caso, se siguió el siguiente método.

A 500 ml de acetona seca (secada con tamiz molecular calentado a 200 °C durante un día) se le adicionan 22.2 ml de etilendiamina. Después de agitarse unos minutos se empezaron a añadir gota a gota 28.5 ml de ácido perclórico (70%). Se empleó un tiempo de 30 minutos en la adición del ácido. Se observó que, en el transcurso de la adición, la disolución se calienta y adquiere un color anaranjado-rojizo. A continuación, precipita un polvo blanco. Una vez terminada la adición se agitó más fuertemente y se dejó enfriar a temperatura ambiente. Se filtraron 42 g que se lavaron con acetona (figura 2.1).

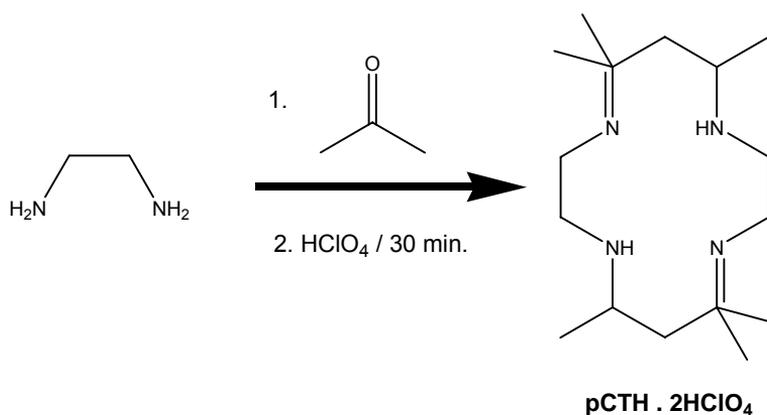


Figura 2.1. Síntesis de pCTH · 2HClO<sub>4</sub>.

A una suspensión de 42 g en 250 ml de metanol absoluto se le adicionan, alternativamente en pequeñas porciones, 8 g de borohidruro sódico y 7 g de hidróxido sódico durante una hora. En el transcurso de ese tiempo, el producto se disuelve quedando algunas partículas en suspensión. Se pone a reflujo durante quince minutos. Se deja enfriar y, a continuación, se le adicionan 21 g de hidróxido sódico disuelto en 500 ml de agua. Rápidamente comienza a precipitar un polvo blanco que después de agitarse durante dos horas se filtró y lavó con agua fría. Se obtuvieron 22 g que se dejaron secar al aire durante 48 horas.

Posteriormente, estos 22 g se disolvieron en 255 ml de metanol absoluto en caliente y se puso a reflujo. Se filtró en caliente para eliminar las impurezas existentes. A la disolución resultante se le añade 1.5 ml de metanol absoluto hasta alcanzar los 255 ml y se pone a reflujo de nuevo. Una vez alcanzado el reflujo se le adicionan 170 ml de agua y se deja enfriar a temperatura ambiente. Poco a poco comienza a precipitar un polvo microcristalino blanco. Se filtraron 6.3 g de compuesto, se lavaron con agua fría y se dejaron secar. Este precipitado es la forma *meso* del ligando (figura 2.2).

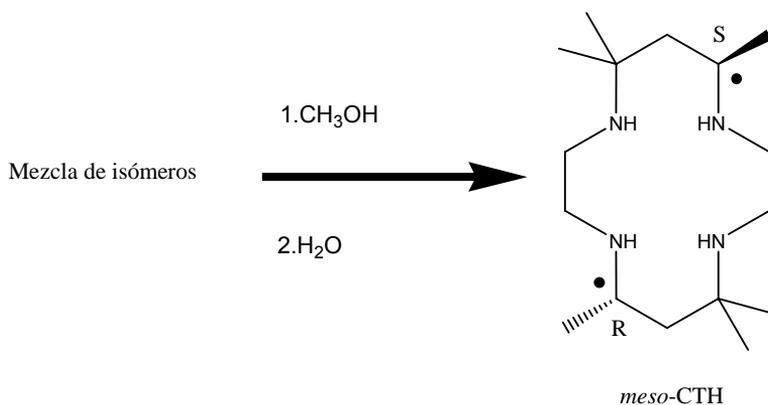


Figura 2.2. Obtención de la forma *meso*-CTH.

Al filtrado que queda se le añaden 200 ml de agua. La disolución se agita durante treinta minutos hasta que aparece un precipitado blanco

correspondiente a una mezcla del isómero *rac* y *meso* del ligando que se separa por filtración. Las aguas madres se llevan a sequedad en el rotavapor y se obtienen 4.2 g de un precipitado blanco correspondiente al isómero racémico del ligando (figura 2.3).

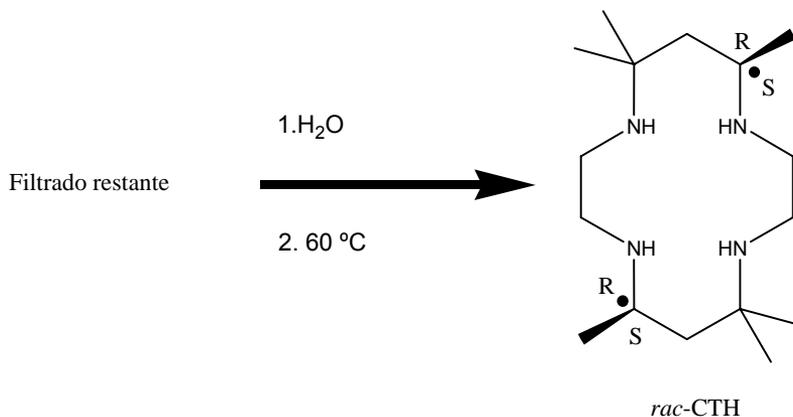


Figura 2.3. Obtención del isómero racémico *rac*-C TH.

### 2.1.2. Síntesis del precursor [Ni(*rac*-C TH)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

A una disolución del ligando isómero *rac* (2.88 g, 1.014 moles) en metanol (50ml) se le añade una disolución de acetato de níquel (2.5 g, 1.014 moles) en el mismo disolvente. La disolución resultante se pone a reflujo durante diez minutos agitando vigorosamente. Se observa un cambio de color de verde a azul. A esta disolución, se le añaden 5 ml de ácido perclórico (70%) y se observa la aparición gradual de un precipitado amarillo que será el producto deseado.<sup>2</sup> En la figura 2.4, se muestra el catión correspondiente al precursor sintetizado. Para obtener el precursor [Ni(*meso*-C TH)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, se lleva acabo la misma síntesis pero utilizando en este caso el ligando “*meso*-C TH”.

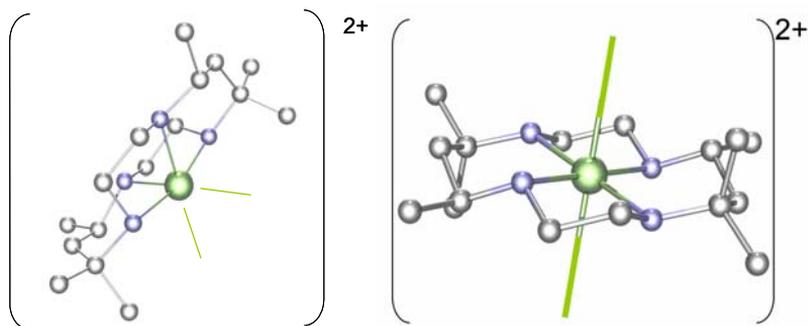


Figura 2.4. Cationes  $[\text{Ni}(\text{rac-CTH})]^{2+}$  y  $[\text{Ni}(\text{meso-CTH})]^{2+}$ .

### 2.1.3. Síntesis del precursor $[\text{Co}(\text{rac-CTH})(\text{Cl})_2]$ .

Se disuelven 1.10 g (2 mmoles) de cloruro de cobalto(II) en la mínima cantidad de N,N'-dimetilformamida. A esta disolución, se le adicionan 2 g (3 mmol) de *rac*-CTH previamente disueltos en DMF. Se observa la aparición de un precipitado azul-violeta correspondiente al complejo deseado.<sup>3</sup> Este filtrado se lava bien con éter y se seca en una estufa.

### 2.1.4. Síntesis del precursor $[\text{Cr}(\text{rac-CTH})(\text{Cl})_2](\text{Cl})$ .

En un matraz de 100 ml se disuelven 0.53 g (2 mmoles) de  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  junto con 0.58 g (2 mmoles) de *rac*-CTH en N,N'-dimetilformamida recién destilada. Esta mezcla se tuvo a reflujo durante quince minutos y, posteriormente, se filtra la disolución resultante en la que hay un precipitado verde oscuro en suspensión. Se obtiene un precipitado de color verde correspondiente al precursor deseado. Se deja secar al aire durante un día. Para obtener el precursor  $[\text{Cr}(\text{meso-CTH})(\text{Cl})_2](\text{Cl})_2$ , se lleva acabo la misma síntesis pero utilizando en este caso el ligando “*meso*-CTH”.

### 2.1.5. Síntesis del precursor $[\text{Cu}(\text{rac-CTH})(\text{ClO}_4)_2]$ .

A una disolución del ligando *rac*-CTH (2.88 g, 1.014 mmol) en metanol (50ml), se le añade una disolución de acetato de cobre (2.5 g) en el mismo disolvente. La disolución resultante se pone a reflujo durante diez minutos agitando vigorosamente. A esta disolución, se le añaden 5 ml de ácido perclórico (70%) y se observa la aparición gradual de un precipitado de color violeta que será el producto deseado.

### 2.1.6. Síntesis del precursor $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bipy})_2(\text{CN})_2](\text{NO}_3)$ .

Para obtener este precursor, en primer lugar, es necesario obtener el compuesto  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bipy})_2(\text{CN})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Ambos compuestos se sintetizaron siguiendo los métodos publicados en la bibliografía.<sup>4</sup>

### 2.1.7. Síntesis de $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bipy})_2(\text{CN})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

La disolución roja resultante de disolver 5.2 g de 2,2'-bipiridilo y 3.9 g de  $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (sal de Mohr) en 400 ml de agua destilada se calienta justo por debajo de su punto de ebullición. A continuación, se añade sobre la disolución anterior, aún caliente, otra recién preparada de 10 g de KCN en 10ml de agua. Después de agitar durante unos minutos, se deja que la disolución resultante se enfríe a temperatura ambiente. Una vez fría, se puede observar la formación de pequeñas láminas cristalinas. Transcurridas unas horas, el producto marrón se filtra, se lava con abundante agua destilada y se seca a vacío a temperatura ambiente (el rendimiento de esta reacción es del 99%). Al filtrado, que debe contener 2,2'-bipiridilo, se le añade ácido clorhídrico concentrado. Después de hervir esta disolución para eliminar completamente el HCN formado, se añaden 1.3 g de  $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y, a continuación, hidróxido amónico hasta ajustar el pH entre 9 y 11. La disolución

resultante de color rojo oscuro se calienta hasta casi ebullición (en este punto, si se ha añadido un exceso de iones  $\text{Fe}^{\text{II}}$ , precipitará óxido férrico que debe retirarse por filtración). A continuación, se añaden 7 g de KCN disueltos en 10 ml de agua, y la disolución caliente resultante se deja enfriar a temperatura ambiente. El producto cristalino formado se aísla como en el caso anterior (el rendimiento es del 99%).

### 2.1.8. Síntesis de $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2]\text{NO}_3$ .

Se añade ácido nítrico concentrado (70 %) a 2.5 g de  $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . La reacción tiene lugar acompañada del desprendimiento de dióxido de nitrógeno para dar lugar a la formación de una disolución de color roja oscura. La mezcla se calienta ligeramente para completar la disolución y la reacción. A continuación, se diluye con 300 ml de agua lo que conduce a la formación de un precipitado de color rojo. Después de calentar esta mezcla para obtener una disolución roja transparente, se deja enfriar a temperatura ambiente. Transcurridas doce horas, se forman agujas alargadas rojas que se aíslan por filtración, se lavan y se secan al aire.

## 2.2. SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS OBTENIDOS.

### 2.2.1. Síntesis del complejo $(\text{rac-CTH-H}_2)_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (1).

A una disolución de ferricianuro potásico (0.18 g) en una mezcla de agua:metanol (1:1) se le añade *rac*-CTH (0.16 g) y HCl (el doble estequiométricamente) disuelto en la mínima cantidad del mismo disolvente. Al cabo de días a temperatura ambiente se obtuvieron cristales amarillos con forma de cubos correspondientes al compuesto buscado. Rendimiento de la reacción: 63 %. Anal. Calc. para

$C_{60}H_{130}N_{24}Fe_2O_8$ : C, 50.48; H, 9.18; N, 23.55. Experimental: C, 49.89; H, 9.06; N, 23.14.

### 2.2.2. Síntesis del complejo $\{[Cu(rac-CTH)]_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 2H_2O\}$ (2).

A una disolución de ferricianuro potásico (0.18 g) en una mezcla de agua:metanol (1:1) se le añade  $[Cu(rac-CTH)](ClO_4)_2$  (0.30 g) disuelto en la mínima cantidad de disolvente (agua:metanol, 1:1). Se observó un cambio de color de la disolución de amarillo a verde-negro. Se mantuvo la agitación durante quince minutos y posteriormente se filtró por gravedad en papel. Tras dos días de reposo aparecieron unos cristales verdes muy oscuros con forma de prismas hexagonales correspondientes al compuesto  $\{[Cu(rac-CTH)]_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 2H_2O\}$ . Rendimiento de la reacción: 37 %. Anal. Calc. para  $C_{60}H_{112}N_{24}Cu_3Fe_2O_2$ : C, 47.92; H, 7.51; N, 22.35. Experimental: C, 47.69; H, 7.26; N, 22.14.

### 2.2.3. Síntesis del complejo $\{[Cu(rac-CTH)]_3[Cr(CN)_6]_2 \cdot 2H_2O\}$ (3).

A una disolución de hexacianocromato(III) potásico (0.178 g) en una mezcla de agua:metanol (1:1) se le añade  $[Cu(rac-CTH)](ClO_4)_2$  (0.30 g) disuelto en la mínima cantidad de disolvente (agua:metanol, 1:1). Se observó un cambio de color de la disolución de amarillo a azul oscuro. Se mantuvo la agitación durante quince minutos y posteriormente se filtró por gravedad en papel. Tras un día de reposo aparecieron unos cristales azules cúbicos muy oscuros correspondientes al compuesto  $\{[Cu(rac-CTH)]_3[Cr(CN)_6]_2 \cdot 2H_2O\}$ . Rendimiento de la reacción: 37 %. Anal. Calc. para  $C_{60}H_{112}N_{24}Cu_3Cr_2O_2$ : C, 48.16; H, 7.54; N, 22.47. Experimental: C, 47.93; H, 7.35; N, 22.25.

### 2.2.4. Síntesis del complejo $\{[Ni(rac-CTH)]_3[Fe(CN)_6]_2\}$ (4).

A una disolución de  $[\text{Ni}(\text{rac-CTH})](\text{ClO}_4)_2$  (0.100 g) en una mezcla de agua:metanol (1:1), se le añade ferricianuro potásico (0.063 g) disuelto en la mínima cantidad de disolvente. Se observó un cambio de color de la disolución de amarillo a marrón caramelo. Se mantuvo la agitación durante quince minutos y, posteriormente, se filtró por gravedad en papel. Tras tres días cayeron cristales con forma de cubos de color caramelo correspondientes a este complejo. Rendimiento de la reacción: 21 %. Anal. Calc. para  $\text{C}_{60}\text{H}_{108}\text{N}_{24}\text{Ni}_3\text{Fe}_2$ : C, 49.58; H, 7.49; N, 23.13. Experimental: C, 49.25; H, 7.26; N, 22.59.

### 2.2.5. Síntesis del complejo $\{[\text{Ni}(\text{rac-CTH})]_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$ (5).

A una disolución de  $[\text{Ni}(\text{rac-CTH})](\text{ClO}_4)_2$  (0.100 g) en una mezcla de agua:metanol (1:1), se le añade hexacianocromato potásico (0.063 g) disuelto en la mínima cantidad de disolvente. Se observó un cambio del color de la disolución amarilla original que se oscureció ligeramente. Se mantuvo la agitación durante quince minutos y, posteriormente, se filtró por gravedad en un filtro de papel. Tras tres días, se obtuvieron cristales de color rosa correspondientes a  $\{[\text{Ni}(\text{rac-CTH})]_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$ . Los cristales obtenidos de esta forma no eran adecuados para llevar a cabo la resolución de su estructura cristalina mediante difracción de rayos X, por lo que, tras diversos intentos de recristalización en distintos disolventes, se recurrió a su cristalización por difusión. Para ello, se empleó un tubo de vidrio en forma de "H". En una rama se puso  $[\text{Ni}(\text{rac-CTH})](\text{ClO}_4)_2$  y en la otra hexacianocromato potásico utilizando en ambas como disolvente una mezcla de  $\text{H}_2\text{O}$ :Metanol (1:1). Tras ocho días de reposo aparecieron monocristales rosas con forma de rombos correspondientes a  $\{[\text{Ni}(\text{rac-CTH})]_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$ . Rendimiento de la reacción: 5 %. Anal. Calc. para  $\text{C}_{60}\text{H}_{116}\text{N}_{24}\text{Ni}_3\text{Cr}_2\text{O}_4$ : C, 47.48; H, 7.70; N, 22.15. Experimental: C, 47.24; H, 7.56; N, 22.05.

### 2.2.6. Síntesis del complejo (*meso*-CTH-H<sub>2</sub>)[{Ni(*rac*-CTH)}<sub>2</sub>{Fe(CN)<sub>6</sub>}]<sub>2</sub> · 5H<sub>2</sub>O (6).

A una disolución de [Ni(*rac*-CTH)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (0.05 g) en una mezcla de agua:metanol (1:1) se le añade ferricianuro potásico (0.03 g) disuelto en la mínima cantidad de disolvente. Se observó un cambio de color de la disolución de amarillo a marrón caramelo. Tras cinco minutos de agitación se le añadió una disolución de [Cr(*meso*-CTH)(Cl)<sub>2</sub>](Cl) (0.082 g) en el mismo disolvente. Se mantuvo la agitación durante quince minutos y, posteriormente, se filtró por gravedad en papel. Después de tres días se obtuvieron cristales con forma de cubos de color caramelo correspondientes a este complejo. Rendimiento de la reacción: 17 %. Anal. Calc. para C<sub>60</sub>H<sub>120</sub>N<sub>24</sub>Ni<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: C, 48.47; H, 8.13; N, 22.61. Experimental: C, 48.52; H, 8.02; N, 22.23. La reacción produce mejor rendimiento si se utiliza (*meso*-CTH<sub>3</sub>)Cl en lugar del complejo [Cr(*meso*-CTH)(Cl)<sub>2</sub>](Cl).

### 2.2.7. Síntesis del complejo {[Ni(*rac*-CTH)]<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]}<sub>2</sub>[Cu(cyclam)]} · 6H<sub>2</sub>O (7).

A una disolución de [Ni(*rac*-CTH)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (0.100 g) en una mezcla de agua:metanol:acetonitrilo (2:1:1), se le añade ferricianuro de tetraetilamonio<sup>5</sup> (0.055 g) disuelto en la mínima cantidad del mismo disolvente. Tras quince minutos de agitación leve, se añadió [Cu(cyclam)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (0.042 g). La disolución resultante tomó un color marrón caramelo de un tono muy oscuro. Se mantuvo la agitación durante quince minutos y, posteriormente, se filtró por gravedad en filtro de papel. Tras dos días, se obtuvieron cristales con forma de puntas de flecha de color rojo-negro correspondientes a este complejo y cristales correspondientes a {[Ni(*rac*-CTH)]<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]}<sub>2</sub>[Cu(cyclam)]} · 6H<sub>2</sub>O (10).

Rendimiento de la reacción: 3 %. Anal. Calc. para  $C_{54}H_{108}N_{24}Ni_2Fe_2CuO_6$ : C, 43.97; H, 7.38; N, 22.80. Experimental: C, 43.89; H, 7.18; N, 22.26.

### 2.2.8. Síntesis del complejo $\{[Ni(rac-CTH)]_2[Fe(bipy)_2(CN)_2]_2(CIO_4)_4\}$ (8).

Se añadió una disolución roja de  $[Fe^{III}(bipy)_2(CN)_2](NO_3)$  (0.043 g) a otra amarilla de  $[Ni(rac-CTH)](CIO_4)_2$  (0.094 g) utilizando como disolvente una mezcla de agua y metanol en estequiometría 1:1. Se obtuvo una disolución roja que se filtró por gravedad en papel y se dejó reposar. Después de dos días a temperatura ambiente, se aislaron unos cristales cúbicos rojos correspondientes al cuadrado molecular  $[Ni(rac-CTH)]_2[Fe(bipy)_2(CN)_2]_2(CIO_4)_4$ . Rendimiento de la reacción: 34 %. Anal. Calc. para  $C_{72}H_{104}N_{16}Ni_2Fe_2Cl_4O_{16}$ : C, 47.50; H, 5.76; N, 12.31. Experimental: C, 47.42; H, 5.24; N, 12.03.

### 2.2.9. Síntesis del complejo $\{[Cr(rac-CTH)(H_2O)][Fe(CN)_6]\} \cdot 2H_2O$ (9).

A una disolución de  $[Cr(rac-CTH)](Cl)_2(Cl)$  (0.05 g) en una mezcla de agua:metanol (1:1), se le añade ferricianuro potásico (0.037 g) disuelto en la mínima cantidad de disolvente. En el transcurso de la agitación el color de la disolución fue cambiando de verde a marrón caramelo hasta que se disolvió todo. Esta disolución se puso en una de las ramas de un tubo en H para favorecer la cristalización del compuesto deseado. Por otra parte, en la otra rama se puso una disolución del compuesto  $[Cu(cyclam)](CIO_4)_2$  en el mismo disolvente. Nueve días después, se aislaron cristales de color rojo con forma de rombos correspondientes a este complejo. Rendimiento de la reacción: 8 %. Anal. Calc. para  $C_{22}H_{40}N_{10}CrFeO_2$ : C, 45.21; H, 6.90; N, 23.96. Experimental: C, 45.06; H, 6.84; N, 23.48.

### 2.2.10. Síntesis del complejo $\{[\text{Cu}(\text{cyclam})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}$ (10).

Este producto se obtuvo en la misma reacción en la que se sintetizó el compuesto **7** aunque, posteriormente, se modificaron las cantidades para obtener mejor rendimiento. Para ello, se añadió una disolución amarilla de hexacianoferrato de tetraetilamonio (0.03 g) sobre otra naranja de  $[\text{Ni}(\text{rac-CTH})](\text{ClO}_4)_2$  (0.05g). La disolución resultante se agitó durante cinco minutos y, posteriormente, se le añadió una tercera disolución de  $[\text{Cu}(\text{cyclam})](\text{ClO}_4)_2$  (0.043 g). La disolución resultante de color rosa, tras dos días de reposo a temperatura ambiente, produjo cristales marrones alargados correspondientes al complejo  $\{[\text{Cu}(\text{cyclam})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}$ . Rendimiento de la reacción: 73 %. Anal. Calc. para  $\text{C}_{42}\text{H}_{82}\text{N}_{24}\text{Cu}_3\text{Fe}_2\text{O}_5$ : C, 38.64; H, 6.33; N, 25.75. Experimental: C, 38.45; H, 6.23; N, 25.68.

## 2.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

### 2.3.1. Complejo $(\text{rac-CTH-H}_2)_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (1).

La reacción entre una disolución de  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  y otra de rac-CTH en presencia de medio ácido, conduce a la formación de la sal **1**. Su espectro IR muestra bandas correspondientes a la vibración de tensión  $\nu_{\text{CN}}$  del grupo cianuro a 2127.51 y 2105.31  $\text{cm}^{-1}$ . La misma reacción, pero utilizando  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$  en lugar de  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , produjo el compuesto isoestructural  $(\text{rac-CTH-H}_2)_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , que se recoge en el anexo. En bibliografía existe un compuesto similar a **1** pero con diferencia estructura cristalina.<sup>6</sup>

#### 2.3.1.1. Estructura cristalina del compuesto **1**.

Su estructura consiste en cationes macrocíclicos ( $rac\text{-CTH-H}_2$ )<sup>2+</sup>, aniones hexacianoferrato(III), y moléculas agua, todos unidos por una complicada red de enlace de hidrógeno (véanse la tabla 2.1 y la figura 2.5).

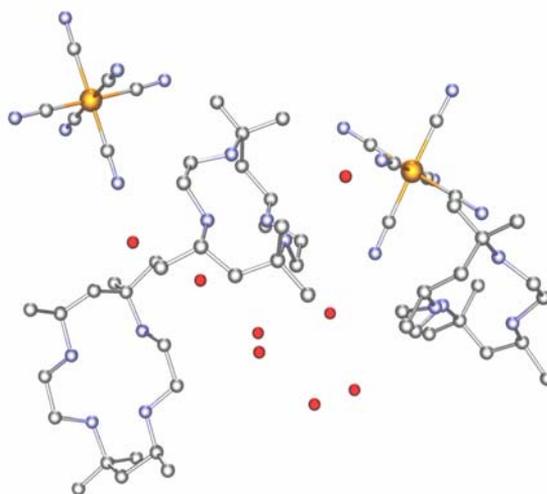


Figura 2.5. Complejo ( $rac\text{-CTH-H}_2$ )<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O (1).

Las distancias y ángulos de enlace tanto para los iones hexacianoferrato(III) como para los cationes ( $rac\text{-CTH-H}_2$ )<sup>2+</sup> están de acuerdo con los encontrados en bibliografía para el compuesto análogo [( $meso\text{-CTH-H}_2$ )<sub>3</sub>][Fe(CN)<sub>6</sub>] · 3H<sub>2</sub>O, y para otros compuestos que contienen aniones hexacianoferrato(III) o cationes ( $rac\text{-CTH}_3$ )<sup>2+</sup>.<sup>7</sup>

Tal y como se comentó con anterioridad, existe una complicada red de enlaces de hidrógeno en la que cabe destacar algunas de las interacciones N(ligando)-N(cianuro terminal), enlaces N(cianuro terminal)-O(agua) e interacciones entre moléculas de agua. Las distancias N(31)-N(1), N(22), N(7), N(12)-O(5) y N(5)-O(2) tienen valores de 2.880, 3.009, 2.794 y 2.803 Å. Por otra parte, los enlaces entre moléculas de agua se encuentran en el intervalo 2.678-3.004 Å.

<b>(rac-CTH-H<sub>2</sub>)<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O (1)</b>	
Fórmula	C <sub>60</sub> H <sub>130</sub> N <sub>24</sub> O <sub>8</sub> Fe <sub>2</sub>
M <sub>r</sub> (g mol <sup>-1</sup> )	1427.58
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	Cc
a [Å]	11.1482(10)
b [Å]	18.2633(11)
c [Å]	38.173(4)
β [°]	92.706(11)
V [Å <sup>3</sup> ]	7763.5(12)
Z	4
T (K)	153(2)
λ (Å)	0.71073
ρ <sub>calcd</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.221
μ (mm <sup>-1</sup> )	0.437
GoF	0.639
R1a [I > 2σ (I)]	0.0691
wR2b [I > 2σ (I)]	0.1276

Tabla 2.1. Tabla cristalográfica correspondiente al compuesto 1.

### 2.3.1.2. Propiedades magnéticas del compuesto 1.

En la figura 2.6 (izquierda), se muestra la dependencia de  $\chi_M T$  ( $\chi_M T$  es la susceptibilidad magnética por unidad de Fe<sub>2</sub>) frente a la temperatura para este compuesto a 1000 G. El valor de  $\chi_M T$  a temperatura ambiente (1.56 cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>K) es mayor que el esperado para dos iones Fe<sup>III</sup> octaédricos de bajo espín aislados con g = 2 y S = 1/2 (0.75 cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>K). Este aumento se debe a la contribución orbital del átomo de Fe<sup>III</sup> de bajo espín.

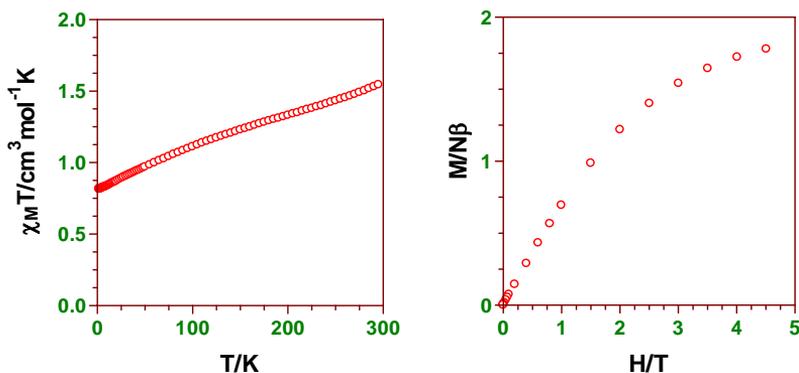


Figura 2.6. Dependencia de  $\chi_M T$  vs T y M vs H para el compuesto 1.

Por otra parte, al disminuir la temperatura se observa una disminución constante en el valor de  $\chi_M T$  hasta alcanzar un valor de  $0.81 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$  a 2 K. Este descenso se debe al efecto del acoplamiento espín-órbita del  $\text{Fe}^{\text{III}}$  de bajo espín con un estado fundamental degenerado de tipo  ${}^2T_{2g}$ .

La magnetización en función del campo magnético aplicado se indica en la figura 2.6 (derecha). Como se puede observar, el valor de  $M_s$  (magnetización de saturación) al máximo campo aplicado de 5 T es  $1.82 N\beta$ , valor muy próximo al valor esperado para dos iones  $\text{Fe}^{\text{III}}$  con  $g = 2$  y  $S = 1/2$  ( $M_s = Ng\beta S = 2N\beta$ ).

### 2.3.2. Complejo $\{[\text{Cu}(\text{rac-CTH})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$ (2)

La reacción entre la disolución amarilla de  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  y otra disolución azul de  $[\text{Cu}(\text{rac-CTH})](\text{ClO}_4)_2$  en agua:metanol (1:1) llevó a la formación de una disolución de color verde muy oscuro de la que se obtuvieron monocristales verdes del compuesto  $\{[\text{Cu}(\text{rac-CTH})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$ . El espectro infrarrojo de este compuesto muestra dos bandas a  $2155$  y  $2108 \text{ cm}^{-1}$  debidas a la presencia de

ligandos cianuro puente y terminales, respectivamente, pues la vibración de tensión  $\nu_{\text{CN}}$  para el  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  aparece a  $2115 \text{ cm}^{-1}$ .

### 2.3.2.1. Estructura cristalina del compuesto 2.

La estructura consiste en moléculas pentanucleares lineales formadas por tres unidades  $[\text{Cu}(\text{rac-CTH})]^{2+}$  y unidas por grupos cianuro puente. En la figura 2.7, se muestra la estructura del compuesto junto con el sistema de numeración utilizado y, en la tabla 2.2 se recogen los parámetros cristalinos de dicha estructura.

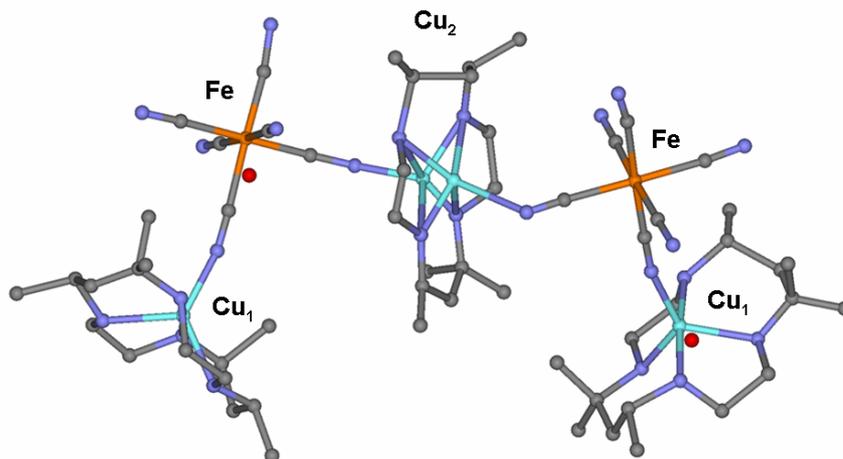


Figura 2.7. Pentámero correspondiente a  $\{[\text{Cu}(\text{rac-CTH})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$ .

Dentro de las moléculas pentanucleares, tres unidades  $[\text{Cu}(\text{rac-CTH})]^{2+}$  se unen en forma alternada a dos aniones hexacianoferrato, adoptando los grupos cianuro puente de éstos últimos una disposición de tipo *cis*. La unidad central  $[\text{Cu}(\text{rac-CTH})]^{2+}$  se encuentra desordenada entre dos posiciones, probablemente, como consecuencia de la presencia simultánea de los enantiómeros *RR* y *SS* presentes en el *rac-CTH* y coordinados al ión  $\text{Cu}(2)$ .

En la mitad del segmento que une los átomos de cobre desordenados hay un centro de simetría, por lo que las distancias y ángulos de enlace en los dos fragmentos  $[\text{Cu}_1(\text{rac-CTH})][\text{Fe}(\text{CN})_6][\text{Cu}_2(\text{rac-CTH})]_{0.5}$  son iguales.

Los átomos de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  de las unidades terminales presentan entornos de coordinación  $\text{CuN}_5$  con geometría intermedia entre la de pirámide cuadrada ( $D_{4h}$ ) y la de bipirámide trigonal ( $C_{3v}$ ). De acuerdo con el procedimiento de Addison,<sup>8</sup> el átomo de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  de las unidades terminales tiene un parámetro  $\tau$  ( $\tau = (\theta_1 - \theta_2)/60^\circ$ ; donde  $\theta_1$  y  $\theta_2$  son los ángulos más grandes en el poliedro de coordinación) de 0.75, indicando que la geometría es más cercana a una bipirámide trigonal (figura 2.8). En esta descripción, los átomos de nitrógeno  $\text{N}_1$  y  $\text{N}_3$  del macrociclo ocupan las posiciones axiales, mientras que los dos restantes átomos de nitrógeno del macrociclo y el nitrógeno del grupo cianuro puente ocupan las posiciones ecuatoriales. Las distancias Cu-N se encuentran entre 2.046 y 2.120 Å, mientras que los ángulos de enlace del plano ecuatorial se encuentran en el intervalo 111.93-127.94°.

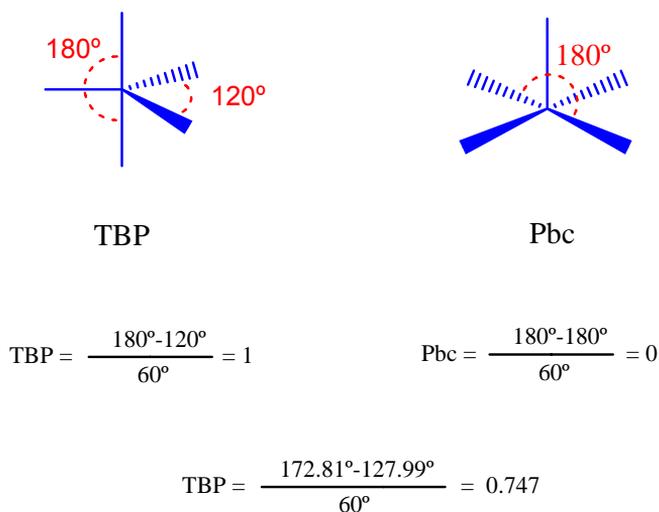


Figura 2.8. Cálculo de  $\tau$  para los átomos de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  terminales.

<b>(rac-CTH-H<sub>2</sub>)<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (2)</b>	
Fórmula	C <sub>59.5</sub> H <sub>120</sub> N <sub>24</sub> O <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Cu <sub>2.5</sub>
M <sub>r</sub> (g mol <sup>-1</sup> )	1474.33
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	Cc
<i>a</i> [Å]	32.8413(42)
<i>b</i> [Å]	16.8879(21)
<i>c</i> [Å]	15.6472(2)
<i>β</i> [°]	98.237(2)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	8588.73
<i>Z</i>	4
<i>T</i> (K)	293(2)
<i>λ</i> (Å)	0.71073
<i>ρ</i> <sub>calcd</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.140
<i>μ</i> (mm <sup>-1</sup> )	1.691
GoF	1.118
R1a [ <i>I</i> > 2σ ( <i>I</i> )]	0.0313
wR2b [ <i>I</i> > 2σ ( <i>I</i> )]	0.0877

Tabla 2.2. Tabla cristalográfica correspondiente al compuesto **2**.

El átomo de Cu<sup>II</sup> central, que se encuentra desordenado entre dos posiciones, Cu(2) y Cu(2'), tiene un entorno de coordinación de tipo CuN<sub>6</sub>, en la que los átomos de nitrógeno del ligando macrocíclico ocupan las posiciones ecuatoriales, mientras que los átomos de nitrógeno de los grupos cianuro puente ocupan las posiciones axiales con una distancia Cu(2')-N de 2.304(9) Å. Los iones Fe<sup>III</sup> de las unidades hexacianoferrato, como es usual, presentan una geometría octaédrica ligeramente distorsionada con distancias de enlace Fe-C entre 1.920(7) y 1.953(7) Å y ángulos de enlace *cis* entre 87.78(21) y 93.93(29)° y *trans* entre 176.91(28) y 176.15(29)°.

En la región puente Cu(1)-N-C-Fe, las distancias Cu(1)-N, Fe-C y Fe-Cu(1) son 2.085, 1.874 y 5.084 Å, mientras que el ángulo Cu(1)-N-C es 166.74°. En la región puente Cu(2)-N-C-Fe, dichas distancias son 2.401, 1.966 y 4.922 Å, mientras que el ángulo tiene un valor de 125.49°.

Las moléculas pentanucleares y las moléculas de agua se encuentran formando una complicada red de enlaces de hidrógeno en la que se encuentran involucrados, por parte de la molécula pentanuclear, los tres grupos NH del macrociclo (N<sub>1</sub>H, N<sub>3</sub>H y N<sub>4</sub>H) y los átomos de nitrógeno N<sub>43</sub>, N<sub>44</sub> y N<sub>45</sub> de los correspondientes grupos cianuro terminales.

### 2.3.2.2. Propiedades magnéticas del compuesto 2.

La dependencia del producto  $\chi_M T$  (donde  $\chi_M$  es la susceptibilidad magnética por unidad de Fe<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub> a una campo magnético de 1 T) para el compuesto **2** se muestra en la figura 2.9. A temperatura ambiente, el producto  $\chi_M T$  (2.84 cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>K) es significativamente mayor que el calculado para tres Cu<sup>II</sup> (S = ½, g = 2) y dos Fe<sup>III</sup> (S = ½, g = 2) de bajo espín (1.875 cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>K). Este hecho es bastante usual y se debe a la contribución orbital del Fe<sup>III</sup> octaédrico de bajo espín con un término fundamental del tipo <sup>2</sup>T<sub>2g</sub>. Al bajar en la temperatura,  $\chi_M T$  disminuye hasta alcanzar un valor mínimo de 2.298 cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>K alrededor de 38 K. Este comportamiento es debido a los efectos del acoplamiento espín-órbita del Fe<sup>III</sup> octaédrico de bajo espín. Esto se ha confirmado al hacer la diferencia entre la curva correspondiente a la dependencia con la temperatura del producto  $\chi_M T$  para el compuesto {[Cu(*rac*-CTH)]<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O} (**2**) y la correspondiente al compuesto (CTH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O (**1**). La curva correspondiente a la diferencia  $\chi_M T$  (Fe<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>) -  $\chi_M T$  (Fe<sub>2</sub>) está de acuerdo con lo esperado para tres Cu<sup>II</sup> que

no interaccionan magnéticamente en la zona de altas temperaturas con un valor de  $g = 2.11$  ( $\chi_M T$  a 300 K es  $1.246 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ).

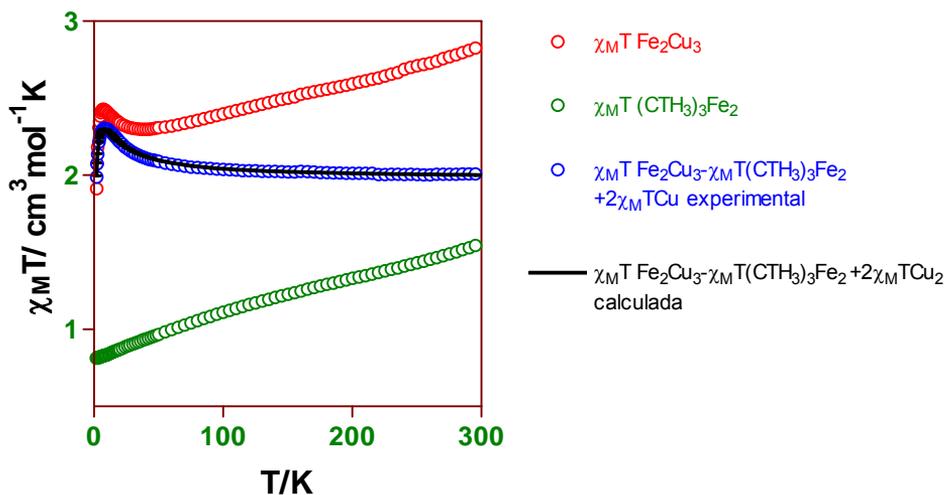


Figura 2.9. Representación del producto  $\chi_M T$  vs T para el compuesto 2.

Por debajo de 38 K, el producto  $\chi_M T$  aumenta hasta alcanzar un máximo a 7 K ( $2.428 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ) indicando la presencia de interacciones ferromagnéticas entre los iones  $\text{Fe}^{\text{III}}$  y  $\text{Cu}^{\text{II}}$ . Por debajo de 7 K, el producto  $\chi_M T$  disminuye bruscamente hasta alcanzar un valor de  $1.91 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a 2 K, lo cual es debido a interacciones intermoleculares y/o efectos debidos al desdoblamiento a campo cero del estado fundamental.

La dependencia de la magnetización con el campo magnético aplicado se recoge en la figura 2.9.b.

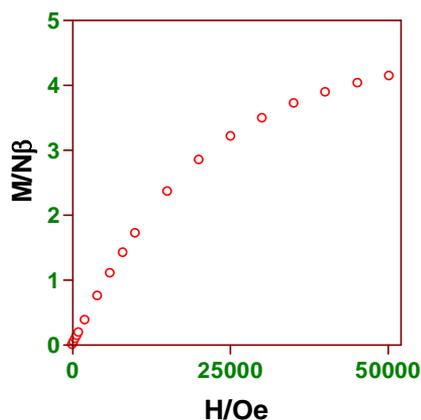


Figura 2.9.b. Dependencia del valor de la magnetización en función del campo aplicado para el compuesto **2**.

Los valores experimentales se encuentran por debajo de los calculados para un estado fundamental con  $S = 5/2$  mediante la función de Brillouin, lo cual es debido al desdoblamiento a campo cero o a las interacciones antiferromagnéticas que tienen lugar a muy baja temperatura. Al máximo campo aplicado de 5 T, el valor de  $M = 4.14 N\beta$  que se encuentra próximo al valor de saturación esperado para un estado fundamental con  $S = 5/2$  de  $5 N\beta$ .

Con objeto de analizar los datos magnéticos se utilizó, de acuerdo con los datos estructurales, el siguiente modelo (figura 2.10):

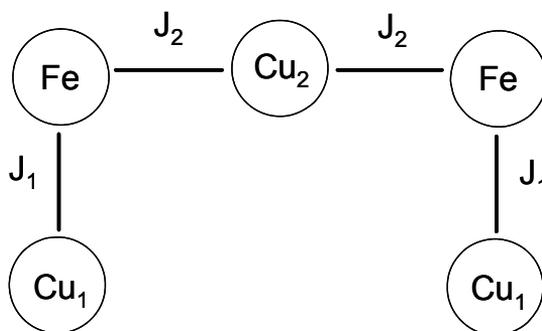


Figura 2.10. Constantes de acoplamiento consideradas para el pentámero **2**.

El hamiltoniano utilizado para describir el sistema, donde no se han tenido en cuenta las interacciones Cu-Cu y Cu-Fe, es:

$$H = -J_1(\text{Fe}_1\text{Cu}_1 + \text{Fe}_2\text{Cu}_2) - J_2(\text{Fe}_1\text{Cu}_3 + \text{Fe}_2\text{Cu}_3) + g\beta H(\text{SCu}_1 + \text{SCu}_2 + \text{SCu}_3 + \text{SFe}_1 + \text{SFe}_2)$$

Los valores de los estados totales de espín ( $S'$ ) y sus energías ( $E'$ ) se calcularon por el método de Kambe, utilizando para ello el programa MAGMUN. Los valores de  $S'$  y  $E'$  se sustituyeron en la ecuación de Van Vleck. Para generar la expresión de la variación de la susceptibilidad con la temperatura se introdujo en la ecuación un parámetro  $\theta$  para dar cuenta de las interacciones intermoleculares.

$$\chi_{zfs} = \frac{N\beta^2 H^2}{3k(T - \theta)} \cdot \frac{\sum S'(S'+1)S' \cdot e^{-E(S')/kT}}{\sum 2(S'+1)S' \cdot e^{-E(S')/kT}}$$

Los datos experimentales utilizados corresponden a la diferencia entre el valor  $\chi_M T$  del compuesto  $\{[\text{Cu}(\text{rac-CTH})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$  (2) y el del compuesto  $(\text{CTH}_3)_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (1) más la contribución de dos iones con  $S = 1/2$  y  $g = 2$ . De esta forma, se elimina la contribución orbital del  $\text{Fe}^{\text{III}}$  (véase la figura 2.9, línea azul).

$$\chi_M T = \chi_M T\{[\text{Cu}(\text{rac-CTH})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2\} - \chi_M T(\text{CTH}_3)_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + 2 \frac{Ng^2 \beta^2}{4k}$$

Del mejor ajuste de los datos experimentales a la expresión teórica se obtuvieron los siguientes parámetros  $g = 2.05$ ,  $J_1 = 13.8 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_2 = 3.9 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\theta = -1.3 \text{ K}$  y  $R = 0.7 \cdot 10^{-5}$  ( $R = \Phi/(n-k)$ , donde  $n$  es el número de puntos,  $k$  el número de parámetros y  $\Phi = \sum_i [(\chi_M T)_i^{\text{obs}} - (\chi_M T)_i^{\text{cal}}]^2$ ).

La interacción ferromagnética entre los iones  $\text{Fe}^{\text{III}}$  y el  $\text{Cu}^{\text{II}}$  puede justificarse utilizando consideraciones orbitales simples. Los iones  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , con geometría octaédrica, tienen orbitales magnéticos de tipo  $t_{2g}$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ) de simetría  $\pi$ . Los iones  $\text{Cu}_1$  y poseen una geometría bipiramidal trigonal ( $D_{3h}$ ) y tienen un orbital magnético de tipo  $dz^2$  (dirigido hacia los átomos de nitrógeno  $\text{N}_1$  y  $\text{N}_3$ ) con mezcla de  $dx^2-y^2$ , ambos de simetría  $\sigma$ . El ión  $\text{Cu}_2$  desordenado presenta una geometría ( $O_h$ ) octaédrica, con un orbital magnético de tipo  $dx^2-y^2$  de simetría  $\sigma$ . Los orbitales de tipo  $\sigma$  y  $\pi$  son ortogonales y, por lo tanto, la interacción entre los iones  $\text{Fe}^{\text{III}}$  y  $\text{Cu}^{\text{II}}$  es ferromagnética. No obstante, debido a que las distancias  $\text{Cu}_2\text{-N}$  son relativamente largas (aproximadamente 2.3 Å) y a que el átomo de nitrógeno del grupo cianuro se coordina en posición axial al  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , donde la densidad electrónica del electrón desapareado es muy baja (ya que se encuentra en el orbital  $dx^2-y^2$ , dirigido hacia los átomos de nitrógeno del ligando macrocíclico), es de esperar que la interacción ferromagnética ( $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Cu}^{\text{II}}_2$ ) sea mucho más pequeña que en el caso ( $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Cu}^{\text{II}}_1$ ).

La constante de acoplamiento  $J_1$  es del orden de las encontradas para otros compuestos en los que la interacción tiene lugar a través del camino de canje Fe-CN-Cu con distancias N-Cu de alrededor 2 Å (tabla 2.4).

Compuesto	J (cm <sup>-1</sup> )	Referencia
$\{[(\text{tpa})\text{Cu}(\text{NC})]_2\text{Fe}(\text{CN})_4\}\text{ClO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	8.6	9
$(\text{PPh}_4)_4[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Cu}^{\text{II}}_2(\mu\text{-CN})_4(\text{CN})_8(\text{L})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	7.0, 3.7	10
$[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Cu}^{\text{II}}_2(\mu\text{-CN})_4(\text{bpy})_6](\text{PF}_6)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{CHCl}_3$	12.6	11

Tabla 2.4. Constantes de acoplamiento para algunos compuestos con distancias N-Cu ~ 2 Å y en los que el canje magnético ocurre a través de los puentes Fe-CN-Cu.

### 2.3.3. Complejo $\{[\text{Cu}(\text{rac-CTH})]_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$ (3)

Aunque el compuesto  $\{[\text{Cu}(\text{rac-CTH})]_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$  cristaliza en cubos muy bien formados de color azul claro, los cristales no difractan y, por ello, no se pudo resolver su estructura cristalina. Hay que señalar que cristales provenientes de diferentes síntesis presentan el mismo comportamiento. No obstante, el espectro IR y el difractograma de RX en polvo, indican que este compuesto debe ser isoestructural con el compuesto  $\{[\text{Cu}(\text{rac-CTH})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$  (**2**). Las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión  $\nu_{\text{CN}}$  de los grupos cianuro terminales y puente aparecen a  $2130.61$  y  $2151.92 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

### 2.3.3.1. Propiedades magnéticas del compuesto 3.

Las propiedades magnéticas de este compuesto en la forma  $\chi_M T$  vs  $T$  (donde  $\chi_M$  es la susceptibilidad magnética por unidad de  $\text{Cr}_2\text{Cu}_3$  a un campo magnético de  $1000 \text{ G}$ ) aparecen representadas en la figura 2.11.

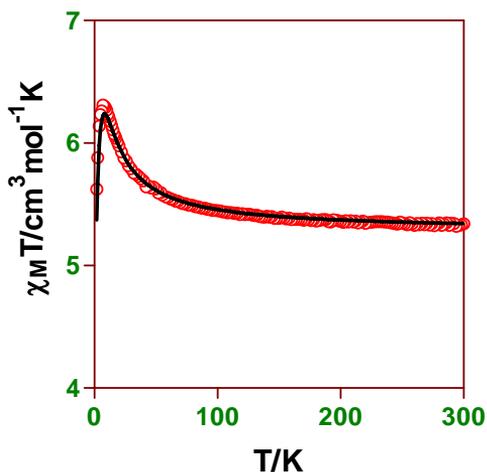


Figura 2.11. Los círculos rojos representan las propiedades magnéticas del compuesto **3** en la forma  $\chi_M T$  vs  $T$  a un campo magnético de  $1000 \text{ G}$ . La línea negra muestra el mejor ajuste de los datos experimentales a la ecuación teórica mediante el programa MAGMUN.

El producto  $\chi_M T$  a temperatura ambiente ( $5.34 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ) es sólo ligeramente más alto que el calculado para dos  $\text{Cr}^{\text{III}}$  ( $S = 3/2$ ,  $g = 2$ ) y tres  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ( $S = 1/2$ ,  $g = 2$ ) de  $4.875 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ . Al disminuir la temperatura, el producto  $\chi_M T$  aumenta continuamente, hasta alcanzar un valor máximo de  $6.23 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a 8 K. Por debajo de esta temperatura, el producto  $\chi_M T$  disminuye hasta un valor de  $5.37 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ . El aumento de  $\chi_M T$  desde temperatura ambiente hasta el máximo, se debe a la presencia de interacciones ferromagnéticas entre los iones  $\text{Cr}^{\text{III}}$  y  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , mientras que la disminución en  $\chi_M T$  a muy baja temperatura es consecuencia de las interacciones antiferromagnéticas y/o del efecto de desdoblamiento a campo cero.

Debido a que los compuestos son isoestructurales, hemos utilizado el mismo modelo que en el caso del compuesto **2**. Del mejor ajuste de los datos experimentales a la ecuación teórica mediante el programa MAGMUN, se obtuvieron los siguientes parámetros:  $g = 2.08$ ,  $J_1 = 6.95 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_2 = 1.9 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\theta = -1.5 \text{ K}$  y  $R = 1.0 \cdot 10^{-5}$ .

El valor del parámetro  $J_1$ , como en el complejo estructural **2**, da cuenta de las interacciones a través de las distancias cortas N-Cu<sub>1</sub> presumiblemente de unos 2 Å, mientras que  $J_2$  da cuenta de las interacciones a través de las distancias N-Cu largas, presumiblemente mayores de 2.3 Å. Hay que señalar que el valor de  $J_1$  es similar al encontrado para compuestos en los que la interacción tiene lugar a través de camino de canje Cr-CN-Cu, con distancias Cu-N cortas de alrededor de 2 Å (véase la tabla 2.5), mientras que  $J_2$  es menor que las encontradas para compuestos en los que el camino de canje Cu-CN-Cr, presenta distancias Cu-N largas mayores de 2.4 Å y en los que la coordinación del N del grupo cianuro tiene lugar en posición axial, donde el solapamiento con el orbital magnético del  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , que se encuentra en el plano ecuatorial, es muy pequeño.

Compuesto	J (cm <sup>-1</sup> )	Referencia
[Cu(EtOH) <sub>2</sub> ][Cu(en) <sub>2</sub> ][Cr(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub>	6.0	12
{[Cu(dien) <sub>2</sub> ][Cr(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> }	J = 7.24, J' = 6.41	13
[Cu(dien)(H <sub>2</sub> O)][Cr(CN) <sub>6</sub> ] <sub>n</sub> · 4H <sub>2</sub> O		
[Cu(edma) <sub>3</sub> ][Cr(CN) <sub>6</sub> ]	9.16	13
[Cu(L)][Cu(L)Cr(CN) <sub>6</sub> ]ClO <sub>4</sub>	4.82	14
[Cu(tn) <sub>3</sub> ][Cr(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> · 3H <sub>2</sub> O	Ferro	15
[Cu(cyclam)] <sub>3</sub> [Cr(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	4.33	16
[Cu( <i>rac</i> -CTH)] <sub>3</sub> [Cr(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	J <sub>1</sub> = 6.95, J <sub>2</sub> = 1.9	Complejo 3
[Cr{CN-Cu(tren) <sub>6</sub> }(ClO <sub>4</sub> ) <sub>9</sub> ]	J = 45.9	17

Tabla 2.5. Valores de J para distintos compuestos Cu<sup>II</sup>-Cr<sup>III</sup>.

La interacción ferromagnética puede justificarse, como en el caso del compuesto **2**, por la ortogonalidad estricta de los orbitales magnéticos del Cu<sup>II</sup> de carácter  $\sigma$  y de los del Cr<sup>III</sup> ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ) de carácter  $\pi$ .

#### 2.3.4. Complejo {[Ni(*rac*-CTH)]<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>} (**4**)

La reacción entre la disolución amarilla del precursor [Ni(*rac*-CTH)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> y una disolución de K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] empleando como disolvente agua:metanol (1:1) condujo a la formación de una disolución de color marrón de la que se recogieron monocristales del complejo {[Ni(*rac*-CTH)]<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>}. Este compuesto muestra dos bandas de vibración de tensión del cianuro en su espectro de infrarrojo a 2155 y 2108 cm<sup>-1</sup>. Las bandas de cianuro a menor desplazamiento se deben a los grupos cianuro terminales, mientras que las que se encuentran a mayor desplazamiento son de cianuros puente.

### 2.3.4.1. Estructura cristalina del compuesto 4.

La estructura cristalina (véase la tabla 2.6) consiste en cuadrados moleculares ligeramente distorsionados  $\{[\text{Ni}(\text{rac-CTH})][\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]\}_2$  (figura 2.12) y unidades  $\text{trans-}[\text{Ni}(\text{rac-CTH})]^{2+}$  planas que sirven de puente entre los cuadrados a través de los cianuros formando así una cadena monodimensional neutra a lo largo del eje  $a$ . Dentro de los cuadrados moleculares, los iones  $\text{Ni}^{\text{II}}$  y  $\text{Fe}^{\text{III}}$  están unidos por grupos cianuro con distancias  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ni}^{\text{II}}$  de 5.13(1) y 4.99(5) Å,  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-Ni}^{\text{II}}$  de 7.03(4) Å y  $\text{M}^{\text{III}}\text{-M}^{\text{III}}$  de 7.27(1) Å. Los ángulos de enlace  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-C-N}$  son de 172.4(16)° y 169.7(15)°, mientras que los ángulos para el  $\text{C-N-Ni}$  son 172.9(14)° y 157.0(16)°.

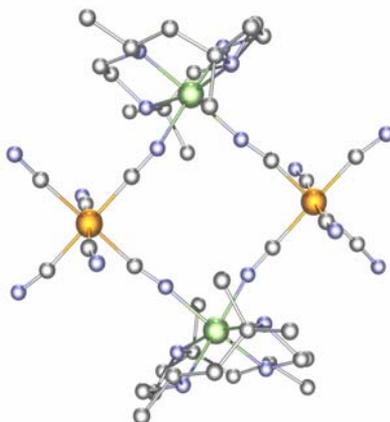


Figura 2.12. Cuadrado molecular correspondiente a  $\{[\text{Ni}(\text{rac-CTH})][\text{Fe}(\text{CN})_6]\}_2$ .

La existencia de un centro de simetría en el baricentro del cuadrado obliga a que los átomos metálicos  $\text{Ni}^{\text{II}}$  y  $\text{Fe}^{\text{III}}$  sean coplanares con ángulos  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ni-Fe}^{\text{III}}$  y  $\text{Ni-Fe}^{\text{III}}\text{-Ni}$  de 92.0(6)° y 88.0(6)°, respectivamente. Los iones  $\text{Fe}^{\text{III}}$  muestran una geometría de coordinación octaédrica distorsionada con distancias de enlace  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-C}$  y ángulos  $\text{C-Fe}^{\text{III}}\text{-C}$  similares a los observados para otros complejos que contienen unidades  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$  puente. Los iones  $\text{Ni}^{\text{II}}$  muestran un entorno de coordinación octaédrico distorsionado formado por cuatro nitrógenos del

ligando *rac*-CTH y dos átomos de nitrógeno de grupos cianuro, con unos ángulos *cis* y *trans* que oscilan entre 80.6(5)-106.8(5)° y 166.1(5)-173.0(5)°, respectivamente, y distancias de enlace Ni-N<sub>macrociclo</sub> de 2.12(1)-2.17(2) mucho mayores que las del Ni-N<sub>cianuro</sub> que son de 2.09(1) y 2.10(1) Å. El ligando macrocíclico adopta una conformación doblada por lo que los átomos de los cianuro se sitúan en las posiciones *cis*. En los cuadrados Fe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub> uno de los ligandos *rac*-CTH adopta la configuración *RR* y el otro, relacionado por un centro de simetría, la *SS*. Los cuadrados están unidos entre sí a través de los cianuros mediante los iones [Ni(*rac*-CTH)]<sup>2+</sup> formando una cadena (figura 2.13). La unidad [Ni(*rac*-CTH)]<sup>2+</sup> que une los cuadrados moleculares vecinos, está afectada por cierto desorden, lo cual es debido probablemente, al hecho de que el ligando *rac*-CTH, con conformación *RR* y *SS*, ambas plegadas, es obligado por simetría a adoptar una configuración plana.

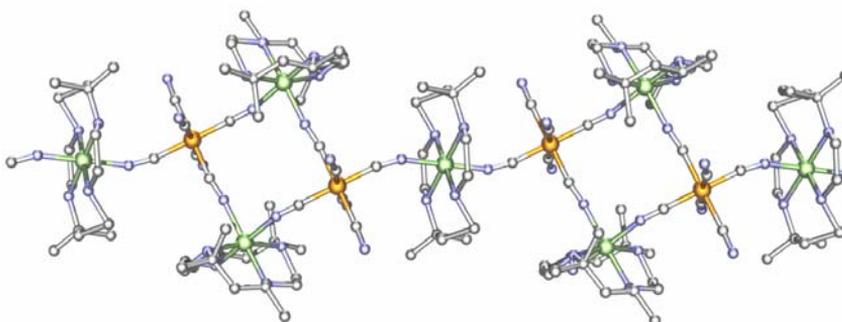


Figura 2.13. Cadena correspondiente a {[Ni(*rac*-CTH)]<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>}.

Estos cianuros del anión tridentado [Fe<sup>III</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> presentan una disposición *mer*. En la región puente, los ángulos Fe<sup>III</sup>-C-N son 166.5(18)° y Ni-N-C [158.5(16)° con unas distancias Fe<sup>III</sup>...Ni de 4.99(18) Å. Los iones Ni<sup>II</sup> de las unidades *trans*-[Ni(*rac*-CTH)]<sup>2+</sup> están colocados en un centro de inversión y muestran una geometría distorsionada con una compresión tetragonal, con unas distancias de enlace Ni-N<sub>macrociclo</sub> en el plano de 2.1(3) Å, y distancias N<sub>cianuro</sub>-Ni de 2.08(2) y 2.14(3) Å. Los ángulos de enlace *cis* están en el rango 84.8(7)°-95.2(10)°, mientras que

los ángulos *trans* tienen valores impuestos cristalográficamente con un valor de 180°.

Hay que señalar que se ha observado una extensión similar de la estructura, mediante la adición de bloques ML a unidades cuadradas  $M^{III}_2M^{II}_2$  con grupos cianuro puentes, en los compuestos pentaméricos  $\{[Ni(bpy)_2(H_2O)]\{Ni(bpy)_2\}_2\{Fe(CN)_6\}_2\}$ ,<sup>18</sup> y  $\{[Co(bpy)_2(H_2O)]\{Co(bpy)_2\}_2\{Co(CN)_6\}_2\} \cdot 9H_2O$  (compuesto **19** en esta tesis), en los hexámeros  $\{[Fe(Tp)(CN)_3]_4\{M(MeCN)(H_2O)_2\}_2\} \cdot 10H_2O \cdot 2MeCN$ <sup>19</sup> (M = Ni<sup>II</sup>, Co<sup>II</sup> y Mn<sup>II</sup>; Tp = hidrottris(1-pirazoil)borato) y la del cluster decamérico  $\{[Zn(phen)_2\{Fe(CN)_6\}_2\{Zn(phen)_2\}_2\{Zn(phen)_2(H_2O)Fe(CN)_6\}_2\}$ .<sup>20</sup>

<b><math>\{[Ni(rac-CTH)_3][Fe(CN)_6]_2\}</math> (<b>4</b>)</b>	
Fórmula	$C_{60}H_{110}N_{24}Fe_2Ni_3$
$M_r$ (g mol <sup>-1</sup> )	1480.56
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P21/n
<i>a</i> [Å]	16.224(2)
<i>b</i> [Å]	16.1250(15)
<i>c</i> [Å]	16.851(3)
$\beta$ [°]	112.194(18)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	4081.80(10)
<i>Z</i>	2
<i>T</i> (K)	153(2)
$\lambda$ (Å)	0.71073
$\rho_{calcd}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.205
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1.076
GoF	0.802
R1a [ <i>I</i> > 2σ ( <i>I</i> )]	0.0806
wR2b [ <i>I</i> > 2σ ( <i>I</i> )]	0.1670

Tabla 2.6. Tabla cristalográfica correspondiente al compuesto **4**.

Las cadenas a lo largo del eje *a* no están aisladas pero están conectadas por enlaces de hidrógeno que involucran uno de los grupos

cianuro terminales de la cadena y uno de los grupos NH de la unidad  $[\text{Ni}(\text{rac-CTH})]^{2+}$  plegada de la cadena vecina (figura 2.14), con unas distancias  $\text{N}(8)\dots\text{N}(2i)$  y  $\text{N}(8)\dots\text{N}(4i)$  ( $i = 1.5 - x, -0.5 + y, 0.5 - z$ ) de 3.07(3) y 3.117(1). Como consecuencia de estas interacciones de enlace de hidrógeno en el plano  $ab$ , las cadenas vecinas están giradas  $63^\circ$  respecto a cada una y desplazadas media unidad de cuadrado molecular, la distancia más corta metal-metal entre cadenas es de 6.74 Å.

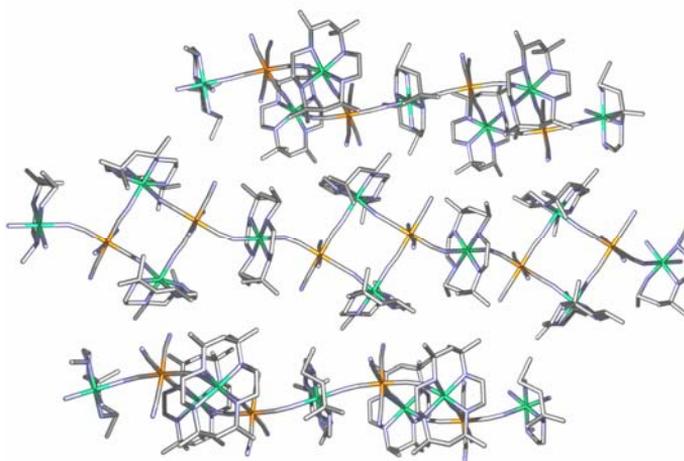


Figura 2.14. Cadenas giradas  $63^\circ$  en la red cristalina del compuesto **4**.

#### 2.3.4.2. Propiedades magnéticas del compuesto **4**.

La dependencia con la temperatura del producto  $\chi_M T$  para la unidad  $\text{Ni}_3\text{Fe}_2$  en el rango 2-300 K bajo un campo aplicado de 0.025 T se muestra en la figura 2.15.

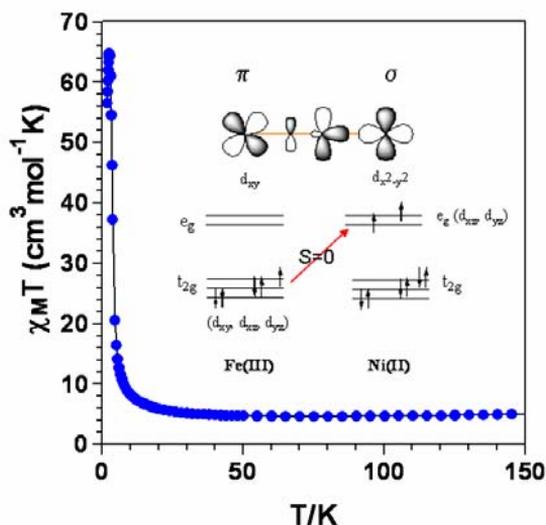


Figura 2.15. Dependencia de  $\chi_M T$  vs  $T$  para el compuesto 4. En el interior, se muestran los diagramas de los orbitales magnéticos de los iones  $\text{Fe}^{\text{III}}$  y  $\text{Ni}^{\text{II}}$ .

El valor para  $\chi_M T$  a temperatura ambiente de  $5.3 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$  es más alto que el esperado para iones  $\text{Fe}^{\text{III}}$  ( $S = 1/2$ ) y  $\text{Ni}^{\text{II}}$  ( $S = 1$ ) aislados con  $g_{\text{Fe}} = g_{\text{Ni}} = 2$ , ( $3.75 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ ), lo cual es debido a la contribución orbital de los iones  $\text{Fe}^{\text{III}}$  octaédricos de bajo espín. Conforme la temperatura disminuye,  $\chi_M T$  decrece suavemente hasta 60 K y por debajo de esta temperatura aumenta. Esta suave disminución de  $\chi_M T$  en el rango de alta temperatura se puede atribuir al conocido acoplamiento de espín-órbita del término  ${}^2T_{2g}$ .<sup>21,23</sup> Por debajo de 60 K, el valor de  $\chi_M T$  aumenta de forma abrupta con el descenso de la temperatura hasta alcanzar un valor máximo de  $65 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$  ( $22.6 \mu_B$ ) aproximadamente a unos 3 K. Este comportamiento es típico de una interacción ferromagnética entre el  $\text{Fe}^{\text{III}}$  y  $\text{Ni}^{\text{II}}$  (orbitales magnéticos ortogonales entre los  $t_{2g}^6 e_g^2$  del  $\text{Ni}^{\text{II}}$  y  $t_{2g}^5 e_g^0$  del  $\text{Fe}^{\text{III}}$  de bajo espín) y sugiere la existencia de un ordenamiento magnético. Por debajo de 3 K, la magnetización depende fuertemente del campo magnético por lo que  $\chi_M T$  decrece rápidamente con la temperatura debido a los efectos de saturación más que por los efectos de desdoblamiento a campo cero en los iones  $\text{Ni}^{\text{II}}$ .

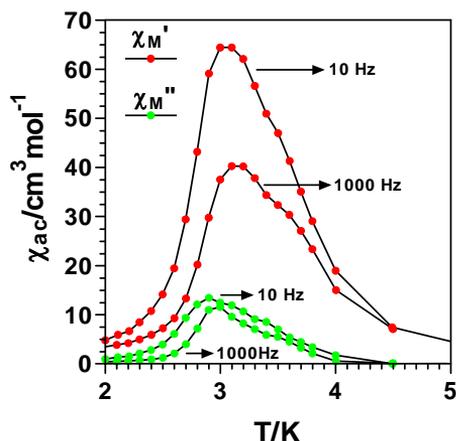


Figura 2.16. Medidas de susceptibilidad ac en fase y fuera de fase para el compuesto 4.

Las medidas de susceptibilidad ac en fase y fuera de fase (figura 2.16) confirman el ordenamiento ferromagnético a 3 K y muestran que no existe una fuerte dependencia de la frecuencia con la posición del máximo, excluyendo una relajación magnética lenta.

Debe mencionarse que en una de las direcciones perpendiculares al eje de la cadena, la separación más corta entre cadenas (6.74(4) Å) implica a los iones  $\text{Fe}^{\text{III}}$  de una cadena y los iones  $\text{Ni}^{\text{II}}$  del cuadrado  $\text{Fe}_2\text{Ni}_2$  de la cadena adyacente. Esta disposición es similar a la encontrada para otras cadenas que muestran un ordenamiento ferromagnético tridimensional.<sup>22</sup>

En este caso, las interacciones entre cadenas (dipolar y enlaces de hidrógeno) promueven el ordenamiento 3D observado. La temperatura de ordenamiento es menor que las encontradas en otros sistemas  $\text{Ni}_3\text{Fe}_2$ ,<sup>23</sup> debido fundamentalmente a la menor dimensionalidad de 4. La dependencia de la magnetización con el campo magnético (0-5 T) a 1.9 K se da en la figura 2.16.b.

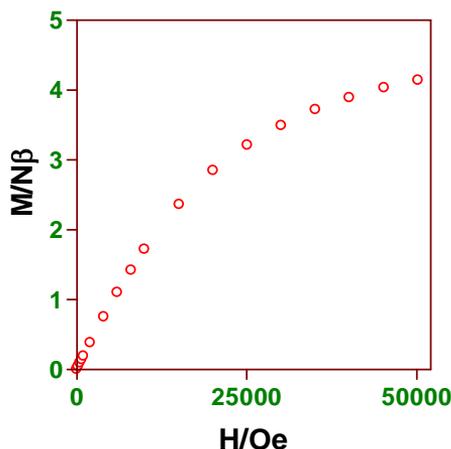


Figura 2.16.b. Dependencia de la magnetización con el campo magnético.

A 5 T, el mayor campo aplicado, la magnetización es  $M_s = 5 N\beta$ , un valor sensiblemente menor que el de la magnetización de saturación ( $M_0$  ca. 8-9  $N\beta$ ) esperado para un sistema  $Ni_3Fe_2$  ferromagnético ( $M_0 = 3g_{Ni} + g_{Fe}$ ). Este valor tan bajo puede ser indicativo de un ferromán con estructura de espín inclinada (“canted ferromagnet”) que estaría relacionado con el hecho de que los planos de las unidades cuadradas  $Fe_2Ni_2$  pertenecientes a dos cadenas adyacentes, forman un ángulo de  $63^\circ$  ( $M_s = M_0 \cdot \cos 59^\circ$ ), asumiendo que el momento magnético en cada cadena es perpendicular al plano del cuadrado. Similares fenómenos magnéticos han sido observados en sistemas monodimensionales de  $Ni^{II}$ ,  $Fe^{II}$  y  $Mn^{II}$  en los que los planos ortogonales al momento magnético en dos cadenas vecinas forman ángulos entre  $66^\circ$  y  $90^\circ$ .<sup>24</sup> A 2 K, este ferromán muestra una pequeña histéresis magnética con un campo coactivo menor que 25 Oe, típico de imanes débiles.

Hay que señalar que algunas cadenas ferromagnéticas anisotrópicas, como la del compuesto **4**, muestran efectos de histéresis y lenta relajación magnética.<sup>25</sup> Para que se observen estas características magnéticas, las cadenas han de ser muy anisotrópicas y estar bien aisladas unas de otras. En **4**, sin embargo, existen interacciones

intercadenas que conducen a un ordenamiento magnético a 3 K. Por ello, este compuesto no presenta relajación lenta de la magnetización y no se comporta como un imán monocadena.

### 2.3.5. Complejo $\{[\text{Ni}(\textit{rac}\text{-CTH})]_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$ (**5**).

Se trató de obtener un complejo similar al anterior (**4**) pero variando el anión hexacianometalato. En este caso, la reacción entre las disoluciones amarillas del precursor  $[\text{Ni}(\textit{rac}\text{-CTH})](\text{ClO}_4)_2$  y  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$  en agua:metanol (1:1) condujo a la formación de cristales rosas amorfos del compuesto **6**. Se trató de recrystalizar en varias ocasiones y, dado que no fue posible obtener monocristales, se recurrió a la síntesis por difusión en un tubo en forma de "H". Al cabo de ocho días, se obtuvieron monocristales apropiados para su estudio por difracción de RX. El compuesto **5** muestra bandas de cianuro a 2162, 2144 y 2124  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 2.3.5.1. Estructura cristalina del compuesto **5**.

La estructura de **5** es similar a la de **4** y consiste en una disposición alternada de cuadrados bimetalicos distorsionados  $[\text{Ni}(\textit{rac}\text{-CTH})]_2[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$  y unidades *trans*- $[\text{Ni}(\textit{rac}\text{-CTH})]^{2+}$  planas unidas por grupos cianuro puente, generando cadenas monodimensionales que se propagan a lo largo del eje *b*. Además, existen cuatro moléculas de agua de cristalización situadas entre las cadenas que contribuyen a la estabilización de la estructura. En contraste con **4**, en **5** existen dos cadenas cristalográficamente no equivalentes en la estructura (figura 2.17).

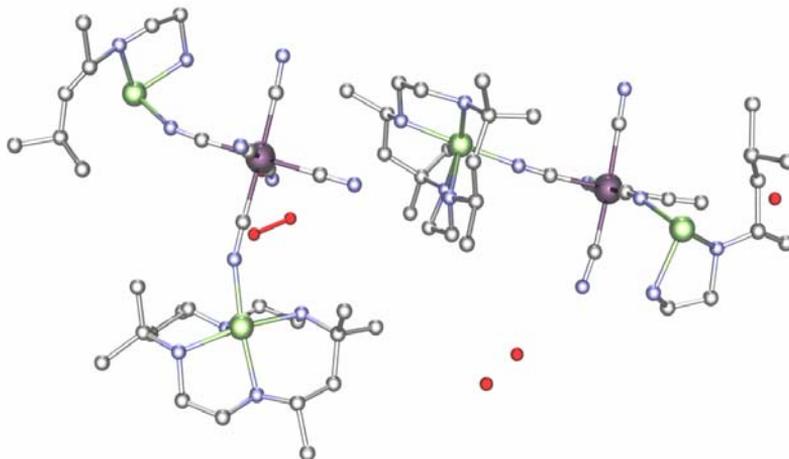


Figura 2.17. Unidad asimétrica del compuesto  $\{[\text{Ni}(\text{rac-CTH})]_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$ .

Dentro de las unidades cuadradas centrosimétricas distorsionadas  $\text{Cr}_2\text{Ni}_2$  (figura 2.18), los cuatro iones metálicos ocupan los vértices, mientras que ligandos cianuro están situados en las aristas, con unas distancias  $\text{Cr}\cdots\text{Ni}$  de 5.238 y 5.170 Å para un tipo de cadena y 5.202 y 5.214 Å para la otra (figura 2.19). Las distancias  $\text{Cr}\cdots\text{Cr}$  a lo largo de las diagonales tienen valores de 7.364 y 7.329 Å, mientras que las distancias  $\text{Ni}\cdots\text{Ni}$  son de 7.355 y 7.401 Å.

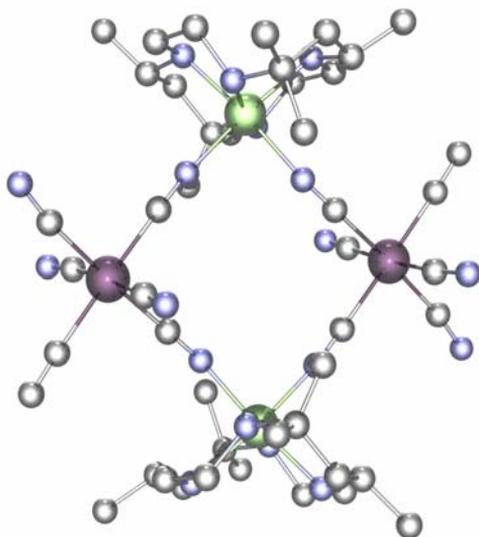


Figura 2.18. Cuadrado molecular en el compuesto  $\{[\text{Ni}(\text{rac-CTH})]_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$ .

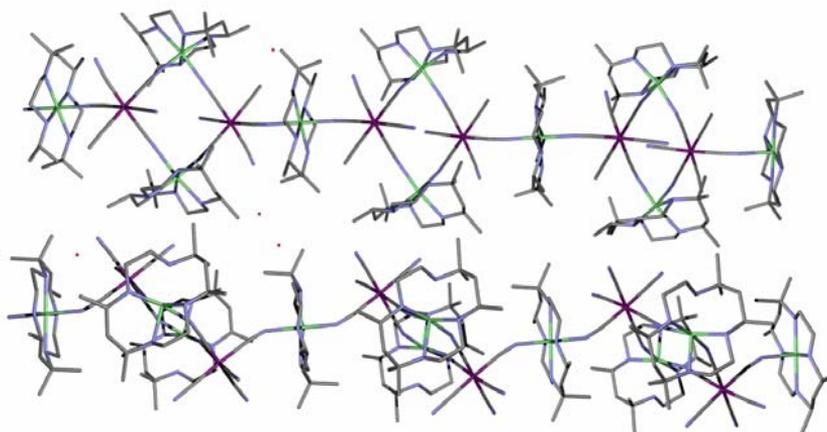


Figura 2.19. Cadenas cristalográficamente independientes en el compuesto 5.

En la región del puente de las unidades cuadradas, los ángulos de enlace  $\text{Cr}^{\text{III}}\text{-C-N}$  están en el intervalo  $173.40\text{-}175.65^\circ$  para una de las cadenas y en el intervalo  $177.89\text{-}179.50^\circ$  para la otra, mientras que los ángulos  $\text{C-N-Ni}$  están comprendidos entre  $157.51^\circ\text{-}171.34^\circ$  y  $159.85^\circ\text{-}167.08^\circ$ , respectivamente. Los átomos metálicos  $\text{Cr}_2\text{Ni}_2$  son coplanares debido a la existencia de un centro de simetría en el baricentro de cada unidad cuadrada. Los ángulos  $\text{Cr-Ni-Cr}$  y  $\text{Ni-Cr-Ni}$  se encuentran en los intervalos  $89.44\text{-}90.07^\circ$  y  $89.93\text{-}90.56^\circ$ , respectivamente. Los iones  $\text{Ni}^{\text{II}}$  muestran una geometría de coordinación octaédrica distorsionada  $\text{NiN}_6$ , formada por cuatro átomos de nitrógeno pertenecientes al ligando *rac*-CTH, que adopta una conformación plegada, y dos nitrógenos del cianuro puente, que están situados en las posiciones *cis*. Las distancias de enlace  $\text{Ni-N}_{\text{macrociclo}}$  y  $\text{Ni-N}_{\text{cianuro}}$  están en los rangos  $2.059(4)\text{-}2.109(4)$  Å y  $2.115(4)\text{-}2.195(4)$  Å, respectivamente, mientras que los ángulos *cis* y *trans* están comprendidos entre  $82.26(19)\text{-}106.81(14)^\circ$  y  $166.72(16)\text{-}171.15(14)^\circ$ , respectivamente. Las distancias de enlace y los ángulos alrededor de los átomos de  $\text{Ni}^{\text{II}}$  de los cuadrados son muy parecidos a los observados para **4**. En cada cuadrado, uno de los ligandos *rac*-CTH adopta la configuración *RR*, mientras que el otro adopta la configuración *SS*. Los iones  $\text{Cr}^{\text{III}}$  muestran una ligera distorsión de la geometría de coordinación octaédrica con unas distancias y ángulos de enlace  $\text{Cr}^{\text{III}}\text{-C}$  y

C-Cr<sup>III</sup>-C similares a las observadas para otros complejos que contienen unidades puente [Cr(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>. Las unidades cuadradas están conectadas a los iones [*trans*-Ni(*rac*-CTH)]<sup>2+</sup> a través de los grupos cianuro de cada unidad [Cr(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>, generando la cadena. Existe una notable diferencia entre **4** y **5**, que consiste en que, mientras en **5** los grupos cianuro puente del anión tridentado [Cr(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> muestran una disposición *fac*, en **4** presentan una disposición *mer*. Hay que señalar que se ha observado una extensión similar de la estructura, mediante la adición de bloques ML a unidades cuadradas M<sup>III</sup><sub>2</sub>M<sup>II</sup><sub>2</sub> con grupos cianuro puentes, en los compuestos pentaméricos [(Ni(bpy)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O))<sub>2</sub>]{Ni(bpy)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>{Fe(CN)<sub>6</sub>}<sub>2</sub>, y [Co(bpy)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>{Co(bpy)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>{Co(CN)<sub>6</sub>}<sub>2</sub> · 9H<sub>2</sub>O (compuesto **19** en esta tesis), en los hexámeros [{Fe(Tp)(CN)<sub>3</sub>}<sub>3</sub>{M(MeCN)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] · 10H<sub>2</sub>O · 2MeCN (M = Ni<sup>II</sup>, Co<sup>II</sup> y Mn<sup>II</sup>; Tp = hidrottris(1-pirazoil)borato) y la del cluster decamérico [Zn(phen)<sub>2</sub>{Fe(CN)<sub>6</sub>}<sub>2</sub>{Zn(phen)<sub>2</sub>Zn(phen)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)Fe(CN)<sub>6</sub>}<sub>2</sub>]. En la región puente de la cadena, las distancias Cr<sup>III</sup>...Ni<sup>II</sup> son 5.144 y 5.147 Å, los ángulos Cr<sup>III</sup>-C-N son 170.24 y 172.32°, y los ángulos Ni-N-C 154.77 y 155.94°. Los átomos de Ni<sup>II</sup> de las unidades *trans*-[Ni(*rac*-CTH)]<sup>2+</sup>, que están localizados en un centro de inversión muestran una geometría tetragonal achatada para una cadena (las distancias de enlace más cortas involucran dos átomos de nitrógeno del ligando macrocíclico plano) y una geometría tetragonal alargada para la otra cadena (las distancias de enlace más largas involucran los átomos de nitrógeno de los grupos cianuro *trans*), con unas distancias de enlace Ni-N comprendidas en los rangos 1.994-2.118 Å y 2.071-2.139 Å, respectivamente. Los ángulos de enlace *cis* están en los rangos 84.76(17)-95.24(17)° y 85.28(18)-94.72(18)°, respectivamente, mientras que los ángulos *trans* tienen un valor de 180°. Como en el caso del complejo **4**, la unidad [Ni(*rac*-CTH)]<sup>2+</sup> que une los cuadrados moleculares vecinos están afectadas por cierto desorden, probablemente debido al hecho de que el ligando *rac*-CTH, con configuración *RR* y *SS* es forzado por simetría a adoptar una configuración plana.

<b>{[Ni(<i>rac</i>-CTH)<sub>3</sub>[Cr(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>] · 4 H<sub>2</sub>O (5)}</b>	
Fórmula	C <sub>61</sub> H <sub>116</sub> N <sub>23</sub> O <sub>4</sub> Cr <sub>2</sub> Ni <sub>3</sub>
M <sub>r</sub> (g mol <sup>-1</sup> )	1515.90
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
<i>a</i> [Å]	14.400(6)
<i>b</i> [Å]	15.024(6)
<i>c</i> [Å]	21.525(9)
β [°]	83.744(8)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	4099(3)
<i>Z</i>	2
<i>T</i> (K)	293(2)
λ (Å)	0.71073
ρ <sub>calcd</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.228
μ (mm <sup>-1</sup> )	0.987
GoF	0.971
R1a [ <i>I</i> > 2σ ( <i>I</i> )]	0.1081
wR2b [ <i>I</i> > 2σ ( <i>I</i> )]	0.2621

Tabla 2.7. Tabla cristalográfica correspondiente al compuesto 5.

Las cadenas a lo largo del eje *b* no están aisladas, sino que están conectadas por enlaces de hidrógeno que involucran uno de los grupos CN terminales de una cadena y dos grupos NH de una unidad plegada [Ni(*rac*-CTH)]<sup>2+</sup> de una cadena vecina, cristalográficamente no equivalente, con distancias N(1)⋯N(38) = 3.291(3) Å y N(3)⋯N(38) = 3.213(1) Å. Como consecuencia de estas interacciones por enlaces de hidrógeno en el plano *ac*, las cadenas vecinas no equivalentes están giradas 75° unas con respecto a otras, siendo la distancia más corta metal⋯metal entre distintas cadenas de 6.756 Å. Además, los grupos NH de la cadena anterior están involucrados en interacciones por enlace de hidrógeno con un átomo O(1) perteneciente a una molécula de agua de cristalización (distancias O(1)⋯N(31) = 3.102 Å y O(1)⋯N(33) = 3.215).

### 2.3.5.2. Propiedades magnéticas del compuesto 5.

Las propiedades magnéticas de **5** se muestran en la figura 2.20 en la forma de  $\chi_M T$  vs T (donde  $\chi_M$  es la susceptibilidad por unidad de  $\text{Cr}_2\text{Ni}_3$  a un campo magnético de 1 T).

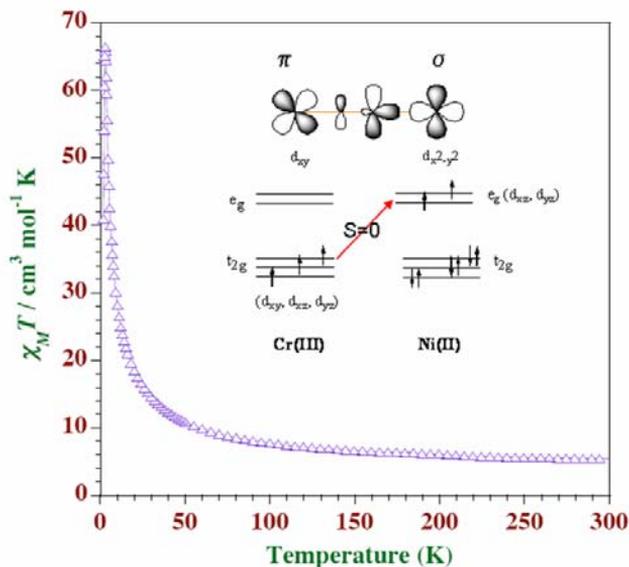


Figura 2.20. Variación de  $\chi_M T$  con la temperatura para el compuesto **5**. En el interior se muestran los diagramas de los orbitales magnéticos de los iones  $\text{Cr}^{\text{III}}$  y  $\text{Ni}^{\text{II}}$ .

A temperatura ambiente, el valor de  $\chi_M T$  de  $6.90 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  está de acuerdo con lo esperado para iones  $\text{Cr}^{\text{III}}$  ( $S = 3/2$ ) y  $\text{Ni}^{\text{II}}$  ( $6.75 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  con  $g_{\text{Cr}} = g_{\text{Ni}} = 2$ ), que no interaccionan magnéticamente. Conforme disminuye la temperatura, el valor de  $\chi_M T$  aumenta continuamente hasta alcanzar un valor máximo a  $2.9 \text{ K}$  ( $85 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ ) y, posteriormente, decrece hasta  $52.4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a  $2 \text{ K}$ . Este comportamiento magnético es típico de una interacción ferromagnética en el interior de la cadena entre los iones de  $\text{Cr}^{\text{III}}$  y  $\text{Ni}^{\text{II}}$  (ortogonalidad entre los orbitales magnéticos  $t_{2g}$  del  $\text{Cr}^{\text{III}}$  de simetría  $\pi$  y los orbitales magnéticos  $e_g$  del  $\text{Ni}^{\text{II}}$  de simetría  $\sigma$ ) y sugieren la existencia de un ordenamiento magnético. La gráfica de  $\chi_M$

vs T bajo un campo magnético aplicado de 50 G (figura 2.21), muestra un máximo alrededor de los 3 K, que se debe a interacciones antiferromagnéticas entre distintas cadenas. Este máximo se ensancha y desaparece para un campo aplicado mayor de 300 G y, por lo tanto, **5** muestra comportamiento metamagnético (transición de fase de un estado antiferromagnético ordenado a uno ferromagnético inducido por el campo magnético).

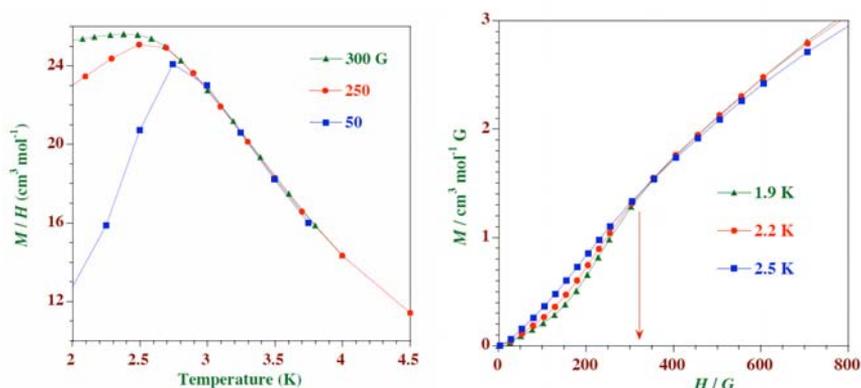


Figura 2.21. A la izquierda, se representa la gráfica de  $\chi_M$  vs T a distintos campos magnéticos aplicados. A la derecha, se muestra la gráfica M vs H.

La forma sigmoideal de la gráfica M vs H (véase la figura 2.21) es característica del comportamiento metamagnético. Del valor del campo crítico,  $H_c = 300$  G (punto de inflexión de la figura 2.21 derecha), se puede estimar para interacciones magnéticas entre distintas cadenas un valor de  $0.03 \text{ cm}^{-1}$ . La falta de un modelo teórico para poder analizar los datos magnéticos de **5**, impide la determinación de las interacciones de intercambio magnético entre los iones de  $\text{Cr}^{\text{III}}$  y  $\text{Ni}^{\text{II}}$ . El compuesto **5** es un metaimán, mientras que **4** es un ferroimán con una  $T_c = 3$  K. Nosotros pensamos que los pequeños cambios en la red debido a la presencia de enlaces de hidrógeno en estos compuestos son los responsables de sus diferentes comportamientos magnéticos a baja temperatura.

### 2.3.6. Complejo (*meso*-CTH-H<sub>2</sub>)[{Ni(*rac*-CTH)}<sub>2</sub>{Fe(CN)<sub>6</sub>}]<sub>2</sub> · 5H<sub>2</sub>O (6).

En vista de los resultados obtenidos para los compuestos **4** y **5**, pensamos que la reacción de formación de los mismos tienen lugar de la siguiente forma: (i) en un primer paso la configuración plegada *cis* del complejo [Ni(*rac*-CTH)]<sup>2+</sup> conduciría a cuadrados moleculares bimetalicos aniónicos M<sup>III</sup><sub>2</sub>Ni<sup>II</sup><sub>3</sub> (M = Fe<sup>III</sup> y Cr<sup>III</sup>) que contienen grupos cianuro terminales. (ii) en un segundo paso, estos grupos terminales podrían conectar los cuadrados moleculares a unidades planas [Ni(*rac*-CTH)]<sup>2+</sup>, generando en última instancia la cadena. Si esto es así, en principio, sería posible obtener cuadrados moleculares aislados por reacción entre [M(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> y [Ni(*rac*-CTH)]<sup>2+</sup> en presencia de cationes voluminosos. Aunque todos los intentos utilizando cationes PPh<sub>4</sub><sup>+</sup> y NBU<sup>+</sup> resultaron infructuosos, cuando se utilizó el catión del ligando *meso*-CTH protonado fue posible aislar el compuesto (*meso*-CTH-H<sub>2</sub>)[{Ni(*rac*-CTH)}<sub>2</sub>{Fe(CN)<sub>6</sub>}]<sub>2</sub> · 5H<sub>2</sub>O. El espectro de infrarrojo posee dos bandas correspondientes a los grupos cianuro terminales y puente a 2113.33 y 2157.97 cm<sup>-1</sup>, respectivamente.

#### 2.3.6.1. Estructura cristalina del compuesto 6.

La estructura consiste en cuadrados distorsionados aniónicos centrosimétricos con grupos cianuro puente [{Ni(*rac*-CTH)}<sub>2</sub>{Fe(CN)<sub>6</sub>}]<sub>2</sub>, cationes *meso*-CTH-H<sub>2</sub> y cinco moléculas de agua de cristalización (figura 2.22 y tabla 2.8).

Dentro del cuadrado, los átomos de Ni<sup>II</sup> y Fe<sup>III</sup> situados en las esquinas están unidos de forma alternada por grupos cianuro puente que están localizados en las aristas. Las distancias Fe<sup>III</sup>...Ni<sup>II</sup> son de 5.025 y 5.088 Å, mientras que las distancias Ni<sup>II</sup>...Ni<sup>II</sup> y Fe<sup>III</sup>...Fe<sup>III</sup> a lo largo de las diagonales tienen valores de 6.979 Å y 7.320 Å, respectivamente. Estas distancias son algo más cortas que las observadas para **5**, lo que

fundamentalmente se debe al hecho de que las distancias Fe-C en las unidades  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  de bajo espín (en el rango 1.928(7)-1.961(9) Å) son más cortas que las distancias Cr-C en las unidades  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$  (en el rango 2.015(5)-2.095(5) Å). Dado que en **4** y **5** existe un centro de simetría en el baricentro del cuadrado, los cuatro átomos metálicos están obligados a ser coplanares con unos ángulos Fe-Ni-Fe y Ni-Fe-Ni de 92.73 y 87.27°, respectivamente.

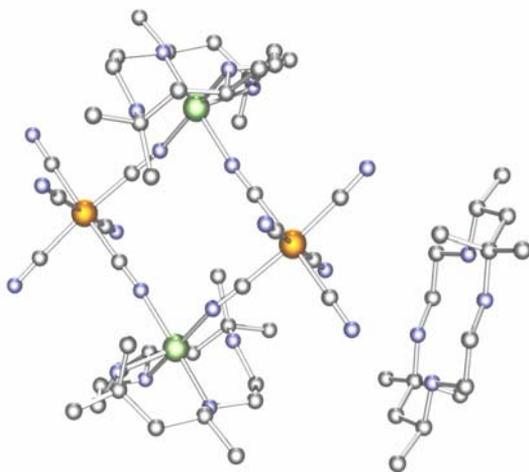


Figura 2.22. Cuadrado molecular correspondiente al compuesto  $(\textit{meso}\text{-CTH-H}_2)_2 \{[\text{Ni}(\textit{rac}\text{-CTH})]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2\} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

En la región del puente, los ángulos de enlace Fe-C-N son prácticamente lineales (176.75 y 174.66°), mientras que los ángulos de enlace Ni-N-C se alejan significativamente de la linealidad (171.99 y 154.40°). Los iones  $\text{Ni}^{\text{II}}$  y  $\text{Fe}^{\text{III}}$  muestran geometrías octaédricas distorsionadas, con unas distancias y ángulos de enlaces muy parecidos a los observados en **4**. Las distancias y ángulos de enlace para los cationes *meso*-CTH-H<sub>2</sub> están de acuerdo con lo publicado para otros compuestos que contienen *meso*-CTH-H<sub>2</sub>. Los cuadrados moleculares no están bien aislados en la estructura, debido a que están unidos por enlaces de hidrógeno que involucran dos grupos NH del macrociclo coordinado, dos átomos de nitrógeno de ligandos cianuro terminales

pertencientes a cuadrados vecinos y una molécula de agua, con distancias donador-aceptor  $N(1)\cdots N(9^i)$  ( $-x+3/2, y+1/2, -z-1/2$ ),  $N(4)\cdots N(6^{ii})$  y  $N(4)\cdots O(1^{ii})$  ( $-x+1, -y, -z$ ) de 2.996 Å, 2.844 Å y 3.169 Å, respectivamente. Los ligandos cianuro terminales forman también enlaces de hidrógeno fuertes con moléculas de agua y dos átomos de nitrógeno pertenecientes la catión *meso*-CTH-H<sub>2</sub> con unas distancias  $N(7)\cdots O(3^{iii})$  ( $iii = x+1, y, z$ ),  $N(7)\cdots O(1^{iii})$ ,  $N(10)\cdots O(2^{iii})$ ,  $N(4)\cdots N(6^{iv})$  ( $iv = -x+2, -y, -z-1$ ) y  $N(11)-N(8^v)$  ( $v = -x+2, -y, -z+1$ ) de 2.978 Å, 2.769 Å, 2.884 Å 2.844 Å y 2.824 Å, respectivamente. La separación más corta metal-metal Ni-Fe<sup>vi</sup> ( $vi = 1.5-x, 0.5+y, -0.5-z$ ) es de 6.879 Å.

<b>(rac-CTH-H<sub>2</sub>)[{Ni(rac-CTH)}<sub>2</sub>{Fe(CN)<sub>6</sub>}<sub>2</sub>] · 5 H<sub>2</sub>O (6)</b>	
Fórmula	C <sub>60</sub> H <sub>120</sub> N <sub>24</sub> O <sub>5</sub> Fe <sub>2</sub>
M <sub>r</sub> (g mol <sup>-1</sup> )	1486.92
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P21/n
<i>a</i> [Å]	15.5680(9)
<i>b</i> [Å]	16.6502(12)
<i>c</i> [Å]	16.9719(3)
$\beta$ [°]	115.530(3)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	3969.7(4)
<i>Z</i>	2
<i>T</i> (K)	173(2)
$\lambda$ (Å)	0.71073
$\rho_{\text{calcd}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.244
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.883
GoF	1.030
R1a [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.0827
wR2b [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.2024

Tabla 2.8. Tabla cristalográfica correspondiente al compuesto 6.

### 2.3.6.2. Propiedades magnéticas del compuesto 6.

La variación de  $\chi_M T$  (donde  $\chi_M$  es la susceptibilidad para una unidad de  $\text{Fe}_2\text{Ni}_2$  a un campo magnético aplicado de 250 G) para el compuesto **6** se muestra en la figura 2.23.

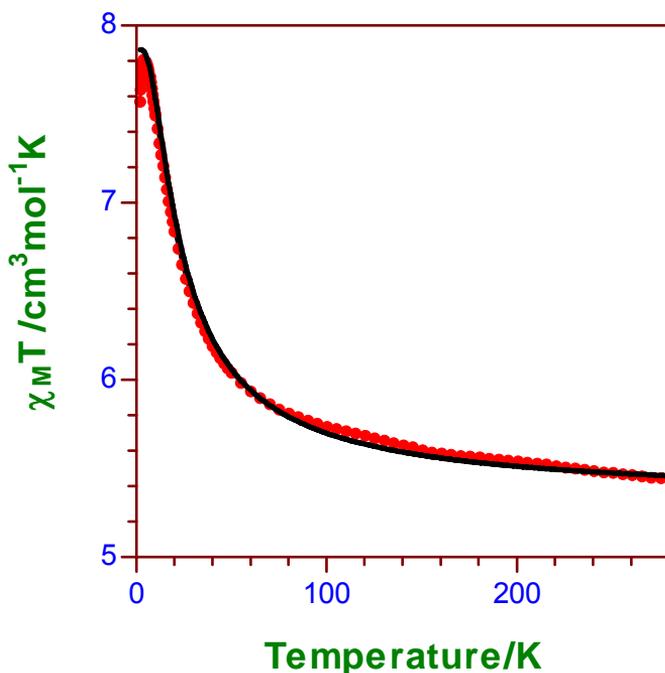


Figura 2.23. Propiedades magnéticas del compuesto **6**.

A temperatura ambiente el valor de  $\chi_M T$  ( $3.66 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ ) es ligeramente superior al calculado para átomos que no interaccionan magnéticamente de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  de bajo espín ( $S = 1/2$ ) y  $\text{Ni}^{\text{II}}$  ( $S = 1$ ) ( $2.75 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ , con  $g_{\text{Fe}} = g_{\text{Ni}} = 2$ ). Al disminuir la temperatura,  $\chi_M T$  aumenta hasta alcanzar un máximo alrededor de 4K ( $7.6 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ ) y, posteriormente, decrece hasta  $7.16 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$  a 2K. Este comportamiento es característico de una interacción ferromagnética global que conduce a un estado fundamental septuplete. El valor calculado para un estado fundamental  $S = 3$  con  $g = 2$  ( $7.81 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ )

se aproxima al valor del máximo de  $\chi_M T$ . El valor de la magnetización al aplicarle un campo máximo de 5 T (5.67 N $\beta$ ) coincide con el calculado para un septete de bajo espín ( $M_s = 6.0$  N $\beta$  con  $g = 2$ ), lo que apoya la naturaleza del estado fundamental. Tal y como sucede en **4**, la interacción ferromagnética en el interior de la molécula se debe a la ortogonalidad estricta entre los orbitales magnéticos  $t_{2g}^5 e_g^0$  del Fe<sup>III</sup> y  $t_{2g}^6 e_g^2$  del Ni<sup>II</sup>. El descenso de  $\chi_M T$  por debajo de 4K es debido a efectos de desdoblamiento a campo cero dentro del estado fundamental y/o interacciones intermoleculares. El ajuste de los datos  $\chi_M T$  vs T utilizando en programa MAGMUM con el Hamiltoniano de espín  $H = -J[S_{Fe1}S_{Ni1} + S_{Fe1}S_{Ni2} + S_{Fe2}S_{Ni1} + S_{Fe2}S_{Ni2}]$  (todas las constantes de acoplamiento de intercambio dentro de la molécula a lo largo de los bordes fueron consideradas equivalentes, pues el modelo no permite discriminar entre las dos, mientras que a lo largo de las diagonales se consideraron cero), dando un  $g_{iso} = 2.26(3)$ ,  $J_{FeNi} = 12.8(2)$  cm<sup>-1</sup>. Aunque se han preparado algunos complejos formados por cuadrados moleculares extendidos con grupos cianuro puente entre Fe<sup>III</sup> y Ni<sup>II</sup>, tales como el compuesto pentanuclear  $[\{Ni(bpy)_2(H_2O)\}\{Ni(bpy)_2\}_2\{Fe(CN)_6\}_2] \cdot 12H_2O$ , y  $[\{Fe(Tp)(CN)_3\}_4 \{Ni(MeCN)(H_2O)_2\}_2] \cdot 10H_2O \cdot 2MeCN$ , por lo que conocemos, sólo se ha preparado un cuadrado molecular aislado  $[TpFe^{III}(CN)_3Ni^{II}(DMF)_4]_2(OTf)_2 \cdot 2DMF$ <sup>26</sup> (donde OTf = O<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub>, Tp = hidrottris(1-pirazoil)borato) que muestra un acoplamiento ferromagnético de 10.6 cm<sup>-1</sup> entre los iones de Fe<sup>III</sup> de bajo espín y los Ni<sup>II</sup> a través de ligandos cianuro puente. Si lo comparamos a **6**, este compuesto muestra una interacción ferromagnética ligeramente más pequeña que es, en principio, difícil de justificar ya que las distancias Fe...Ni en ambos compuestos son similares y los ángulos C-N-Ni en las regiones de los puentes están más alejados de la linealidad para **6** que para  $[TpFe^{III}(CN)_3Ni^{II}(DMF)_4]_2(OTf)_2 \cdot 2DMF$  (la interacción ferromagnética disminuye al disminuir el ángulo C-N-Ni en el puente Fe-CN-Ni). Cabe destacar que los estudios teóricos y experimentales han demostrado que el cambio en los ligandos periféricos en complejos dinucleares de

oxalatos tienen una influencia directa en la energía de los orbitales magnéticos y por lo tanto en la magnitud del acoplamiento de intercambio magnético. El hecho de que los iones  $\text{Ni}^{\text{II}}$  and  $\text{Fe}^{\text{III}}$  muestren, tanto en el cuadrado molecular **6** como en  $[\text{TpFe}^{\text{III}}(\text{CN})_3\text{Ni}^{\text{II}}(\text{DMF})_4]_2(\text{OTf})_2 \cdot 2\text{DMF}$ , diferentes entornos de coordinación, puede justificar la pequeña diferencia entre los valores de  $J$  para ambos compuestos. El valor de  $J_{\text{FeNi}}$  puede considerarse como normal pues es del orden de los encontrados en otros sistemas con grupos cianuro puente entre  $\text{Fe}^{\text{III}}$  y  $\text{Ni}^{\text{II}}$  (véase la tabla 2.9).

Compuesto	$J$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Referencia
$\{[\text{Ni}(\text{tmphen})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2\} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	8.8	18
$\{[\text{Ni}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})]\{[\text{Ni}(\text{bpy})_2]\{[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2\}\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	6.6	19
$[\text{TpFe}^{\text{III}}(\text{CN})_3\text{Ni}^{\text{II}}(\text{DMF})_4]_2(\text{OTf})_2 \cdot 2\text{DMF}$	10.6	26

Tabla 2.9. Valores de  $J$  para sistemas con puentes  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-CN-Ni}^{\text{II}}$ .

Es interesante destacar que el compuesto  $[\text{TpFe}^{\text{III}}(\text{CN})_3\text{Ni}^{\text{II}}(\text{DMF})_4]_2(\text{OTf})_2 \cdot 2\text{DMF}$  muestra efectos de una relajación magnética lenta y, por lo tanto, un comportamiento de “single molecule magnet”; con una temperatura de bloqueo por debajo de 1.8 K. Desafortunadamente, en el caso de **6** no se observó señal ac fuera de fase, por lo que queda excluida la posibilidad de que tuviera una relajación magnética lenta y comportamiento de SMM. Esto puede ser debido posiblemente a que el parámetro de desdoblamiento a campo cero,  $D$ , es demasiado pequeño o porque sea positivo.

### 2.3.7. Complejo $\{[\text{Ni}(\text{rac-CTH})]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2[\text{Cu}(\text{cyclam})]\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**7**).

La presencia de cuadrados moleculares discretos como productos intermedios en la formación de las cadenas de los complejos **4** y **5**, abre la puerta hacia la síntesis de cadenas trimetálicas. Así, las

reacción entre  $\{[\text{Ni}(\text{rac-CTH})]^{2+} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  en relación estequiométrica 1:1, y la posterior reacción con  $[\text{Cu}(\text{cyclam})]^{2+}$  produjo dos tipos de cristales que corresponden a los compuestos  $\{[\text{Ni}(\text{rac-CTH})]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2[\text{Cu}(\text{cyclam})]\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**7**) y  $\{[\text{Cu}(\text{cyclam})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}$  (**10**), el primero de ellos muy minoritario. Se forman estos dos productos porque sus estructuras tienen energías parecidas. El espectro de infrarrojo del compuesto **7** muestra bandas  $\nu_{\text{CN}}$  a 2153, 2143 y 2110  $\text{cm}^{-1}$ , las dos primeras debidas a los grupos cianuro puente y la última a los terminales.

### 2.3.7.1. Estructura cristalina del compuesto **7**.

La unidad asimétrica del compuesto **7** se muestra en la figura 2.24 (véanse los datos cristalográficos en la tabla 2.10).

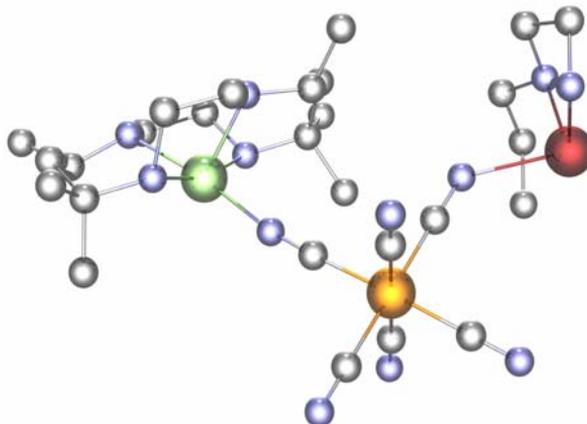


Figura 2.24. Unidad asimétrica del compuesto  $\{[\text{Ni}(\text{rac-CTH})]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2[\text{Cu}(\text{cyclam})]\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

La estructura está formada por una disposición alternada de cuadrados distorsionados centrosimétricos  $\{[\text{Ni}(\text{rac-CTH})]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2\}$ , con grupos cianuro puente, y cationes *trans*- $[\text{Cu}(\text{cyclam})]^{2+}$  unidos por grupos cianuro puente, formando una cadena trimetálica en zig-zag Fe-

Ni-Cu que se extiende en la dirección [110] y seis moléculas de agua de cristalización (figura 2.25).

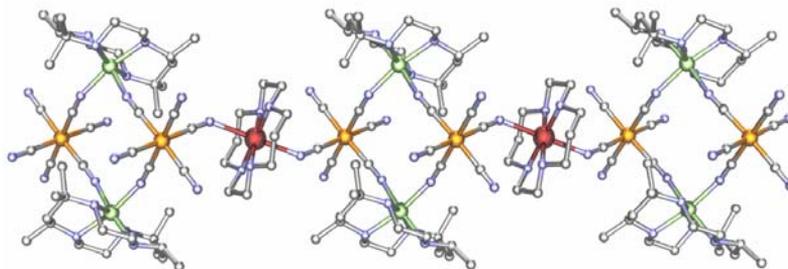


Figura 2.25. Estructura cristalina del complejo  $\{[\text{Ni}(\text{rac-CTH})_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2[\text{Cu}(\text{cyclam})]\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Las distancias y ángulos de enlace dentro de los cuadrados moleculares son muy similares a las observadas en **4** y **5**. Así, las distancias  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ni}^{\text{II}}$  a lo largo de los ejes son de 5.01 y 5.139 Å, mientras que las distancias  $\text{Ni}^{\text{II}}\cdots\text{Ni}^{\text{II}}$  y  $\text{Fe}^{\text{III}}\cdots\text{Fe}^{\text{III}}$  a lo largo de las diagonales son 6.956 y 7.379 Å, respectivamente. Los ángulos Fe-Ni-Fe y Ni-Fe-Ni tienen valores de 93.39 y 86.61°, mientras que, en la región del puente, los ángulos C-N-Ni son 171.4(3) y 151.3(3)°, y los ángulos Fe-C-N tienen valores de 174.0(4) y 175.0(3)°. Las unidades cuadradas  $\text{Fe}_2\text{Ni}_2$  están unidas a las unidades centrosimétricas *trans*planares  $[\text{Cu}(\text{cyclam})]^{2+}$  a través de uno de los grupos cianuro de los aniones tridentados  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  dando lugar a la cadena. Al igual que en **5**, los grupos cianuro Puente del anión tridentado  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  adoptan una disposición *fac* alrededor del átomo de  $\text{Fe}^{\text{III}}$ . El átomo de  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , que se encuentra en el centro de inversión, muestra una distorsión tetragonal en un entorno de coordinación  $\text{CuN}_6$ . En esta descripción, los átomos de nitrógeno de los ligandos macrocíclicos ocupan las posiciones ecuatoriales con unas distancias Cu-N de 2 Å, mientras que los átomos de nitrógeno pertenecientes a los ligandos cianuro puente ocupan las posiciones axiales con una distancia larga de 2.460(4) Å como consecuencia del efecto Jahn-Teller del átomo de  $\text{Cu}^{\text{II}}$ . En la región puente, los ángulos Fe-

C-N y Cu-N-C son  $177.6(4)$  y  $136.5(3)^\circ$ , respectivamente, con una distancia  $\text{Fe}\cdots\text{Cu}$  de  $5.137 \text{ \AA}$ . El ángulo entre el plano del cuadrado  $\text{Fe}_2\text{Ni}_2$  y el plano del  $\text{Cu}(\text{cyclam})$  es de  $42^\circ$ .

Las cadenas están conectadas por interacciones por enlace de hidrógeno que involucran uno de los grupos cianuro terminal de una cadena y uno de los grupos NH de la unidad doblada  $[\text{Ni}(\text{CTH})]^{2+}$  de una cadena vecina con una distancia  $\text{N}(7)\cdots\text{N}(1)$  de  $3.149 \text{ \AA}$ . Además, la estructura cristalina está estabilizada por enlaces de hidrógeno (figura 2.26), que involucran moléculas de agua y los grupos  $\text{N}(2)\text{H}$  y  $\text{N}(11)\text{H}$  de los macrociclos CTH y cyclam, con unas distancias  $\text{N}(11_{\text{cyclam}})\cdots\text{O}1$  y  $\text{N}(4_{\text{rac-CTH}})\cdots\text{O}(4)$  de  $2.961$  y  $2.932 \text{ \AA}$ , respectivamente. La distancia más corta metal $\cdots$ metal entre distintas cadenas es  $6.699 \text{ \AA}$ .

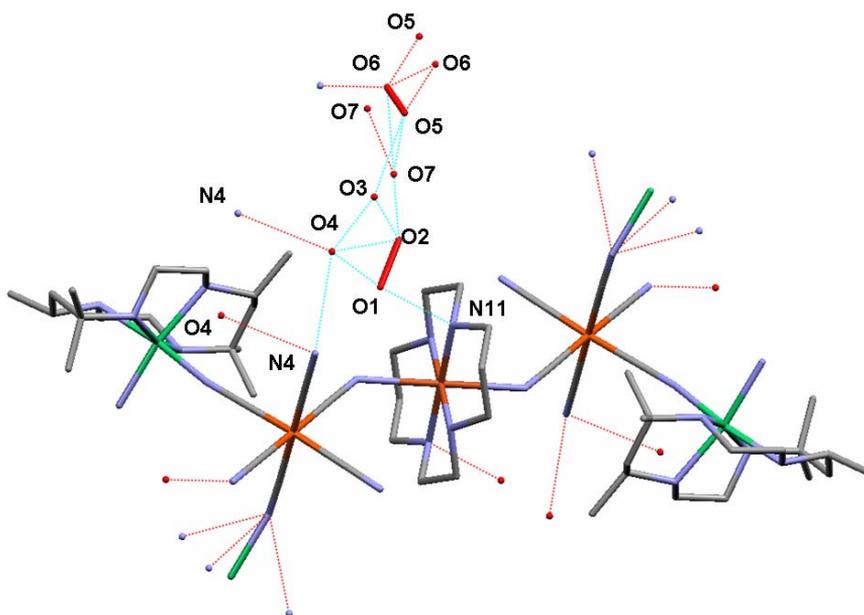


Figura 2.26. Enlaces de hidrógeno en la red del compuesto 7.

Además de estas distancias de N-O, hay enlace de hidrógeno, hay enlaces de hidrógeno entre los oxígenos pertenecientes a las moléculas de agua de cristalización. Estas distancias O-O están entorno a  $2.700 \text{ \AA}$ .

<b>{[Ni(<i>rac</i>-CTH)<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>[Cu(cyclam)]} · 6 H<sub>2</sub>O (7)</b>	
Fórmula	C <sub>54</sub> H <sub>111.77</sub> N <sub>24</sub> O <sub>7.89</sub> CuFe <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub>
M <sub>r</sub> (g mol <sup>-1</sup> )	1516.26
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c
<i>a</i> [Å]	25.461(5)
<i>b</i> [Å]	14.160(3)
<i>c</i> [Å]	22.410(5)
$\beta$ [°]	110.385(3)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	7573(3)
<i>Z</i>	4
<i>T</i> (K)	298(2)
$\lambda$ (Å)	0.71073
$\rho_{\text{calcd}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	0.330
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.200
GoF	1.022
R1a [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.0499
wR2b [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.1239

Tabla 2.10. Tabla cristalográfica correspondiente al compuesto 7.

Hay que señalar que existen muy pocos ejemplos en bibliografía de compuestos heterotrimetálicos<sup>27</sup> con grupos cianuro puente, y sólo uno de ellos presenta grupos cianuro puente entre todos los iones metálicos.

### 2.3.7.2. Propiedades magnéticas del compuesto 7.

En la figura 2.27, se muestran las propiedades magnéticas de 7 en la forma  $\chi_M T$  vs *T* (donde  $\chi_M$  es la susceptibilidad para la unidad Fe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>Cu a un campo magnético aplicado de 1 T).

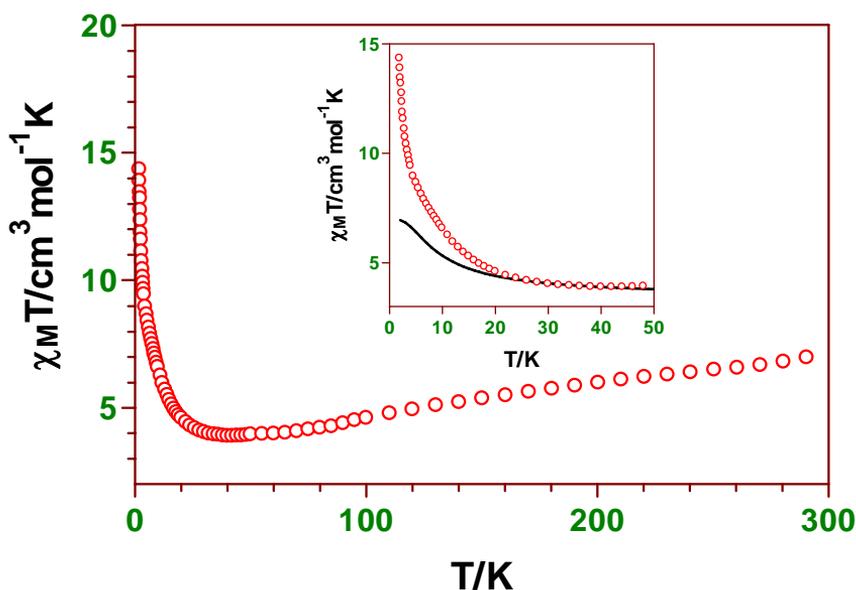


Figura 2.27. Dependencia de  $\chi_M T$  vs  $T$  para el compuesto **7**. En el interior, representado por una línea negra, se muestra para bajas temperaturas los valores de  $\chi_M T$  calculados para un cuadrado molecular  $\text{Fe}_2\text{Ni}_2$  aislado más la contribución del cobre.

El producto  $\chi_M T$  a temperatura ambiente es mayor que el calculado para iones  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$  y  $\text{Cu}^{\text{II}}$  que no interactúan ( $3.125 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  con un  $g$  medio de 2), lo que indica una considerable contribución orbital procedente de los átomos octaédricos de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  de bajo espín. Al enfriar,  $\chi_M T$  decrece ligeramente hasta alcanzar un mínimo de  $3.03 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  alrededor de los 40 K, que se debe, al igual que en **4**, a los efectos de acoplamiento espín-órbita de los átomos octaédricos de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  de bajo espín. Por debajo de 40 K,  $\chi_M T$  aumenta bruscamente hasta un valor de  $14.4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a 2 K. Este comportamiento indica que existe una interacción ferromagnética global que, al igual que en el compuesto **8** que veremos posteriormente, se puede justificar mediante consideraciones orbitales simples. Para geometrías octaédricas ideales, los orbitales magnéticos  $t_{2g}$  correspondientes a los iones  $\text{Fe}^{\text{III}}$  de bajo espín (simetría  $\pi$ ) y los orbitales magnéticos  $e_g$  de los átomos de  $\text{Ni}^{\text{II}}$  y  $\text{Cu}^{\text{II}}$  (simetría  $\sigma$ ) son ortogonales y, por lo tanto, se espera una interacción

ferromagnética. No obstante, se puede predecir que la interacción Fe-CN-Cu<sub>cyclam</sub> será débil debido a la relativa larga distancia de enlace Cu-N (2.46 Å) y porque el átomo de nitrógeno del ligando cianuro puente está coordinado en posición axial al átomo de cobre, donde la densidad de espín del electrón desapareado es muy baja (el átomo de Cu<sup>II</sup> es del tipo  $dx^2-y^2$ , donde los ejes  $x$  e  $y$  están definidos por las distancias cortas Cu-N<sub>cyclam</sub>). El hecho de que a baja temperatura los valores de  $\chi_{MT}$  estén por encima de los calculados para un cuadrado molecular Fe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub> aislado más la contribución del cobre (véase la representación insertada en la figura 2.27) pone claramente de manifiesto, que a pesar de lo indicado anteriormente, existe cierta correlación de espín a lo largo de la cadena trimetálica.

### 2.3.8. Complejo {[Ni(*rac*-CTH)]<sub>2</sub>[Fe(bipy)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>} (8).

Un método alternativo para obtener cuadrados moleculares es utilizar bloques cianometalato que tengan cuatro posiciones de coordinación bloqueadas por ligandos terminales que eviten la propagación de la estructura.<sup>28,29</sup> Así, la reacción entre los precursores [Fe<sup>III</sup>(bipy)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> y [Ni(*rac*-CTH)]<sup>2+</sup> dio lugar a cristales rojos del compuesto {[Ni(*rac*-CTH)]<sub>2</sub>[Fe(bipy)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>} en el que el ión Fe<sup>III</sup> del precursor se reduce a Fe<sup>II</sup>. El espectro de infrarrojo muestra bandas a 2122.83 y 2105.40 cm<sup>-1</sup> correspondientes a los grupos cianuro.

#### 2.3.8.1. Propiedades estructurales del compuesto 8.

La estructura de **8** está formada por cuadrados distorsionados centrosimétricos y catiónicos de fórmula {[Fe(bipy)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>{Ni(*rac*-CTH)}<sub>2</sub>}<sup>4+</sup> y cuatro aniones perclorato (figura 2.28 y tabla 2.11).

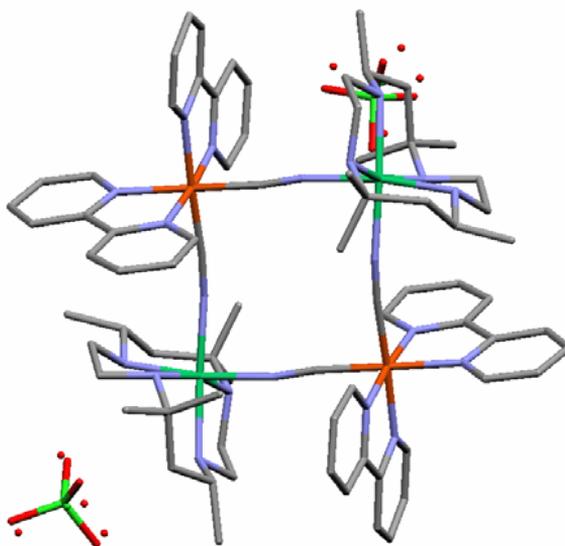


Figura 2.28. Compuesto  $\{[Ni(rac-CTH)]_2[Fe(bipy)_2(CN)_2]_2(ClO_4)_4\}$ .

Dentro de los cuadrados moleculares, los átomos de Ni<sup>II</sup> y Fe<sup>II</sup> de bajo espín, que están situados en las esquinas, se encuentran unidos de forma alterna por grupos cianuro. Tal y como sucede en los compuestos **5** y **7**, los átomos de Ni muestran un entorno de coordinación octaédrico distorsionado NiN<sub>6</sub>, formado por cuatro átomos de nitrógeno procedentes del ligando *rac*-CTH, que adopta una conformación plegada, y dos átomos de los grupos cianuro, que están situados en posiciones *cis*. Las distancias y los ángulos de enlace de los átomos que rodean al Ni son muy parecidas a las encontradas para los compuestos **5** y **7**. Cada Fe<sup>II</sup> muestra un entorno de coordinación FeN<sub>6</sub> octaédrico distorsionado, formado por cuatro átomos de nitrógeno de dos ligandos bipy y dos átomos de carbono de los grupos cianuro que están en *cis*. Las distancias y ángulos de enlace de los átomos que rodean al Fe<sup>II</sup> son similares a las encontradas en otros complejos que tienen unidades Fe(bipy)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>. Las distancias Fe-Ni a lo largo de los ejes son 5.096 Å y 5.079 Å, mientras que las distancias Ni...Ni y Fe...Fe a lo largo de las diagonales son 7.573 y 6.795 Å. Debido a que las distancias Fe<sup>II</sup>-C (1.906(4) Å y 1.913(4) Å)

son muy parecidas a las distancias Fe<sup>III</sup>-C observadas en los compuestos **4** y **7**, el tamaño del cuadrado es similar también. Al existir un centro de simetría en el baricentro del cuadrado Fe<sup>II</sup><sub>2</sub>Ni<sup>II</sup><sub>2</sub>, los átomos de Fe ( $\Delta$  y  $\Lambda$ ) y los ligandos *rac*-CTH (*RR* y *SS*) presentan configuraciones absolutas opuestas, haciendo que el compuesto sea racémico.

<b>[(Fe(bipy)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>{Ni(<i>rac</i>-CTH)}<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>) (8)</b>	
Fórmula	C <sub>76</sub> H <sub>104</sub> N <sub>20</sub> O <sub>16</sub> Cl <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub>
M <sub>r</sub> (g mol <sup>-1</sup> )	1486.92
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P21/n
a [Å]	17.2075(3)
b [Å]	12.4775(2)
c [Å]	21.4744(4)
$\beta$ [°]	96.9634(7)
V [Å <sup>3</sup> ]	4576.69(14)
Z	2
T (K)	173(2)
$\lambda$ (Å)	0.71073
$\rho_{\text{calcd}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.397
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.904
GoF	0.802
R1a [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0554
wR2b [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.1296

Tabla 2.11. Tabla cristalográfica correspondiente al compuesto **8**.

Los ángulos Ni-Fe-Ni y Fe-Ni-Fe son 96.20° y 83.80°, respectivamente. Tal y como se espera para los puentes Fe-CN, los ángulos Fe-C-N de 174.4(3)° y 173.7(4)° son más próximos a la linealidad que los ángulos Ni-C-N de 162.4(3)° y 171.0(3)°. Esto se debe a la fuerte interacción covalente que hay entre los átomos de hierro y carbono. La estructura se estabiliza gracias a las interacciones por enlace de

hidrógeno que involucran a los átomos de oxígeno de los aniones perclorato y los grupos NH del macrociclo *rac*-CTH.

### 2.3.8.2. Propiedades magnéticas del compuesto **8**.

En la figura 2.29, se muestra la dependencia de  $\chi_M T$  vs T (donde  $\chi_M$  es la susceptibilidad por unidad de  $\text{Fe}_2\text{Ni}_2$  a un campo magnético de 1000 G) para el compuesto **8**.

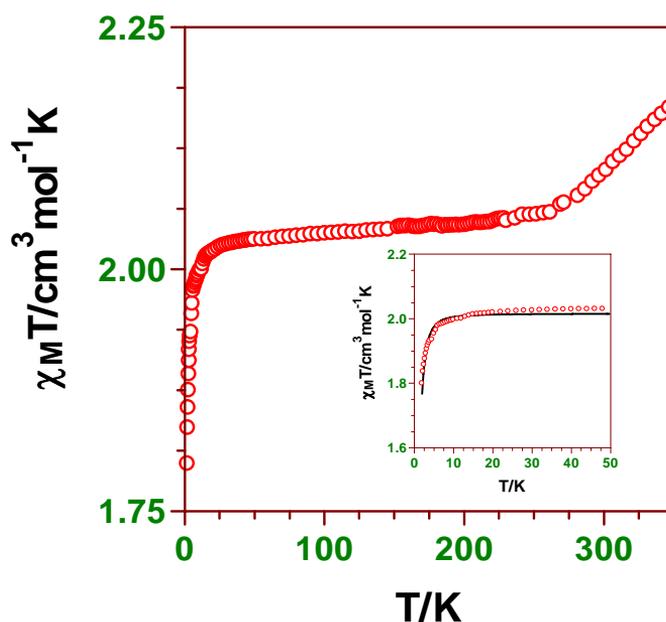


Figura 2.29. Dependencia de  $\chi_M T$  vs T por unidad de  $\text{Fe}_2\text{Ni}_2$  a un campo magnético de 1000 G para el compuesto **8**. En el interior, se muestra el ajuste de los datos  $\chi_M T$  empleando la ecuación teórica para dos iones  $\text{Ni}^{\text{II}}$  que no interaccionan magnéticamente con ZFS.

Al disminuir la temperatura desde 350 K, en principio  $\chi_M T$  decrece hasta un valor de 2.05  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$  alrededor de los 200 K, este valor se mantiene constante hasta prácticamente 50 K y, finalmente, disminuye drásticamente en el intervalo 50-2 K. La caída de  $\chi_M T$  en la región de elevadas temperaturas (350-200 K) se debe al final de una transición de

un estado de alto espín ( $t_{2g}^4 e_g^2$ ) a bajo espín ( $t_{2g}^6 e_g^2$ ). Hay que señalar que se ha observado un equilibrio similar alto espín-bajo espín en el compuesto 2D  $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{CN})_4\text{Cu}_2]$  (**11**) que, al igual que **8**, contiene iones  $\text{Fe}^{\text{II}}$  coordinados al ligando bipyridilo y a dos ligandos cianuro en *cis* con un entorno de coordinación octaédrico  $\text{FeC}_2\text{N}_4$ . Recientemente, se ha preparado un cuadrado molecular con grupos cianuro puente  $[\text{Fe}^{\text{II}}_4(\mu\text{-CN})_4(\text{bpy})_4(\text{tpa})_4](\text{PF}_6)_4$  ( $\text{tpa} = \text{tris}(2\text{-piridilmetil})\text{amina}$ )), que presenta una transición de espín de los  $\text{Fe}^{\text{II}}$  unidos al ligando tpa en dos pasos. La primera transición se observa entre 240 y 400 K y debe englobar también a la transición a alto espín de iones ( $\text{Fe}^{\text{II}}$ ) unidos a los ligandos bipy. A bajas temperaturas, el  $\text{Fe}^{\text{II}}$  estará en un estado de bajo espín ( $t_{2g}^6 e_g^0$ ), por lo que sólo contribuirá el níquel. Así, a 200 K, el valor  $\chi_{\text{M}}T$  ( $2.05 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ ) es muy próximo al calculado para un sistema no acoplado magnéticamente con dos iones  $\text{Fe}^{\text{II}}$  de bajo espín ( $S=0$ ) y dos  $\text{Ni}^{\text{II}}$  ( $S=1$ ) considerando un  $g$  medio de 2. La caída en el valor de  $\chi_{\text{M}}T$  desde el valor  $2.03 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$  a 50 K hasta  $1.80 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$  a 2K se debe a la anisotropía local de los iones  $\text{Ni}^{\text{II}}$ . Los datos  $\chi_{\text{M}}T$  se pueden reproducir muy bien (véase el interior de la figura 2.29) empleando la ecuación teórica para dos iones  $\text{Ni}^{\text{II}}$  magnéticamente no interaccionantes con ZFS:

$$\chi_{\text{M}} = \frac{\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp}}{3}$$

$$\chi_{\parallel} = \frac{4N g_z^2 \beta^2}{kT} \frac{\exp(-D/kT)}{1+2\exp(-D/kT)}$$

y

$$\chi_{\perp} = \frac{4N g_x^2 \beta^2}{kT} \frac{1 - \exp(-D/kT)}{1+2\exp(-D/kT)}$$

Donde  $D$  es la diferencia de energía entre los niveles  $M_s = \pm 1$  y  $M_s = 0$ . El mejor ajuste dio un valor  $|D| = 2.65 \text{ cm}^{-1}$  (el signo de  $D$  no puede ser determinado por los datos de susceptibilidad magnética) y  $g=2.012$ . El valor de  $D$  es similar al observado para otros compuestos que contienen iones  $\text{Ni}^{\text{II}}$  con geometrías octaédricas distorsionadas.<sup>30</sup>

### 2.3.9. Complejo $\{[\text{Cr}(\textit{rac}\text{-CTH})(\text{H}_2\text{O})][\text{Fe}(\text{CN})_6]\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (9).

En un intento de preparar compuestos similares a **4**, **5**, **6** y **7**, pero con otro par de iones metálicos se hizo reaccionar  $[\text{Cr}(\textit{rac}\text{-CTH})]^{3+}$  con  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  obteniéndose cristales de color rojo con forma de rombos de fórmula  $\{[\text{Cr}(\textit{rac}\text{-CTH})(\text{H}_2\text{O})][\text{Fe}(\text{CN})_6]\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Este compuesto tiene unas bandas de infrarrojo a 2102.72 y a 2148.82  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a las bandas de los grupos cianuro terminales y puente, respectivamente.

#### 2.3.9.1. Propiedades estructurales del compuesto 9.

La estructura de este complejo (figura 2.30 y tabla 2.12) consiste en moléculas dinucleares neutras  $\{[\text{Cr}(\textit{rac}\text{-CTH})(\text{H}_2\text{O})][\text{Fe}(\text{CN})_6]\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en las que los átomos de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  y  $\text{Cr}^{\text{III}}$  se encuentran unidos por un grupo cianuro puente, y moléculas de agua de cristalización.

Dentro de cada molécula dinuclear, el átomo de  $\text{Cr}^{\text{III}}$  presenta una esfera de coordinación octaédrica distorsionada en la que el átomo de nitrógeno del grupo cianuro puente y la molécula de agua coordinada ocupan posiciones *cis*, mientras que las otras cuatro posiciones están ocupadas por los átomos de nitrógeno del ligando macrocíclico *rac*-CTH. Las distancias de enlace  $\text{Cr-N}_{\text{macrocíclico}}$  están comprendidas entre 2.075(6) y 2.138(6) Å, mientras que las distancias  $\text{Cr-N}_{\text{ciano}}$  y  $\text{Cr-O}_1$  son más cortas, 1.998(6) y 1.989(5) Å, respectivamente. Los ángulos de enlace *cis* para el cromo tienen unos valores comprendidos entre 83.3(2) y 101.5(2)°, mientras que los ángulos *trans* son 168.8(2), 169.5(2) y 172.5(2)°. Por otra parte, a excepción de la distancia  $\text{Fe-C}$  del grupo cianuro puente (1.896(8) Å, que es más corta, las demás distancias de enlace  $\text{Fe-C}$  en la unidad de hexacianoferrato tienen unos valores parecidos a los mostrados por otros complejos que tienen

hexacianoferrato en su estructura. En la región del puente, los ángulos Cr-N-C y Fe-C-N son  $163.0(6)$  y  $172.1(7)^\circ$ , respectivamente.

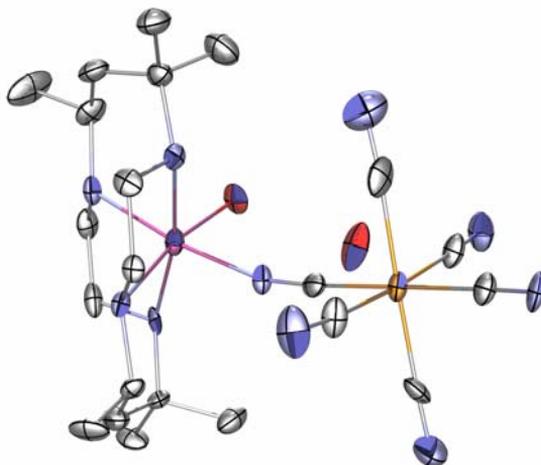


Figura 2.30. Estructura cristalina del compuesto  $\{[\text{Cr}(\text{rac-CTH})(\text{H}_2\text{O})][\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{H}_2\text{O})\}$ .

La molécula dinuclear y las moléculas de agua de cristalización forman una complicada red de enlaces de hidrógeno mostrada en la figura 2.31.

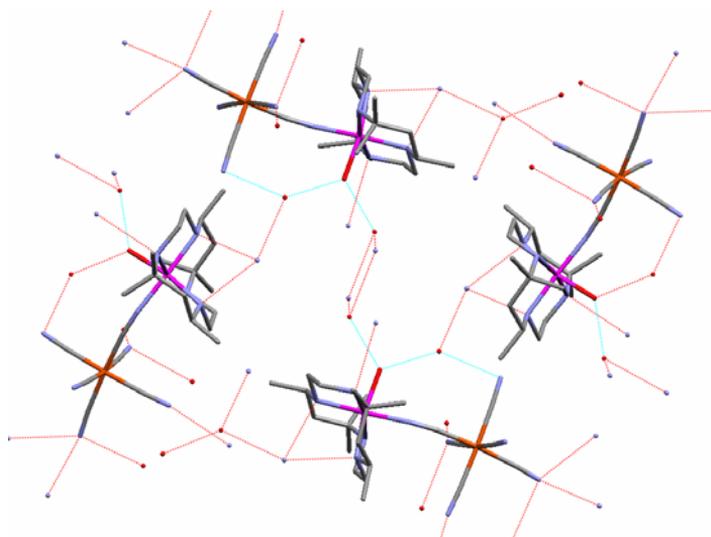


Figura 2.31. Red de enlaces de hidrógeno en el complejo **9**. Los enlaces de hidrógenos más importantes (mayor interacción) se representan por líneas de color azul.

<b>{[Cr(<i>rac</i>-CTH)(OH)][Fe(CN)<sub>6</sub>]} · 2 H<sub>2</sub>O (9)</b>	
Fórmula	C <sub>22</sub> H <sub>42</sub> N <sub>10</sub> O <sub>3</sub> FeCr
M <sub>r</sub> (g mol <sup>-1</sup> )	602.51
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P 1 21/n 1
a [Å]	8.8834(10)
b [Å]	19.1585(13)
c [Å]	17.3895(19)
β [°]	101.047(4)
V [Å <sup>3</sup> ]	2904.7(5)
Z	4
T (K)	293(2)
λ (Å)	0.71073
ρ <sub>calcd</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.378
μ (mm <sup>-1</sup> )	0.915
GoF	0.942
R1a [I > 2σ (I)]	0.0791
wR2b [I > 2σ (I)]	0.1299

Tabla 2.12. Tabla cristalográfica correspondiente al compuesto 9.

Los átomos de la molécula dinuclear involucrados en estos enlaces de hidrógeno son los átomos de nitrógeno N(7), N(8), N(9) y N(10) del macrociclo, los átomos de nitrógeno N(2), N(3), N(4), N(5) y N(6) de los grupos cianuro terminales y la molécula de agua coordinada (O1). Dentro de estas distancias de enlace de hidrógeno, las más importantes son las que se dan entre los átomos O(1)-O(2), O(1)-O(3) y O(2)-N(3) con unos valores de 2.640, 2.597 y 3.046 Å, respectivamente.

### 2.3.9.2. Propiedades magnéticas del compuesto 9.

Las propiedades magnéticas del compuesto **9** en la forma  $\chi_M T$  frente a  $T$  ( $\chi_M$  es la susceptibilidad magnética por unidad de FeCr) se dan en la figura 2.32.

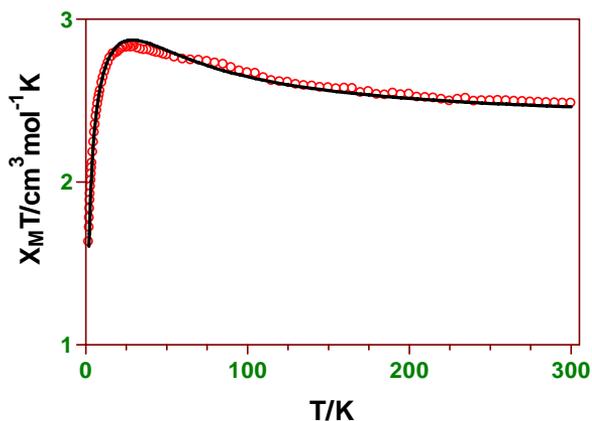


Figura 2.32. Dependencia de  $\chi_M T$  vs  $T$  para el compuesto **9**.

A temperatura ambiente, el producto  $\chi_M T$  tiene un valor ( $2.48 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ) ligeramente mayor que el esperado para un ión  $\text{Cr}^{\text{III}}$  ( $S = 3/2$ ,  $g = 2$ ) y un ión  $\text{Fe}^{\text{III}}$  de bajo espín ( $S = 1/2$ ,  $g = 2$ ) que no interactúan magnéticamente ( $2.25 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ). Al disminuir la temperatura, el producto  $\chi_M T$  aumenta de forma gradual hasta alcanzar un valor máximo de  $2.835 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a  $27 \text{ K}$ . Este comportamiento está de acuerdo con la existencia de una interacción ferromagnética entre los iones  $\text{Cr}^{\text{III}}$  y  $\text{Fe}^{\text{III}}$  a través del grupo cianuro puente. La disminución de  $\chi_M T$  por debajo de  $27 \text{ K}$  hasta alcanzar un valor de  $1.63 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a  $2 \text{ K}$  se debe a las interacciones intermoleculares y/o efecto de desdoblamiento a campo cero del nivel fundamental  $S = 2$ .

La dependencia de la magnetización con el campo magnético aplicado se recoge en la figura 2.32.b.

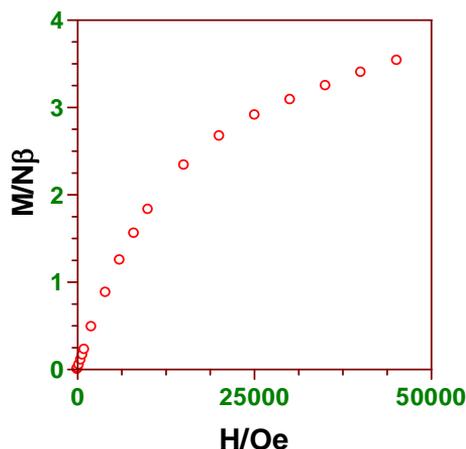


Figura 2.32.b. Dependencia del valor de la magnetización en función del campo aplicado para el compuesto **9**.

Los valores experimentales se encuentran por debajo de los calculados para un estado fundamental con  $S = 2$  mediante la función de Brillouin, lo cual es debido al desdoblamiento a campo cero o a las interacciones antiferromagnéticas que tienen lugar a muy baja temperatura. Al máximo campo aplicado de 5 T, el valor de  $M = 3.60 N\beta$  que se encuentra próximo al valor de saturación esperado para un estado fundamental con  $S = 2$  de  $4 N\beta$ .

Los datos magnéticos se han analizado mediante la expresión para un compuesto dinuclear Cr/Fe derivada del Hamiltoniano isotrópico de espín.

$$H = -J \cdot S_{\text{Cr}} S_{\text{Fe}}$$

Tras realizar varias consideraciones y llegar a la ecuación de Van Vleck, se obtiene:

$$\chi_M = \frac{N\beta^2 H^2}{(T - \theta)} \cdot \frac{10 + 2e^{-2J/kT}}{5 + 3e^{-2J/kT}}$$

donde se ha introducido un parámetro  $\theta$  que da cuenta de las interacciones intermoleculares. Del mejor ajuste se obtuvieron los parámetros  $g = 2.04$ ,  $J_1 = 28.87$ ,  $\theta = -1.9$  y  $R = 1 \cdot 10^{-4}$ .

La magnetización en función del campo aplicado a 2 K se recoge en la figura 2.32.b. Del mayor campo aplicado de 5 T el valor de magnetización es de  $3, N\beta$ , cercano al valor esperado para la magnetización de saturación  $M_s = N g \beta (S_{Cr} + S_{Fe}) = 4N\beta$ , si se considera una  $g_{av} = 2.0$ .

En principio, la interacción ferromagnética observada para este compuesto es difícil de explicar. Si ambos iones presentaran una geometría de coordinación octaédrica perfecta entonces la interacción entre los orbitales magnéticos sobre el  $Cr^{III}$  de tipo  $t_{2g}$  (carácter  $\pi$ ), daría lugar a un buen solapamiento y, por tanto, a una interacción de tipo antiferromagnética. Sin embargo, cuando la geometría se aleja de la octaédrica ideal y disminuye la simetría, como es este caso, los orbitales magnéticos dejan de estar degenerados, pudiendo aparecer caminos de interacción de tipo ferromagnético. Si la contribución a través de estos caminos de interacción ferromagnética supera a la contribución antiferromagnética, el comportamiento global que se observa es de tipo ferromagnético. Un comportamiento similar se ha observado, previamente, en el compuesto 1D  $[Fe(CN)_6][Fe(cyclam)] \cdot 6H_2O$ ,<sup>31</sup> en el que, en principio debería observar una interacción  $Fe(III)/Fe(III)$  de tipo antiferromagnético, sin embargo, se observa una interacción ferromagnética. En este caso, el átomo de  $Fe^{III}$  unido al ligando cyclam presenta geometría octaédrica distorsionada ( $D_{4h}$ ) que en su interacción con el  $Fe^{III}$  octaédrico, conduce a ortogonalidad. En el compuesto análogo  $[Mn(cyclam)][Fe(CN)_6]$  se observa también, en contra de lo esperado, interacción ferromagnética entre el  $Fe^{III}$  octaédrico y el  $Mn^{III}$  octaédrico de bajo espín.<sup>32</sup>

En el compuesto dinuclear **9**, la interacción del ión  $\text{Cr}^{\text{III}}$  y el  $\text{Fe}^{\text{II}}$  de alto espín, en contra de lo esperado, también es de tipo ferromagnético.

### 2.3.10. Complejos $\{[\text{Cu}(\text{cyclam})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}$ (**10**).

Tal y como se comentó en el apartado **2.3.6**, al llevar a cabo la síntesis de **7** se obtuvieron también cristales caramelo del compuesto **10**. Estos cristales están formados por unidades  $[\text{Cu}(\text{cyclam})]^{2+}$  y  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$  unidas entre sí dando lugar a un polímero bimetálico monodimensional. Este compuesto tiene bandas de infrarrojo a  $2104.32$  y  $2119.82 \text{ cm}^{-1}$  correspondientes a los grupos cianuro.

#### 2.3.10.1. Propiedades estructurales del compuesto **10**.

La unidad asimétrica del compuesto **10** junto con su sistema de numeración se representan en la figura 2.33 (véanse también los datos cristalográficos recogidos en la tabla 2.13).

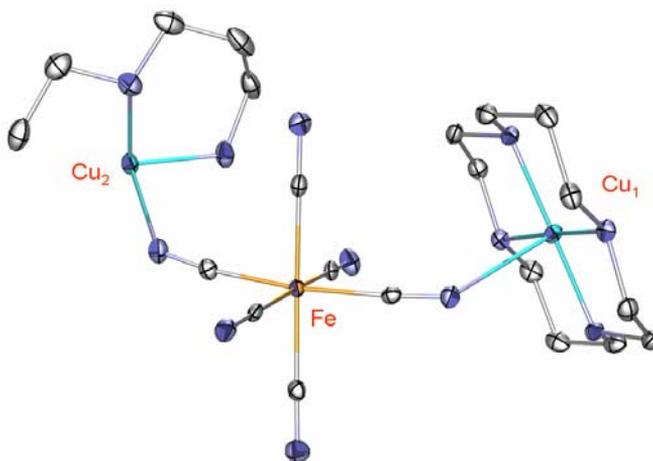


Figura 2.33. Unidad asimétrica del compuesto  $\{[\text{Cu}(\text{cyclam})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$ .

La estructura está formada por unidades pentanucleares  $[\text{Cu}(\text{cyclam})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  con forma de “S” (figura 2.34), en las que los grupos cianuro en posiciones *trans* de las unidades  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$  hacen de puente entre las tres unidades  $[\text{Cu}(\text{cyclam})]^{2+}$  con una secuencia  $[\text{Cu}_1(\text{cyclam})]-[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]-[\text{Cu}_2(\text{cyclam})]-[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]-[\text{Cu}_1(\text{cyclam})]$ .

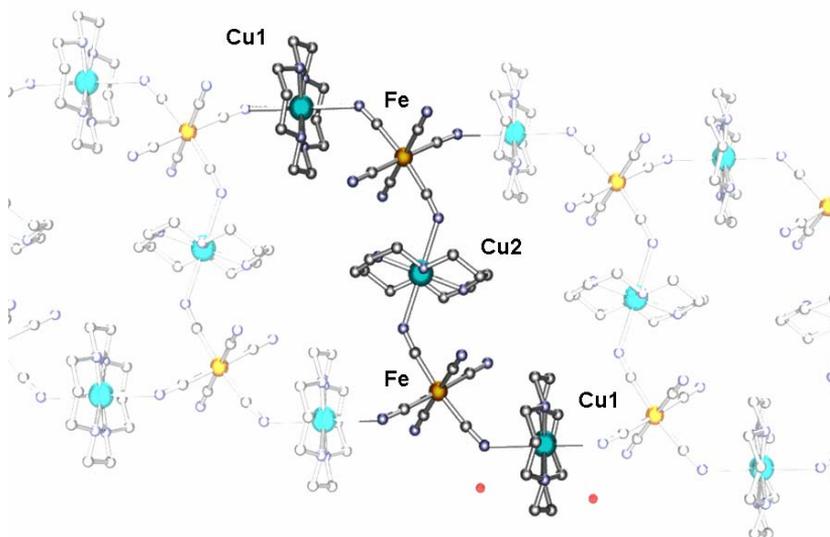


Figura 2.34. Unidad pentanuclear con forma de “S” que forma la cadena polimérica en el compuesto **10**.

Dentro de estas unidades pentanucleares, las distancias entre los átomos de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  y los átomos de nitrógeno de los grupos cianuro puente,  $\text{Cu}_1\text{-N}$  y  $\text{Cu}_2\text{-N}$  tienen valores de 2.573 y 2.451 Å, respectivamente, mientras que las correspondientes distancias  $\text{Fe}\cdots\text{Cu}_1$  y  $\text{Fe}\cdots\text{Cu}_2$  son 5.322 y 5.037 Å, respectivamente. Los ángulos en la región puente  $\text{Cu}_1\text{-CN}$  y  $\text{Cu}_2\text{-CN}$  se alejan bastante de la linealidad con valores de 141.15 y 134.48°, respectivamente. Las unidades pentanucleares se unen entre sí por grupos cianuro puente con unas distancias  $\text{Cu}_1\text{-N}$  más largas (2.620 Å) y un ángulo  $\text{Cu}_1\text{-N-C}$  ligeramente más pequeño (133.22°), generando

una especie de escalera de cuerda que se extiende a lo largo del eje *c* (figura 2.35).

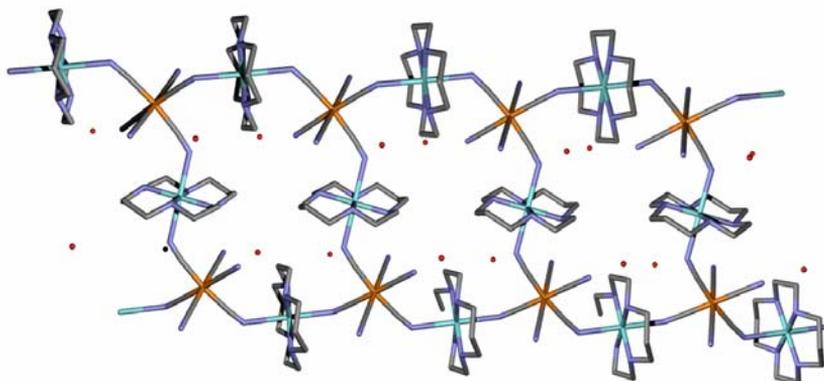


Figura 2.35. Similitud entre la estructura de la cadena en el compuesto **10** y una escalera.

Esta estructura es similar a la que presentan los compuestos  $[\text{Ni}(\text{en})_2]_3[\text{M}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (donde *en* = etilendiamina, *M* = Fe, Mn, Cr, Co),  $[\text{Cu}(\text{cyclam})]_3[\text{Mo}(\text{CN})_8]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,<sup>21,23,33</sup> e isoestructural con la del compuesto  $\{[\text{Cu}(\text{cyclam})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$ .

En esta descripción, los átomos de  $\text{Cu}_1$  y  $\text{Fe}$  se situarían de forma alternada en los laterales de la escalera (figura 2.35), mientras que las unidades  $[\text{Cu}_2(\text{cyclam})]$  formarían los peldaños. En la escalera, cada anión  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$  se une a tres unidades  $[\text{Cu}(\text{cyclam})]^{2+}$  que se distribuyen alrededor del ión  $\text{Fe}^{\text{III}}$  adoptando una configuración *mer* (figura 2.36).

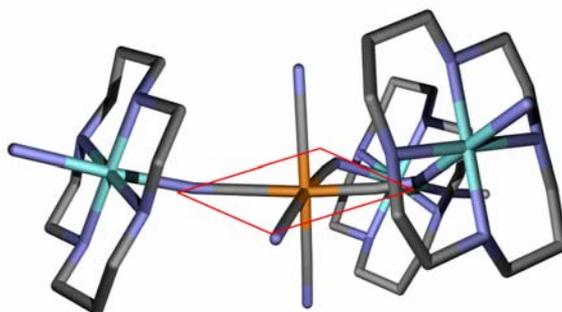


Figura 2.36. Configuración *mer* en el anión hexacianoferrato.

Los átomos de Fe<sup>III</sup> tienen una esfera de coordinación octaédrica distorsionada con ángulos de enlace C-Fe-C *cis* que van desde 86.03(13)° a 96.08(13)° y ángulos C-Fe-C con valores de 172.75(13), 175.60(12) y 176.87(13); y distancias de enlace Fe<sup>III</sup>-C bastante similares a los mostrados por otros complejos que tienen hexacianoferrato o hexacianocromato en su estructura. Por otra parte los átomos de Cu(I) unidos al macrociclo tienen un entorno octaédrico distorsionado en el que los átomos de nitrógeno de los grupos cianuro puente ocupan las posiciones axiales mientras que los átomos de nitrógeno del ligando macrocíclico ocupan las posiciones ecuatoriales. Los ángulos de enlace *cis* del macrociclo tienen valores de 86.12(12)° y 93.88(12)° para el Cu(2) y van desde 85.91(11)° a 94.82(10)° para el Cu(1). Las distancias de enlace Cu(2)-N<sub>macrociclo</sub> tienen valores de 2.031(3) y 2.037(3) Å, y van desde 2.019(3) a 2.026(3) Å para Cu(1)-N<sub>macrociclo</sub>.

En la figura 2.37, se muestra una vista de la estructura cristalina de este compuesto en la dirección del eje *c*, es decir, en la dirección de la propagación de las cadenas. Se han representado ocho cadenas, de forma que se puede observar la diferente orientación de los planos que contienen a los átomos metálicos.

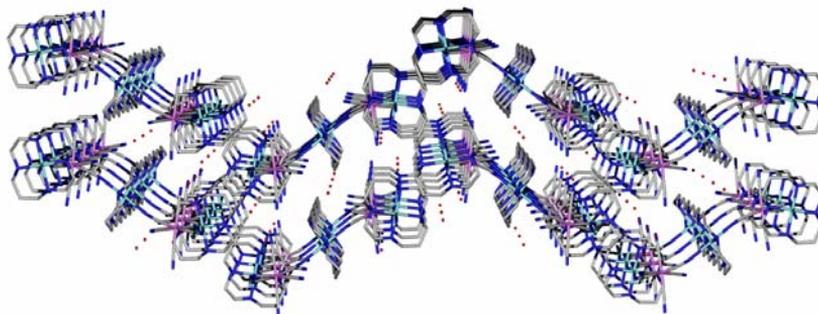


Figura 2.37. Vista en perspectiva a lo largo del eje *c* de la estructura del compuesto {[Cu(cyclam)]<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O}.

<b>{[Cu(cyclam)]<sub>1.5</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]} · 2 H<sub>2</sub>O (10)</b>	
Fórmula	C <sub>21</sub> H <sub>26</sub> N <sub>12</sub> O <sub>2.5</sub> FeCu <sub>1.5</sub>
M <sub>r</sub> (g mol <sup>-1</sup> )	637.70
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P21/n
a [Å]	8.7784(8)
b [Å]	33.112(3)
c [Å]	9.7326(9)
β [°]	96.357(2)
V [Å <sup>3</sup> ]	2811.6(5)
Z	4
T (K)	100(2)
λ (Å)	0.71073
ρ <sub>calcd</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.507
μ (mm <sup>-1</sup> )	1.684
GoF	1.036
R1a [I > 2σ (I)]	0.0461
wR2b [I > 2σ (I)]	0.1136

Tabla 2.13. Tabla cristalográfica correspondiente al compuesto **10**.

Este empaquetamiento se encuentra favorecido por las moléculas de agua de cristalización que están situadas entre las cadenas en la estructura. Dichas moléculas de agua forman una complicada red de enlaces de hidrógeno que se muestran en la figura 2.38.

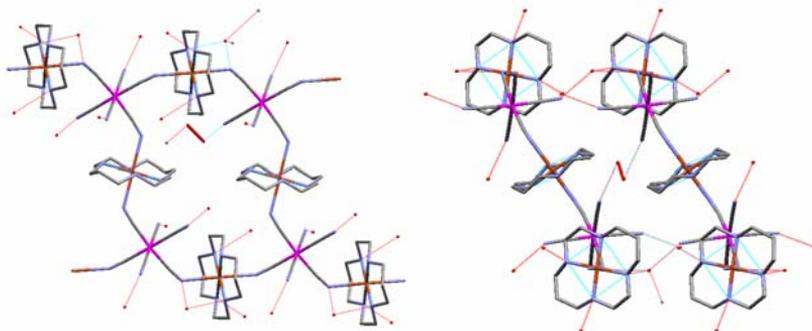


Figura 2.38. Vista en la dirección de los ejes a y c.

En la figura de la izquierda, se muestra una vista en la dirección del eje a y se observa cómo las moléculas de agua forman enlaces de hidrógeno con grupos cianuro terminales de las unidades de hexacianoferrato, así como a algunos átomos de nitrógeno de los macrociclos. En la figura de la derecha, se muestra una vista en la dirección del eje c, y se observa cómo la existencia de estos enlaces de hidrógeno favorece el apilamiento de cadenas, de la forma anteriormente expuesta.

### 2.3.10.2. Propiedades magnéticas del compuesto 10.

Las propiedades magnéticas del compuesto  $\{[\text{Cu}(\text{cyclam})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}$  en la forma  $\chi_M T$  frente a T (donde  $\chi_M$  es la susceptibilidad magnética por unidad de  $\text{Fe}_2\text{Cu}_3$ ) a un campo de 5000 G se dan en la figura 2.39.

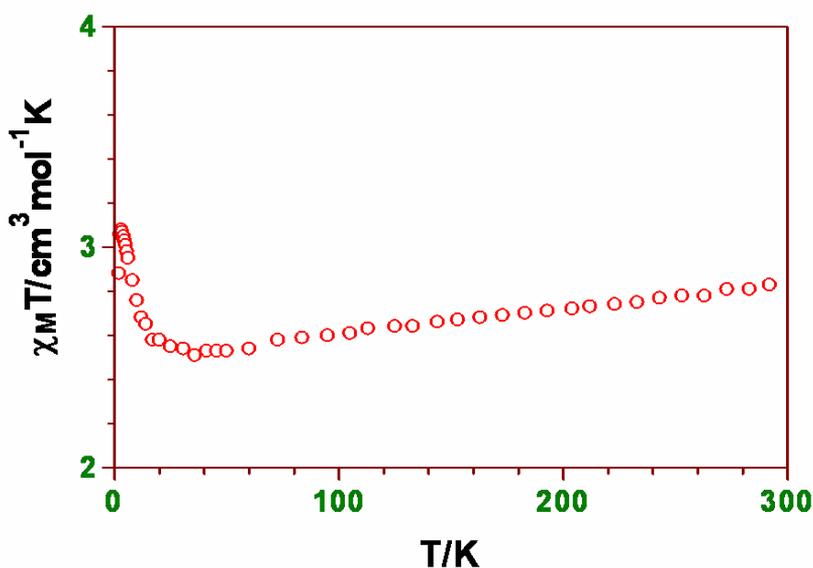


Figura 2.39. Dependencia de  $\chi_M T$  con la temperatura para el compuesto **10**.

A temperatura ambiente, el valor de  $\chi_M T$  de  $2.79 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$  es significativamente más alto que el correspondiente a dos iones  $\text{Fe}^{\text{II}}$  de bajo espín ( $S = 1/2$ ,  $g = 2$ ) y dos iones  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ( $S = 1/2$ ,  $g = 2$ ) que no interactúan magnéticamente de  $1.875 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ , lo cual es debido, como en los casos anteriores, a la contribución orbital del  $\text{Fe}^{\text{III}}$  con un estado fundamental  ${}^2T_{2g}$ . A medida que la temperatura disminuye, el producto  $\chi_M T$  también lo hace hasta llegar a alcanzar un mínimo alrededor de 36 K ( $2.51 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ ). Esta disminución en  $\chi_M T$  se debe al efecto de acoplamiento espín-órbita del  $\text{Fe}^{\text{III}}$  octaédrico de bajo espín. A partir de 36 K, el producto  $\chi_M T$  aumenta gradualmente hasta alcanzar un máximo a 100 K ( $3.0 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ ), tras lo cual disminuye bruscamente hasta un valor de  $2.88 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$  a 2 K. Este comportamiento está de acuerdo con una interacción ferromagnética entre los iones  $\text{Fe}^{\text{III}}$  y  $\text{Cu}^{\text{II}}$  a través de los grupos cianuro puente. Con objeto de obtener los parámetros de la interacción, los datos experimentales se corrigieron para eliminar los efectos del acoplamiento espín órbita. Para ello, tal y como se hizo en el apartado **2.3.3.2**, al  $\chi_M T$  correspondiente al compuesto **10** se le restó el

$\chi_M T$  del compuesto  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (1) y sumándole posteriormente el producto  $\chi_M T$  para dos iones metálicos con  $S = 1/2$  y  $g = 2$  ( $0.750 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ). Los valores corregidos se indican, asimismo, en la figura 2.39.b.

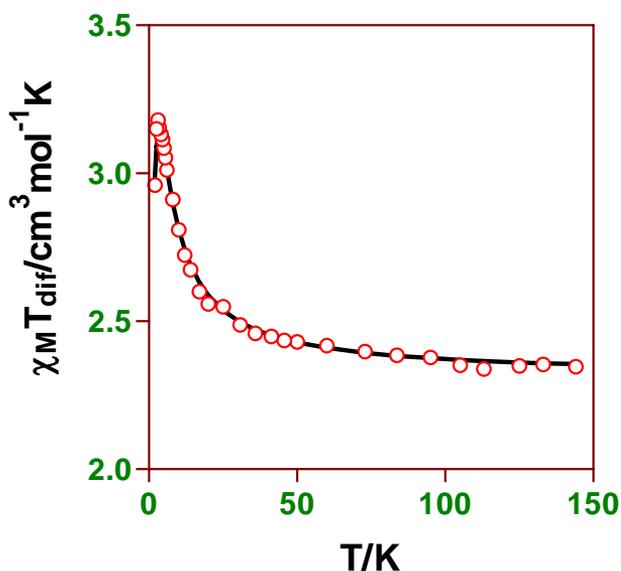


Figura 2.39.b. Datos corregidos de la dependencia de  $\chi_M T$  con la temperatura para el compuesto 10.

A la vista de la estructura, existen tres caminos para la interacción de canje magnético (figura 2.40) a través de los grupos cianuro puente, que vendrán caracterizados por diferentes parámetros de canje magnético.  $J_1$  y  $J_2$  representan las interacciones dentro de la unidad pentanuclear, mientras que  $J_3$  representa la interacción entre unidades pentanucleares.

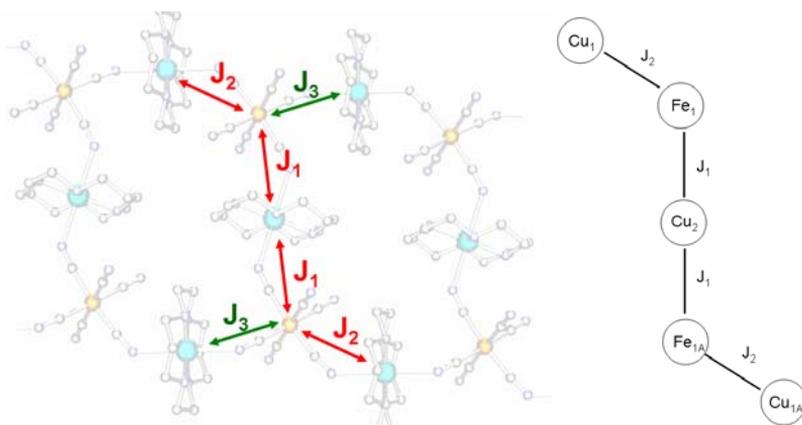


Figura 2.40. Posibles caminos de canje. En rojo se muestran las seleccionadas.

El Hamiltoniano para este sistema es muy difícil de resolver, por lo que hemos hecho las siguientes aproximaciones para poder obtener los parámetros de canje magnético. La interacción entre unidades pentanucleares ( $J_3$ ) debe ser mucho más pequeña que las interacciones dentro de la unidad pentanuclear ( $J_1$  y  $J_2$ ), pues la distancia  $\text{Cu}_1\text{-N}$  es larga (2.620 Å). Por ello, hemos considerado que  $J_3 = 0$ . Teniendo en cuenta esta aproximación, los datos experimentales pueden ajustarse mediante el siguiente Hamiltoniano isotrópico.

$$H = -J_1 (S_{\text{Fe}1}S_{\text{Cu}2} + S_{\text{Fe}1A}S_{\text{Cu}2}) - J_2 (S_{\text{Cu}1}S_{\text{Fe}1} + S_{\text{Fe}1A}S_{\text{Cu}1A})$$

Los cálculos se llevaron a cabo con el programa MAGMUN. En la expresión teórica se introdujo un parámetro  $\theta$  para tener en cuenta las interacciones entre unidades pentanucleares. Del mejor ajuste de los datos experimentales según la expresión teórica se obtuvieron los siguientes parámetros:  $g = 2.2$ ,  $J_1 = 9.0 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_2 = 3.8 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\theta = -1.2 \text{ K}$ ,  $R = 3 \cdot 10^{-5}$ .

El valor  $J_1$  de  $9 \text{ cm}^{-1}$  parece, en principio, muy elevado si se tiene en cuenta que la distancia  $\text{Cu}(2)\text{-Fe}$  es bastante larga (2.451 Å), el

ánguloCu(2)-N-C es muy pequeño ( $141.15^\circ$ ) y que la unión del átomo de N del grupo cianuro tiene lugar en posición axial en la que la densidad electrónica del electrón desapareado, que se encuentra en el orbital  $dx^2-y^2$ , es muy pequeña (la densidad de solapamiento en los átomos del puente es pequeña y por tanto la constante de acoplamiento ferromagnética). De hecho, compuestos escritos en bibliografía que tienen una unión de este tipo Cu(2)-NC larga y en axial, presenta constantes de acoplamiento mucho más pequeñas. No obstante, para el compuesto isoestructural,  $\{[\text{Cu}(\text{cyclam})][\text{Cr}(\text{CN})_6]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}$ , se ha obtenido un valor de  $J$  de  $4.33 \text{ cm}^{-1}$ . Teniendo en cuenta que las constantes de acoplamiento  $J_{\text{CrCu}}$ , a igualdad de otros factores, son más pequeñas que las  $J_{\text{FeCu}}$ , el valor de  $J_1$  es coherente con el valor obtenido para el compuesto isoestructural de cromo. No obstante, el valor de  $J_1$  hay que tomarlo con precaución, pues tanto el modelo utilizado como la corrección de los datos experimentales,<sup>34</sup> que se ha llevado a cabo, son aproximaciones muy simples.

Como en los compuestos anteriores, la interacción ferromagnética se debe a la ortogonalidad estricta de los orbitales magnéticos del  $\text{Cu}^{\text{II}}$  octaédrico ( $dx^2-y^2$ ) de tipo  $e_g$  (carácter  $\sigma$ ) y del  $\text{Fe}^{\text{III}}$  octaédricos de bajo espín ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ) de tipo  $t_{2g}$  (carácter  $\pi$ ).

## 2.4. REFERENCIAS.

---

1.- J. W. Krajewski, Z. U. Lipkowska, P. Gluzinski, *Cryst. Struct. Commun*, **1977**, 6, 817; P. Gluzinski, J. W. Krajewski, Z. U. Lipkowska, *Acta Crystallogr.*, Sect. **1980**, B36, 817.

2. – *Inorg. Chem.* 29, 963, **1990**. N.F. Curtis, *J. Chem. Soc.* **1964**, 2644. *J. Chem. Soc.* **1976**, 1979.

- 
- 3.- Inorganic Syntheses, *18*, 10.
- 4.- A.A. Schilt, *Anal. Chem.* **1958**, *30*, 1409.
- 5.- P.K. Mascharak, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 247.
- 6.- E.Q. Gao, J.K. Tang, X.B. Leng, D.Z. Liao, Z.H. Jiang, S.P. Yan, *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*, **2000**, *21*, 663.
- 7.- V. Suchá, M. Sivák, J. Tyršlová, J. Marek, *Polyhedron*, **1997**, *16*, 16, 2837.
- 8.- A.W. Addison, P.J. Burke, K. Henrik, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 60.
- 9.- R.J. Parker, K.D. Lu, S.R. Batten, B. Moubaraki, K.S. Murray, L. Spiccia, J.D. Cashion, A.D. Rae, A.C. Willis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 3723.
- 10.- L.M. Toma, R. Iescoužec, D. Cangussu, R. Llusar, J. Mata, S. Spey, J.A. Thomas, F. Lloret, M. Julve, *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 382.
- 11.- H. Oshio, O. Tamada, H. Onodera, T. Ito, T. Ikoma, S. Tero-Kubota, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5686.
- 12.- H-Z. Kou, S. Gao, J. Zhang, G-H. Wen, G. Su, R. K. Zheng and X. X. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 11 809.
- 13.- D. G. Fu, J. Chen, X. S. Tan, L. J. Jiang, S. W. Zhang, P. J. Zheng and W. X. Tang, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 220.
- 14.- M. S. El Fallah, J. Ribas, X. Solans and M. Font-Bardí'a, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 247.

- 
- 15.- F. The´tiot, S. Triki, J. Sala Pala, C. J. Go´mez-García and S. Golhen, *Chem. Commun.*, **2002**, 1078.
- 16.- M.S. El Fallah, J. Ribas, X. Solansb and M. Font-Bardi *New J. Chem.*, **2003**, 27, 895.
- 17.- V. Marvaud, C. Decroix, A. Sculler, C. Guyard-Duhayon, J. Vaissermann, F. Gonnet, M. Verdaguer, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 1677.
- 18.- C.P. Berlinguette, J.R. Galán-Mascarós, K.R. Dunbar, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 3416.
- 19.- J. Kim, S. Han, K.I. Pokhodnya, J.M. Migliori, J.S. Miller, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 6983.
- 20.- C.P. Berlinguette, J.A. Smith, J.R. Glán-Mascarós, K.R. Dunbar, *C. R. Chimie*, **2002**, 5, 665.
- 21.- E. Colacio, M. Ghazi, H. Stoeckli-Evans, F. Lloret, J.M. Moreno, C. Pérez, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 4876.
- 22.- O. Khan, Y. Pei, M. Verdaguer, J.P. Renard, J. Sletten, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 782.
- 23.- H.Z. Kou, S. Gao, B.Q. Ma, D.Z. Liao, *Chem. Commun.* **2000**, 1309. F. Bellouard, M. Clemente-León, E. Coronado, J.R. Galán-Mascarós, C.J. Gómez-García, F. Romero, K.R. Dunbar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1603. E. Coronado, C.J. Gómez-García, A. Nuez, F. Romero, E. Rusanov, H. Stoeckli-Evans, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 4615. M.S. El Fallah, E. Rentschler, A. Caneschi, R. Sessoli, D. Gatteschi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1947. M. Ohba, M. Yamada, N. Usuki, H. Okawa, *Mol.*

---

*Cryst. Liq. Cryst.* **2002**, 379, 241. H.Z. Kuo, S. Gao, J. Zhang, G.H. Wen, G. Su, V. Zheng, X.X. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 11809.

**24.-** S.P. Sellers, B.J. Korte, J.P. Fitzgerald, W.M. Reiff, G.T. Yee, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4662 y las referencias incluidas. C.S. Hong, Y. Do, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 193.

**25.-** A. Caneschi, D. Gatteschi, C.S. Lalioti, R. Sesoli, G. Venturi, A. Vindigni, A. Retori, M.G. Pini, M.A. Novack, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1760. R. Clérac, H. Miyasaka, M. Yamashita, C. Coulon, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 12837. R. Lescouëzec, J. Vaissermann, C. Ruiz-Pérez, F. Lloret, R. Carrasco, M. Julve, M. Verdaguer, Y. Dromzée, D. Gatteschi, W. Wernsdorfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1483.

**26.-** D. Li, S. Parkin, G.B. Wang, G.T. Yee, A.V. Prosvirin, S.M. Holmes, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 4903.

**27.-** H.Z. Kou, B.C. Zhou, S. Gao, R.J. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 3288. C.P. Berlinguette, K.R. Dunbar, *Chem. Commun.* **2005**, 2451. H.Z. Kou, B.C. Zhou, R.J. Wang, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 7658.

**28.-** H. Oshio, M. Yamamoto, T. Ito, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 5817. H. Oshio, O. Tamada, H. Onodera, T. Ito, T. Ikoma, S. Tero-Kubota, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 5686. H. Oshio, H. Onodera, T. Ito, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 3946. H. Oshio, H. Onodera, O. Tamada, H. Mizutani, T. Hikichi, T. Ito, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 2523.

**29.-** M. Nihei, M. Ui, M. Yokota, L. Han, A. Maeda, H. Kishida, H. Okamoto, H. Oshio, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 6484.

**30.-** R.L. Carlin, "*Magnetochemistry*", Springer-Verlag, Berlín, **1986**.

- 
- 31.-** E. Colacio, J.M. Domínguez-Vera, M. Ghazi, R. Kivekäs, F. Lloret, J.M. Moreno, *Chem. Commun.* **1998**, 1071.
- 32.-** S. Iijima, Z. Honda, S. Koner, F. Mizutani, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **2001**, 223, 16. A. Bhattacharjee, Y. Miyazaki, Y. Nakazawa, S. Koner, S. Iijima, M. Sorai, *Physica B*, **2001**, 305, 56.
- 33.-** S.Y. Young, D. Kim, Y. Do, S.J. Oh, C.S. Hong, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 6899.
- 34.-** M. Font-Berdia, *New Journal of Chemistry*, **2003**, 7, 895.

### **3. COMPLEJOS CON GRUPOS CIANURO PUENTE SINTETIZADOS POR VÍA SOLVOTERMAL.**

En este capítulo, trataremos de obtener polímeros de coordinación polimetálicos con grupos cianuro puente por vía solvotermal. En los últimos años, ha habido un gran interés en el diseño y elaboración de polímeros de coordinación polimetálicos multidimensionales.<sup>1</sup> Esto es debido fundamentalmente a que estos compuestos gozan de una gran diversidad estructural<sup>2</sup> y a sus importantes aplicaciones. Entre estos materiales, los sistemas bimetalicos con grupos cianuro puente, preparados por el ensamblaje de cianometalatos, átomos metálicos y ligandos diimina, muestran estructuras fascinantes e interesantes propiedades magnéticas, electroquímicas, magneto-ópticas y zeolíticas.<sup>3</sup> Tradicionalmente, estos sistemas se han sintetizado por rutas convencionales aunque en los últimos años ha aumentado considerablemente el interés por el uso de técnicas hidrotermales.

Los métodos hidrotermales permiten la preparación de una rica variedad de sistemas con estructuras muy novedosas e interesantes.<sup>4</sup> En

principio, el control y la predicción de las estructuras cristalinas no es posible, debido a la complejidad de las reacciones solvotermales. No obstante, a partir de datos experimentales se puede inferir que la estructura del producto final depende directamente de las características del ión metálico (estado de oxidación, preferencias de coordinación, flexibilidad de la esfera de coordinación, posiciones de coordinación disponibles capacidad redox, etc.), del ligando (tipo y número de grupos dadores, capacidad de actuar como ligando puente, conectividad, impedimento estérico, etc.), así como de las condiciones de reacción (temperatura, tiempo de calentamiento, disolvente, etc.). Por ejemplo, se han preparado por vía hidrotermal a partir de CuCN y ligandos amina y diimina, una gran variedad de compuestos homometálicos de Cu<sup>I</sup> con grupos cianuro puente que van desde 1D a 3D. En estas reacciones, un pequeño cambio en alguno de los factores antes mencionados da lugar, con frecuencia, a la formación de estructuras muy diferentes.<sup>5,6</sup> Hay que señalar que, por lo que conocemos, no se han logrado preparar, hasta ahora, compuestos heterobimetálicos con grupos cianuro puente por vía hidrotermal. En vista de ello y de la gran versatilidad de los métodos hidrotermales en lo referente a la cantidad casi ilimitada de precursores que se pueden utilizar, hemos decidido usar esta técnica para preparar compuestos poliméricos multidimensionales con grupos cianuro puente (bimetálicos, valencia-mixta, etc.), utilizando aniones hexacianometalato, sales metálicas y ligandos polidentados terminales y puente, que pasivan o propagan la estructura.

### **3.1. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS PRECURSORES.**

#### **3.1.1. Síntesis del ligando (mbpymo).**

La 4-metil-2,2'-bipirimidina-2-N-óxido fue preparada por la condensación de la 2-cianopirimidina con hidroxilamina·HCl y la posterior condensación con la 3-etoxi-2-metilpropenal (figura 3.1).<sup>7</sup>

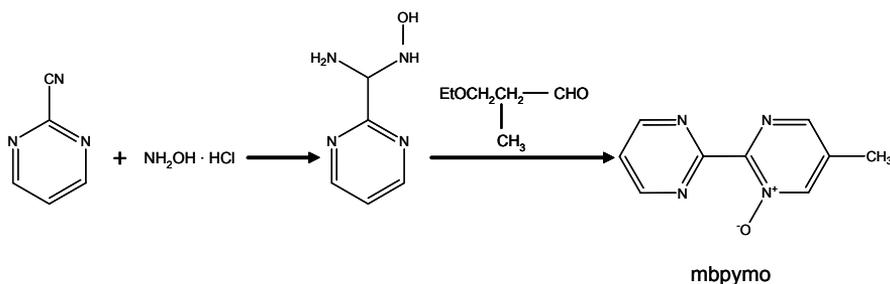


Figura 3.1. Síntesis del ligando 4-metil-2,2'-bipirimidina-2-N-óxido (mbpymo).

## 3.2. SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS OBTENIDOS.

### 3.2.1. Síntesis del complejo $[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{bipy})_2\text{Cu}_2]$ (11).

Una mezcla homogénea de  $\text{CuCl}_2$  (0.172 g, 1.28 mmol), 2,2'-bipiridilo (0.199 g, 1.28 mmol),  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (0.42 g, 1.28 mmol) y agua (8 ml) se añadió en un vaso de teflón y se introdujo en un autoclave de digestión Parr. Se calentó a 170 °C durante tres días bajo presión autógena. Posteriormente, se enfrió hasta temperatura ambiente y se obtuvieron cristales rojos del compuesto  $[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{bipy})_2\text{Cu}_2]$ . El rendimiento fue del 45% basado en el 2,2'-bipiridilo. IR (KBr):  $\nu_{\text{CN}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2085, 2100, 2121. Anal. Calc. para  $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{FeCu}_2$ : C, 48.09; H, 2.69; N, 18.69. Experimental: C, 47.86; H, 2.87; N, 18.63. La proporción de Fe/Cu es de 0.51 y fue determinada por SEM (microscopía electrónica de barrido).

### 3.2.2. Síntesis del complejo $[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{phen})_2\text{Cu}_2]$ (12).

Se homogeneizó una mezcla de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0.21 g, 1.22 mmol), fenantrolina (0.22 g, 1.22 mmol),  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (0.4 g, 1.22 mmol) en estado sólido y posteriormente se añadió junto con agua (8 ml) en un vaso de teflón, se cerró y se introdujo en una bomba de digestión Parr.

Se tuvo durante 48 horas a una temperatura de 180 °C bajo presión autógena. Posteriormente, se llevó cabo un lento enfriamiento hasta que se alcanzó la temperatura ambiente y se obtuvieron cristales rojos oscuros de  $[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{bipy})_2\text{Cu}_2]$ . El rendimiento fue del 55% basado en la fenantrolina. IR (KBr):  $\nu_{\text{CN}} = 2090, 2096 \text{ y } 2119 \text{ cm}^{-1}$ . Análisis elemental teórico para  $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{Cu}_2\text{N}_8\text{Fe}$ : C 51.90, H 2.49, N 17.31; Experimental: C 51.55, H 2.56, N 17.09. La proporción Fe/Cu es de 0.51 y fue determinada por SEM.

### 3.2.3. Síntesis del complejo $[\text{Cu}_2(\text{CN})_2(\text{bpym})]$ (13).

Una mezcla de  $\text{CuCl}_2$  (0.043 g, 0.32 mmol), bupirimidina (0.05 g, 0.32 mmol),  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (0.105 g, 0.32 mmol) y metanol (8 ml) se calentó a 180 °C durante cuatro días bajo presión autógena. Posteriormente, se enfrió hasta temperatura ambiente, obteniéndose cristales rojos oscuros del compuesto  $[\text{Cu}_2(\text{CN})_2(\text{bpym})]$  mezclados con un precipitado marrón. El rendimiento fue del 25% basado en la pirimidina. IR (KBr):  $\nu_{\text{CN}} (\text{cm}^{-1}) = 2120$ . Anal. Calc. para  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_6\text{Cu}_2$ : C, 35.61; H, 1.79; N, 24.92. Experimental: C, 35.22; H, 1.71; N, 24.48.

### 3.2.4. Síntesis del complejo $[\text{Cu}_2(\text{CN})_2(\text{bpym})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (14).

Se obtuvieron cristales rojos de  $[\text{Cu}_2(\text{CN})_2(\text{bpym})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  de la reacción hidrotermal entre  $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0.054 g, 0.32 mmol), 2,2'-bupirimidina (0.050 g, 0.32 mmol), KCN (0.123 g, 1.92 mmol) y metanol (8 ml) tras calentar a 180 °C durante 48 horas bajo presión autógena y llevando a cabo posteriormente un lento enfriamiento hasta que se alcanzó la temperatura ambiente. El rendimiento fue del 47% basado en la bupirimidina. IR (KBr):  $\nu_{\text{CN}} = 2116 \text{ cm}^{-1}$ . Análisis elemental teórico para  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cu}_2\text{N}_6\text{O}$ : C 33.78, H 2.27, N 23.65; Experimental: C 33.75, H 2.09, N 23.75.

### 3.2.5. Síntesis del complejo $[\text{Cu}_2(\text{CN})_2(\text{mbpym})]$ (15).

El tratamiento hidrotermal de  $\text{CuCl}_2$  (0.098 g, 0.57 mmol), 4-metil-2,2'-bipiridina-2-óxido (0.1 g, 0.57 mmol),  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (0.189 g, 0.57 mmol) y metanol (8 ml) a 180 °C durante 48 horas bajo presión autógena y posterior enfriamiento hasta temperatura ambiente, produjo cristales rojos oscuros del compuesto  $[\text{Cu}_2(\text{CN})_2(\text{mbpym})]$ . El rendimiento fue del 32% basado en la pirimidina. IR (KBr):  $\nu_{\text{CN}} = 2071$ . Anal. Calc. para  $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_6\text{Cu}_2$ : C, 37.58; H, 2.30; N, 23.92. Experimental: C, 37.51; H, 2.36; N, 23.52.

### 3.2.6. Síntesis del complejo $[\text{NiCo}(\text{phen})(\text{CN})_4]$ (16).

Una mezcla homogénea de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.143 g, 0.6 mmol),  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  (0.200 g, 0.6 mmol), 1,10-fenantrolina (0.108 g, 0.6 mmol) se agitó en estado sólido y posteriormente se introdujo junto con  $\text{H}_2\text{O}$  (10 ml) en un autoclave de teflón y se calentó a 180 °C bajo presión autógena. Después de dos horas de calentamiento, el recipiente de reacción se deja enfriar durante otras dos horas. Se obtuvieron cristales cúbicos de color rojo. El rendimiento fue del 75% basado en el níquel. IR (KBr):  $\nu_{\text{CN}} (\text{cm}^{-1}) = 2166, 2146, 2130$ . Anal. Calc. para  $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_6\text{CoNi}$ : C, 47.82; H, 2.00; N, 20.91. Experimental: C, 48.10; H, 2.34; N, 20.32. La proporción Ni/Co = 1 se determinó por SEM.

### 3.2.7. Síntesis del complejo $[\text{NiCo}(\text{bipy})(\text{CN})_4]$ (17).

Se mezcló  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.143 g, 0.6 mmol),  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  (0.200 g, 0.6 mmol), 2,2'-bipiridina (0.094 g, 0.6 mmol) en estado sólido y posteriormente se introdujo junto con  $\text{H}_2\text{O}$  (10 ml) en un autoclave. Posteriormente, se calentó a 180 °C bajo presión autógena durante de dos horas y se dejó enfriar durante dos horas más. Se obtuvieron

cristales rojos oscuros. El rendimiento fue del 45% basado en el níquel. IR (KBr):  $\nu_{\text{CN}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2154, 2142. Anal. Calc. para  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_6\text{CoNi}$ : C, 44.50; H, 2.13; N, 22.24. Experimental: C, 44.89; H, 2.25; N, 21.98. La proporción Ni/Co = 1 se determinó por SEM.

### 3.2.8. Síntesis del complejo $[\text{NiCo}(\text{bipy})_2(\text{CN})_4]$ (18).

Se introdujo una mezcla homogénea de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.143 g, 0.6 mmol),  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  (0.200 g, 0.6 mmol), 2,2'-bipiridina (0.094 g, 0.6 mmol) y  $\text{H}_2\text{O}$  (10 ml) en un autoclave. Se calentó a 180 °C bajo presión autógena durante doce horas y se dejó durante otras dos horas. Se obtuvieron cristales octaédricos de color rojo. El rendimiento fue del 35% basado en el níquel. IR (KBr):  $\nu_{\text{CN}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2146, 2120. Anal. Calc. para  $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{CoNi}$ : C, 53.98; H, 3.02; N, 20.98. Experimental: C, 54.25; H, 3.16; N, 20.59. la proporción Ni/Co = 1 se determinó por SEM

### 3.2.9. Síntesis del complejo of $[\text{Co}(\text{bipy})_2]_2[\text{Co}(\text{CN})_6]_2[\text{Co}(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (19).

Una mezcla homogénea de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.143 g, 0.6 mmol),  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  (0.200 g, 0.6 mmol), 2,2'-bipiridilo (0.096 g, 0.6 mmol) se agitó en estado sólido y, posteriormente, se introdujo junto con  $\text{H}_2\text{O}$  (10 ml) en un autoclave y se calentó a 190 °C bajo presión autógena. Después de dos horas de calentamiento, el recipiente de reacción se deja enfriar durante otras dos horas. Se obtuvieron cristales cúbicos de color naranja. El rendimiento fue del 63% basado en el cobalto. IR (KBr):  $\nu_{\text{CN}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2152, 2130. Anal. Calc. para  $\text{C}_{144}\text{H}_{133.56}\text{N}_{48}\text{Co}_{10}\text{O}_{18.78}$ : C, 50.42; H, 3.94; N, 19.60. Experimental: C, 50.86; H, 3.65; N, 19.15.

**3.2.10. Síntesis del complejo  $\{[\text{Co}(\textit{rac}\text{-CTH})]_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2\}$  (20).**

Este compuesto se obtuvo como cristales naranjas tras realizar la reacción entre  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.143 g, 0.6 mmol),  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  (0.200 g, 0.6 mmol) y *rac*-CTH (0.094 g, 0.6 mmol) en  $\text{H}_2\text{O}$  (10 ml), a 190 °C bajo presión autógena en bomba de digestión durante dos horas y llevar a cabo un enfriamiento durante otras dos horas. Al abrir el vaso de teflón aparecieron directamente los cristales de color rojo del compuesto  $\{[\text{Co}(\textit{rac}\text{-CTH})]_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2\}$ . El rendimiento fue del 32% basado en el cobalto. IR (KBr):  $\nu_{\text{CN}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2166, 2131. Anal. Calc. para  $\text{C}_{60}\text{H}_{116}\text{N}_{24}\text{Co}_5\text{O}_4$ : C, 47.02; H, 7.63; N, 21.94. Experimental: C, 47.23; H, 7.34; N, 21.35.

**3.2.11. Síntesis del complejo  $[\text{Co}(\text{phen})_2]_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2(\text{H}_2\text{O})_8$  (21).**

Se mezcló homogéneamente  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  (0.200 g, 0.6 mmol), 1,10-fenantrolina (0.108 g, 0.6 mmol) y agua (10 ml) y se introdujo en autoclave calentándose a 190 °C durante dos horas para luego dejarlo enfriar durante otras dos. Se obtuvieron cristales naranjas. El rendimiento fue del 15% basado en la fenantrolina. IR (KBr):  $\nu_{\text{CN}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2178, 2162, 2130. Anal. Calc. para  $\text{C}_{384}\text{H}_{280}\text{N}_{104}\text{Co}_{20}\text{O}_{28}$ : C, 57.81; H, 3.54; N, 18.26. Experimental: C, 57.52; H, 3.46; N, 18.23.

**3.2.12. Síntesis del complejo  $[\text{Co}(\text{bipy})_2]_4[\text{Co}(\text{CN})_6]_2[\text{Co}(\text{bipy})(\text{CN})_4]$  (22).**

Una mezcla homogénea de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.143 g, 0.6 mmol),  $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6]$  (0.200 g, 0.6 mmol), 2,2'-bipiridilo (0.096 g, 0.6 mmol) se agitó en estado sólido y posteriormente se introdujo junto con  $\text{H}_2\text{O}$  (10 ml) en un autoclave y se calentó hidrotérmicamente a 190 °C bajo presión autógena. Después de dos horas de calentamiento, el recipiente de

reacción se deja enfriar durante otras dos horas. Se obtuvieron cristales de color naranja. El rendimiento fue del 13% basado en el cobalto. IR (KBr):  $\nu_{\text{CN}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2167, 2156, 2146, 2131. Anal. Calc. para  $\text{C}_{60}\text{H}_{46}\text{N}_{20}\text{Co}_3\text{CoO}_3$ : C, 54.31; H, 3.49; N, 21.11. Experimental: C, 54.53; H, 3.15; N, 20.98.

### 3.2.13. Síntesis del complejo $[\text{Co}_3(\text{bpym})(\text{CN})_5(\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (23).

Una mezcla homogénea  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.09 g, 0.32 mmol), bipyrimidina (0.05 g, 0.32 mmol), KCN (0.08 g, 1.28 mmol) y agua (8 ml) se calentó a 180 °C durante siete horas bajo presión autógena. Posteriormente, se enfrió hasta temperatura ambiente durante cuatro horas y se obtuvieron cristales rojos oscuros del compuesto  $[\text{Co}_3(\text{bpym})(\text{CN})_5(\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  mezclados con un precipitado marrón. El rendimiento fue del 15% basado en la pirimidina. IR (KBr):  $\nu_{\text{CN}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2150, 2141. Anal. Calc. para  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_9\text{Co}_3\text{O}_4$ : C, 29.13; H, 2.44; N, 23.51. Experimental: C, 28.95; H, 2.43; N, 23.13.

## 3.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

### 3.3.1. Complejo $[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{bipy})_2\text{Cu}_2]$ (11).

Se utilizó la síntesis hidrotermal para tratar de obtener un complejo polimérico de  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Cu}^{\text{II}}$  empleando  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{CuCl}_2$  y 2,2'-bipiridilo como precursores, en proporción 1:1:1, en agua. Sin embargo, se obtuvo el compuesto bidimensional bimetálico de  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Cu}^{\text{I}}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{bipy})_2\text{Cu}_2]$ . En las condiciones de la reacción, alta presión y temperatura, se produce la reducción de los iones metálicos y la sustitución simultánea o subsiguiente en los iones  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  de cuatro ligandos cianuro por dos ligandos bipyridilo. Los responsables de la reducción son los iones  $\text{CN}^-$  libres de la descomposición de los aniones

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ . Los  $\text{CN}^-$  son los responsables de la reducción produciendo cianógeno  $\text{C}(\text{CN})_2$  como producto de oxidación. El espectro IR presenta bandas  $\nu(\text{CN})$  a 2080, 2100 y 2121  $\text{cm}^{-1}$ , de acuerdo con la presencia de varios grupos cianuro presentes en la estructura.

### 3.3.1.1. Estructura cristalina del compuesto 11.

La unidad asimétrica de la estructura de **11** junto con los nombres de los átomos se muestran en la figura 3.2.

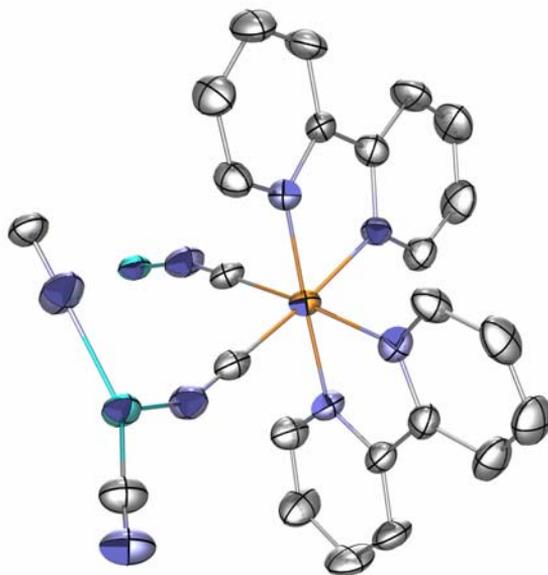


Figura 3.2. Unidad asimétrica del compuesto  $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{CN})_4\text{Cu}_2]$ .

La estructura de este complejo consiste en capas bidimensionales paralelas al plano  $ab$  construidas por anillos centrosimétricos, que contienen 6 y 10 iones metálicos dispuestos de forma alternada y unidos por ligandos cianuro puente. Los anillos de 6 iones metálicos ( $\text{Fe}_2\text{Cu}_4$ ) muestran una conformación en silla y están definidos por la secuencia  $(\text{Fe}^{\text{II}}-\text{Cu}^{\text{I}}-\text{Cu}^{\text{I}}-\text{Fe}^{\text{II}}-\text{Cu}^{\text{I}}-\text{Cu}^{\text{I}})$ . Cuatro anillos

adyacentes (figura 3.3) enlazados forman un anillo de 10 miembros ( $\text{Fe}_2\text{Cu}_8$ ) definidos por la secuencia  $\{(\text{Cu}^{\text{I}})_4\text{-Fe}^{\text{II}}\text{-}(\text{Cu}^{\text{I}})_4\text{-Fe}^{\text{II}}\}$ .

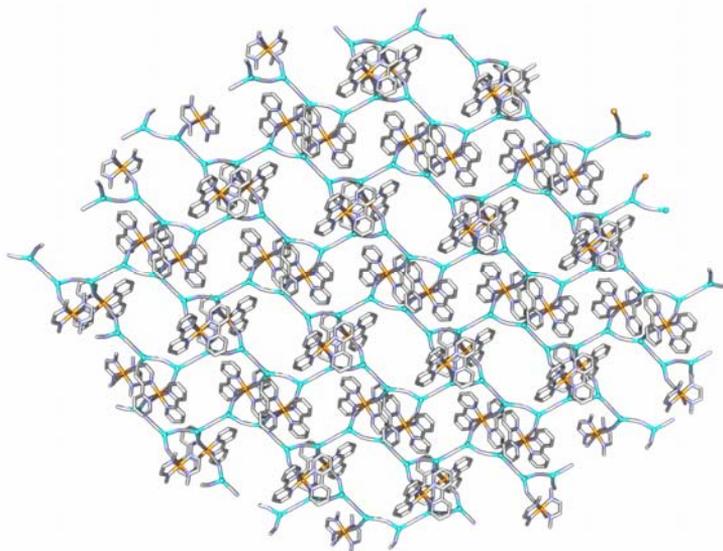


Figura 3.3. Vista en perspectiva desde el eje *c* de una capa del compuesto **11**.

Cada uno de estos anillos de 10-metales comparte cuatro lados con cuatro anillos de 6-metales vecinos, y cada uno de estos últimos comparte todos sus lados con cuatro anillos de 10-metales para dar lugar a una topología bidimensional única.

Una estructura bidimensional aniónica similar fue publicada para el complejo  $[\text{Ni}(\text{phen})_2\text{V}_4\text{O}_{11}]$ . Este compuesto contiene anillos  $\text{V}_6$  y  $\text{V}_{14}$  construidos a partir de los oxígenos compartidos de los tetraedros de  $\text{VO}_4$ , de forma que la orientación de estos anillos en los planos es la misma que para el compuesto **11**. Tal y como cabe esperar, los anillos  $\text{Fe}_2\text{Cu}_8$  son más grandes que los anillos  $\text{Fe}_2\text{Cu}_4$ , con unas dimensiones aproximadas de  $16 \times 9.5 \text{ \AA}^2$  y  $10.5 \times 6 \text{ \AA}^2$ , respectivamente.

Dentro de estos anillos, los átomos de Fe<sup>II</sup> muestran un entorno octaédrico distorsionado y se coordinan a 4 átomos de nitrógeno de los ligandos bidentados bipyridilo y a dos carbonos de los grupos cianuro, adoptando estos últimos una orientación *cis* y uniendo cada Fe<sup>II</sup> a dos átomos Cu<sup>I</sup>. Aunque estos cianuros puente pueden adoptar dos orientaciones, Fe-CN-Cu y Fe-NC-Cu, cuando se comparan los parámetros térmicos de los átomos de N- y C-, y los factores residuales totales en los refinamientos estructurales realizados en ambas orientaciones, se observa de forma clara que la conectividad en el compuesto es Fe-CN-Cu. Al analizar las distancias de enlace cortas Fe-C se puede evidenciar que la orientación Fe-CN-Cu es la correcta. Además, los ángulos de enlace Fe-C-N tienden más a la linealidad que los Cu-N-C como consecuencia de la mayor interacción covalente con los centros de Fe<sup>II</sup>. Las distancias y ángulos de enlace alrededor de los átomos de Fe<sup>II</sup> son comparables con los encontrados para otros complejos bimetalicos con grupos cianuro puente preparados a partir del precursor [Fe(CN)<sub>2</sub>(bipy)<sub>2</sub>].<sup>8,9</sup> Por ejemplo, los cuadrados moleculares [Fe<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(μ-CN)<sub>4</sub>(bipy)<sub>6</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>6</sub> · 2H<sub>2</sub>O · 4CHCl<sub>3</sub> y [Fe<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>(μ-CN)<sub>4</sub>(bipy)<sub>8</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>6</sub> · 2CHCl<sub>3</sub> · 4CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> contienen unidades de bajo espín [Fe(CN)<sub>2</sub>(bipy)<sub>2</sub>] similares a las del compuesto **11** con distancias Fe-C y C-N en los grupos cianuro que se encuentran en el intervalo 1.878(7)-1.893(7) Å y 1.151(8)-1.161(8) Å, respectivamente. Estas distancias son muy parecidas a las encontradas para el compuesto **11**, donde las distancias Fe-C y C-N (grupos cianuro) son de 1.892(6)-1.895(6) y 1.150(7)-1.158(7), respectivamente. Los átomos de Fe<sup>II</sup> quirales, que se relacionan por centros de simetría localizados en los baricentros de los anillos de 6 y 10 miembros, presentan una configuración absoluta opuesta y, por lo tanto, el cristal será racémico. Hay dos átomos de Cu<sup>I</sup> cristalográficamente independientes en la estructura, Cu<sub>1</sub> y Cu<sub>2</sub>. Ambos cobres adoptan una geometría trigonal plana distorsionada debido a la coordinación con tres grupos cianuro; dos de ellos unen átomos de Cu<sup>I</sup> y el tercero une átomos de Fe<sup>II</sup> y Cu<sup>I</sup> (figura 3.5). Cabe resaltar que, de acuerdo con los cálculos, ninguno de los grupos cianuro está desordenado.

Las distancias  $\text{Fe}\cdots\text{Cu}_1$ ,  $\text{Fe}\cdots\text{Cu}_2$  y  $\text{Cu}_1\cdots\text{Cu}_2$  a través de los cianuro puente son 4.916, 4.803 y 4.920 Å, respectivamente. Si se observa la estructura a lo largo del eje  $b$  se observa las unidades  $[\text{Fe}(\text{bipy})_2]^{2+}$  están orientadas en parejas por encima y por debajo del plano principal de la capa, dando lugar a un motivo de repetición con forma de onda sinusoidal (figura 3.4).

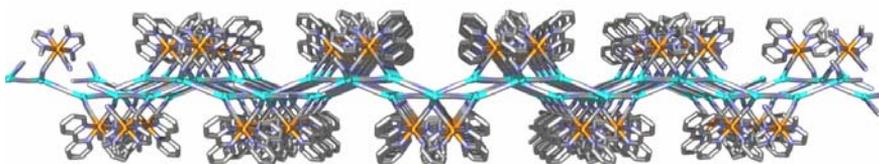


Figura 3.4. Vista del compuesto **11** a lo largo del eje  $b$ .

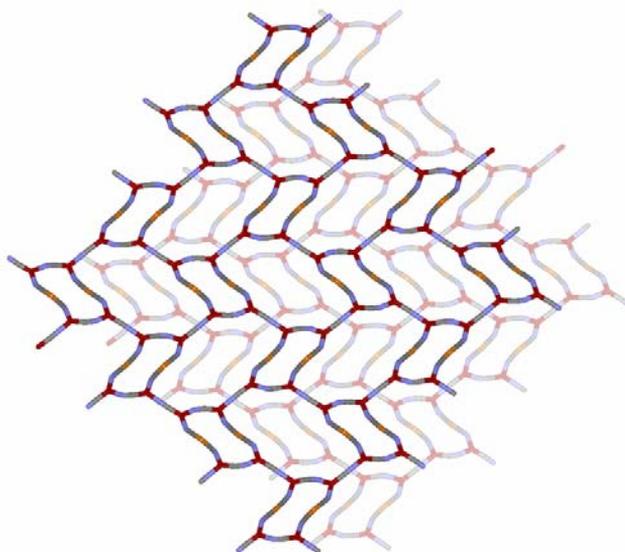


Figura 3.5. Apilamientos de dos capas del compuesto **11**. En esta figura, se ha omitido por claridad los ligandos biperidilos.

Las capas se apilan de forma que los ligandos biperidilo se encuentran alineados por encima y debajo de una capa dando lugar a

cavidades en las redes vecinas (figura 3.5). Esto genera un motivo de repetición ABAB de las capas, con una distancia entre planos a través de los átomos de las capas A y B de 7.94 Å.

Debe destacarse que este compuesto fue el primer ejemplo de un complejo bidimensional con grupos cianuro puente construido por láminas formadas por anillos de 6 y 10 miembros, y el primer ejemplo de un complejo bimetalico con grupos cianuro puente preparado por métodos hidrotermales.

<b>[Fe(CN)<sub>4</sub>(bipy)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>] (11)</b>	
Fórmula	C <sub>24</sub> H <sub>16</sub> N <sub>8</sub> FeCu <sub>2</sub>
M <sub>r</sub> (g mol <sup>-1</sup> )	599.38
Sistema cristalino	ortorrómbico
Grupo espacial	Pbca
<i>a</i> [Å]	17.076(3)
<i>b</i> [Å]	18.007(3)
<i>c</i> [Å]	15.895(3)
<i>β</i> [°]	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	4887.5(15)
<i>Z</i>	8
<i>T</i> (K)	193(2)
<i>λ</i> (Å)	0.71069
<i>ρ</i> <sub>calcd</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.629
<i>μ</i> (mm <sup>-1</sup> )	2.339
GoF	1.040
R1a [ <i>I</i> > 2σ ( <i>I</i> )]	0.0540
wR2b [ <i>I</i> > 2σ ( <i>I</i> )]	0.1193

Tabla 3.1. Datos cristalográficos del compuesto 11.

### 3.3.1.2. Propiedades magnéticas del compuesto 11.

La dependencia de  $\chi_M T$  con la temperatura para este compuesto se muestra en la figura 3.6.

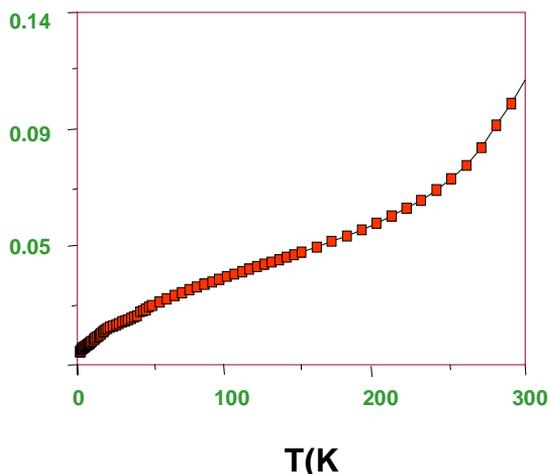


Figura 3.6. Dependencia del valor de  $\chi_M T$  vs T para el compuesto **11**.

El valor de  $\chi_M T$  a 300 K es de  $0.125 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  ( $1 \mu\text{B}$ ) y representa sólo el 4 % del valor esperado para un ión aislado de Fe(II) de alto espín ( $S = 2$ ,  $g = 2$ ). Conforme la temperatura decrece, el valor de  $\chi_M T$  también lo hace hasta que la temperatura es de 150 K y entonces decrece muy lentamente hasta un valor de  $0.052 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a 2 K. Aunque los valores de  $\chi_M T$  son muy pequeños, el comportamiento magnético está de acuerdo con lo esperado para un equilibrio entre un estado de alto y un estado de bajo espín involucrando a los átomos de Fe<sup>II</sup>. Este equilibrio se confirma por las medidas de los espectros de Mössbauer <sup>57</sup>Fe (figura 3.7 y 3.8).

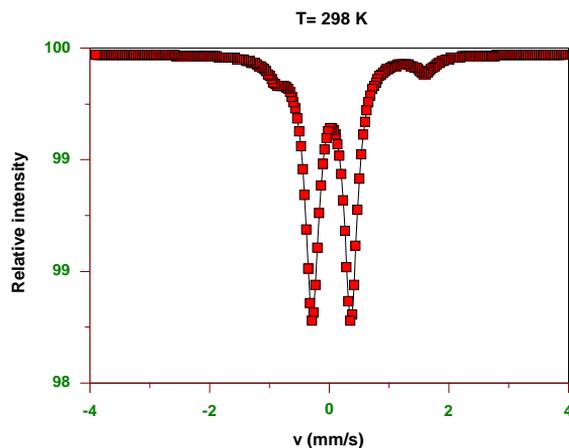


Figura 3.7. Espectro Mössbauer a 298 K para el compuesto 11.

A temperatura ambiente, el espectro muestra características de ambas formas, alto y bajo espín. A pesar de la baja población de la forma de alto espín su señal se observa claramente en el espectro con valores de  $\delta$  y  $\Delta E_Q$  de 0.364 y 2.543  $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ , respectivamente, mientras que la señal de bajo espín, que es mucho más intensa, tiene unos valores típicos de  $\delta$  y  $\Delta E_Q$  de 0.038 y 0.661  $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ , respectivamente.

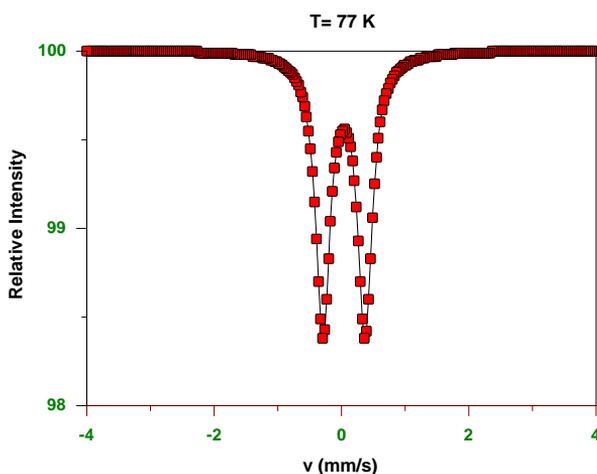


Figura 3.8. Espectro Mössbauer a 77 K para el compuesto 11.

A 77 K, de acuerdo con los datos magnéticos, todos los átomos de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  se encuentran en la forma de bajo espín y, por lo tanto, el espectro muestra sólo la señal de bajo espín con unos valores  $\delta$  y  $\Delta E_{\text{Q}}$  de 0.113 y  $0.702 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ , respectivamente. Hay que señalar que, recientemente, se ha mostrado que una serie de complejos de  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -M con grupos cianuro puente ( $M = \text{Pd}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Pt}^{\text{I}}, \text{Au}^{\text{I}}, \text{Ag}^{\text{I}}$ ) presentan transiciones de espín *crossover* inducidas por la luz, presión y temperatura.<sup>10</sup>

### 3.3.2. Complejo $[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{phen})_2\text{Cu}_2]$ (12).

Se trató de obtener un compuesto polimérico similar al anterior pero utilizando como ligando diimina la 1,10-fenantrolina, empleando los mismos reactivos e idénticas condiciones. En este caso, en lugar de obtener un complejo isoestructural, se obtuvo un compuesto polimérico tridimensional con una estructura distinta a la del compuesto **11**. Cabe destacar que este complejo es el primer ejemplo de un complejo bimetálico tridimensional con grupos cianuro puente preparado por síntesis hidrotermal.

#### 3.3.2.1. Estructura cristalina del compuesto 12.

La unidad asimétrica de la estructura de este complejo junto con los nombres de los átomos se muestra en la figura 3.9. Una selección de los parámetros cristalinos se recogen en la tabla 3.2.

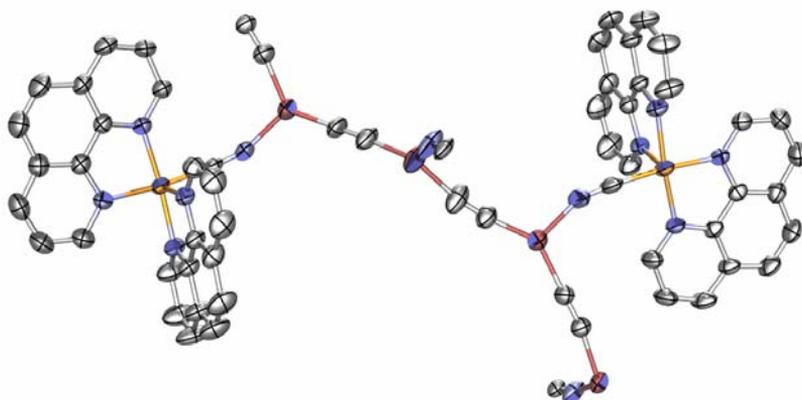


Figura 3.9. Unidad asimétrica del compuesto  $[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{phen})_2\text{Cu}_2]$ .

La estructura está construida fundamentalmente a partir de dos anillos centrosimétricos de 10 miembros metálicos ( $\text{Fe}_2\text{Cu}_8$ ) y otros dos de 14 miembros ( $\text{Fe}_2\text{Cu}_{12}$ ), que se fusionan fuera del plano dando lugar a una estructura tridimensional. Dentro de estos anillos, que se definen por las secuencias  $\{(\text{Cu}^I)_4\text{-Fe}^{II}\text{-}(\text{Cu}^I)_4\text{-Fe}^{II}\}$  y  $\{(\text{Cu}^I)_6\text{-Fe}^{II}\text{-}(\text{Cu}^I)_6\text{-Fe}^{II}\}$ , respectivamente, los centros metálicos están unidos por grupos cianuro puente (figura 3.10 y 3.11).

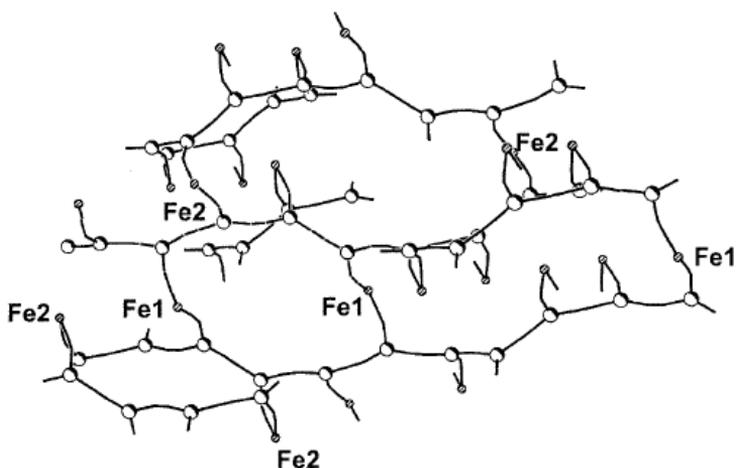


Figura 3.10. Fragmento de la estructura con átomos de  $\text{Fe}^{II}$  y  $\text{Cu}^I$  unidos por grupos cianuro puente.



Fórmula	C <sub>28</sub> H <sub>16</sub> N <sub>8</sub> FeCu <sub>2</sub>
M <sub>r</sub> (g mol <sup>-1</sup> )	647.42
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	P21/n
<i>a</i> [Å]	19.2111(19)
<i>b</i> [Å]	12.6738(13)
<i>c</i> [Å]	23.607(2)
$\beta$ [°]	110.041(2)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	5399.7(9)
<i>Z</i>	8
<i>T</i> (K)	298(2)
$\lambda$ (Å)	0.71069
$\rho_{\text{calcd}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.593
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	21.24
GoF	1.043
R1a [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.0307
wR2b [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.0739

Tabla 3.2. Parámetros cristalinos del compuesto **12**.

Los anillos Fe<sub>2</sub>Cu<sub>8</sub> son similares a los observados para el compuesto de Fe<sup>II</sup>-Cu<sup>I</sup> bidimensional [Fe(CN)<sub>4</sub>(bipy)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>] (**11**). Hay cuatro átomos de Cu<sup>I</sup> independientes en la estructura, los cuales exhiben una geometría trigonal plana distorsionada con distancias de enlace Cu-X y ángulos X-Cu-X (X = C ó N) que oscilan entre 1.872-1.975 Å y 104.49(12)-140.68(13)°, respectivamente. Cada uno de esos átomos de Cu<sup>I</sup> está conectado por grupos cianuro a dos átomos de Cu<sup>I</sup> y un átomo de Fe<sup>II</sup>, con unas distancias de enlace Cu···Cu y Cu···Fe que se encuentran en los intervalos 4.8736(6)-4.9456(6) Å y 4.7773(8)-4.9683(6) Å, respectivamente. Hay dos átomos de Fe<sup>II</sup> cristalográficamente independientes en la estructura [Fe(1) y Fe(2)] que muestran un entorno de coordinación octaédrico (FeN<sub>4</sub>C<sub>2</sub>) distorsionado. Cada átomo de Fe<sup>II</sup> está coordinado por cuatro átomos de nitrógeno pertenecientes a dos ligandos bidentados fenantrolina y a dos átomos de carbono de grupos

cianuro en *cis*, uniendo éstos cada átomo de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  a dos átomos de  $\text{Cu}^{\text{I}}$ . Tal y como se espera para la coordinación Fe-CN-Cu, los ángulos de enlace Fe-C-N [171.3(3)-177.3(3)°] tienden a la linealidad más que los ángulos Cu-N-C [148.5(3)-165.3(2)]. Esto se debe a la fuerte interacción covalente entre los átomos de C y  $\text{Fe}^{\text{II}}$ . Las distancias de enlace y los ángulos en la unidad  $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{phen})]$  son similares a los encontrados para la unidad  $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{bipy})]$  en el compuesto bidimensional  $[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{bipy})_2\text{Cu}_2]$  (**11**) y los cuadrados moleculares  $[\text{Fe}_2\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})_4(\text{bipy})_6](\text{PF}_6)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{Fe}_2\text{Co}_2(\mu\text{-CN})_4(\text{bipy})_6] \cdot 2\text{CHCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{NO}_2$ .<sup>8,9</sup>

Por otra parte, uno de los anillos de  $\text{Fe}_2\text{Cu}_8$  contiene dos átomos de Fe(1) y el otro dos átomos de Fe(2), con unas dimensiones aproximadas de  $11 \times 18 \text{ \AA}^2$  y  $8 \times 18 \text{ \AA}^2$ , respectivamente. Los anillos de  $\text{Fe}_2\text{Cu}_{12}$  contienen Fe(1) y Fe(2) y tienen aproximadamente unas dimensiones de  $8 \times 23 \text{ \AA}^2$  y  $13 \times 25 \text{ \AA}^2$ . Las cavidades creadas por la unión fuera del plano de los anillos están ocupadas por los ligandos de fenantrolina coordinados. En los anillos, los átomos de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  se encuentran desviados respecto al plano principal.

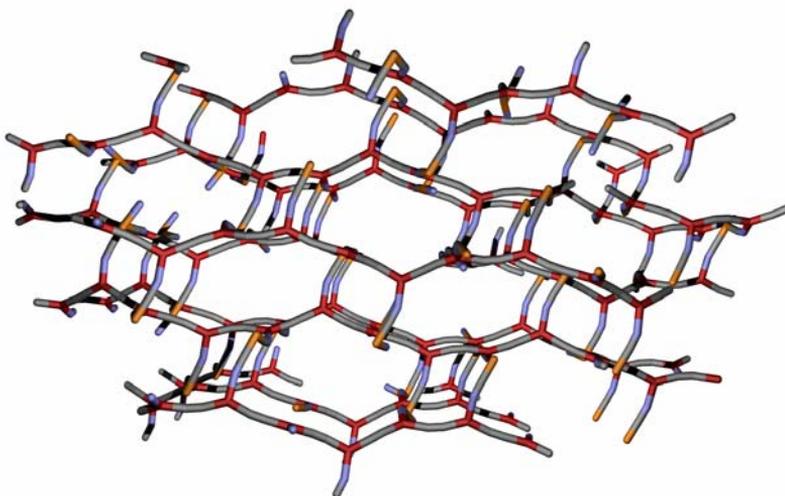


Figura 3.11. Secuencias  $\{(\text{Cu}^{\text{I}})_4\text{-Fe}^{\text{II}}\text{-}(\text{Cu}^{\text{I}})_4\text{-Fe}^{\text{II}}\}$  y  $\{(\text{Cu}^{\text{I}})_6\text{-Fe}^{\text{II}}\text{-}(\text{Cu}^{\text{I}})_6\text{-Fe}^{\text{II}}\}$  unidas por grupos cianuro puente.

Finalmente, debe destacarse que los centros metálicos Fe(1) y Fe(2) son quirales y tienen configuraciones absolutas opuestas, por lo que es su conjunto el cristal es racémico.

### 3.3.2.2. Propiedades magnéticas del compuesto 12.

Con anterioridad se comentó que el complejo bimetalico Fe<sup>II</sup>-Cu<sup>I</sup> bidimensional [Fe(bipy)<sub>2</sub>(CN)<sub>4</sub>Cu<sub>2</sub>] (**11**) muestra un equilibrio entre las situaciones de alto y bajo espín con un 96% de los átomos de Fe<sup>II</sup> en un estado de bajo espín (S=0) a temperatura ambiente. En el caso del complejo [Fe(CN)<sub>4</sub>(phen)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>], sin embargo, las medidas magnéticas muestran que el compuesto es diamagnético a temperatura ambiente, indicando de esta forma que el campo de los ligandos es bastante más fuerte, lo que fuerza que todos los átomos de Fe<sup>II</sup> estén en el estado de bajo espín.

### 3.3.3. Complejo [Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>(bpym)] (**13**).

Cuando se utilizan las mismas condiciones de reacción que en el caso del complejo **12**, pero utilizando 2,2'-bispirimidina (bpym) en lugar de 2,2'-bipiridilo (bpy) no se obtuvieron cristales. Sin embargo, usando metanol y un tiempo de reacción mayor, se obtuvo el compuesto polimérico bidimensional de Cu<sup>I</sup>, [Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>(bpym)]. El espectro infrarrojo de dicho compuesto sólo presenta una banda  $\nu_{\text{CN}}$  a 2120 cm<sup>-1</sup>, correspondiente a ligandos cianuro puente.

En definitiva, en este caso, se trató de obtener un complejo de cobre con cianuro y el ligando 2,2'-bispirimidina. De esta forma, se pretende analizar el hecho de que el ligando empleado sea bisdidentado y similar al 2,2'-bipiridilo.

### 3.3.3.1. Estructura cristalina del compuesto 13.

La estructura de la unidad asimétrica del compuesto  $[\text{Cu}_2(\text{CN})_2(\text{bpym})]$  se muestra en la figura 3.12. Los parámetros cristalinos de la misma se recogen en la tabla 3.3.

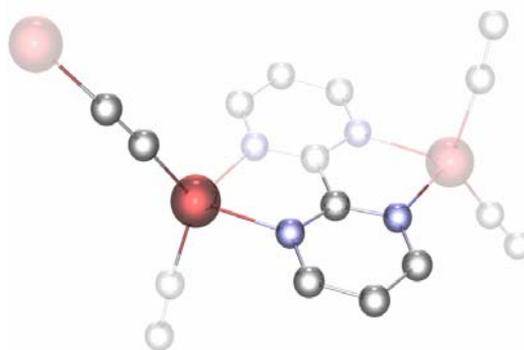


Figura 3.12. Unidad asimétrica del compuesto  $[\text{Cu}_2(\text{CN})_2(\text{bpym})]$ .

En la figura 3.13, se muestra una vista a lo largo del eje cristalográfico  $c$  que revela que la estructura cristalina de este complejo consiste en capas bidimensionales neutras en forma de panal construidas a partir de la unión de anillos  $\text{Cu}_6(\text{CN})_4(\text{bpym})_2$ .

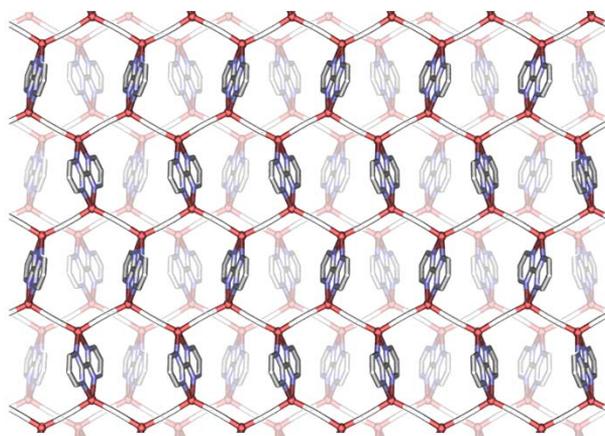


Figura 3.13. Perspectiva a lo largo del eje  $c$  de la estructura cristalina del compuesto 13.

Alternativamente, la estructura podría ser descrita como cadenas onduladas  $\{\text{Cu}(\text{CN})\}_\infty$  que se propagan en la dirección del eje  $b$  (figura 3.14), unidas por los ligandos puente 2,2'-bispirimidina para generar la topología de la red (6,3).

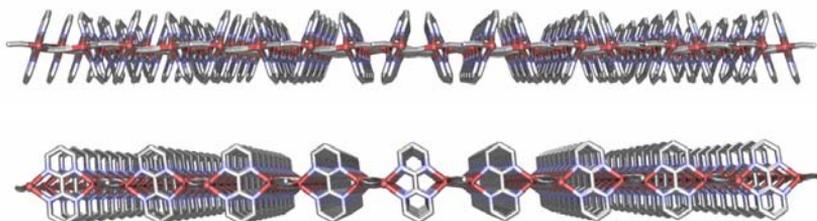


Figura 3.14. Otras perspectivas para entender la estructura del compuesto **13**. En la parte superior se expone la vista perpendicular a (100) y en la inferior, la vista perpendicular a (010).

En esta última descripción cada  $\text{Cu}^I$  tiene un entorno de coordinación tetraédrico distorsionado, y está coordinado por dos grupos cianuro puente de la cadena y un ligando puente bisdientado 2,2'-bispirimidina. La distorsión del poliedro de coordinación del  $\text{Cu}^I$  se debe al pequeño “ángulo de mordedura” de la 2,2'-bispirimidina dando lugar a ángulos de enlace dentro del intervalo  $77.53\text{-}125.61^\circ$ . Las distancias  $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$  a través de la 2,2'-bispirimidina y los ligandos cianuro son  $5.738$  y  $4.948$  Å, mientras que las distancias  $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$  a través del anillo van desde  $9.437$  a  $11.433$  Å. El plano de la 2,2'-bispirimidina está girado  $73^\circ$  con respecto al plano de la capa. Los ligandos 2,2'-bispirimidina puente, que enlazan dos átomos de Cu de cadenas adyacentes, se encuentran situados en direcciones opuestas con respecto a la normal a la capa (figura 3.13). El apilamiento de las capas es tal que los grupos 2,2'-bispirimidina por encima y debajo de una capa caen en las cavidades de los anillos de redes adyacentes, dando lugar a patrones de repetición de capas ABAB. La distancia entre los planos a través de los átomos de las capas A y B es de  $4.4$  Å.

Cabe destacar que la estructura de la red de  $[\text{Cu}_2(\text{CN})_2(\text{bpym})]$  es topológicamente idéntica a las descritas para otros sistemas preparados por vía hidrotermal a partir de  $\text{CuCN}$  y ligandos dipodales lineales tales como la tetrametilpiracina, quinoxalina y la fenacina. En estos materiales, los átomos de  $\text{Cu}^{\text{I}}$  muestran una geometría trigonal plana ya que los ligandos puente lineales son todos bidentados, mientras que para nuestro complejo, el ligando lineal es bisdientado y, por lo tanto, los átomos de  $\text{Cu}^{\text{I}}$  tienen coordinación 4 adoptando una geometría tetraédrica.

<b><math>[\text{Cu}_2(\text{CN})_2(\text{bpym})]</math> (13)</b>	
Fórmula	$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_6\text{Cu}_2$
$M_r$ ( $\text{g mol}^{-1}$ )	337.29
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	P21/c
$a$ [Å]	8.6661(5)
$b$ [Å]	8.7732(6)
$c$ [Å]	8.8312(7)
$\beta$ [°]	114.924(3)
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	608.90(7)
$Z$	2
$T$ (K)	173(2)
$\lambda$ (Å)	0.71073
$\rho_{\text{calcd}}$ [ $\text{g/cm}^3$ ]	1.840
$\mu$ ( $\text{mm}^{-1}$ )	3.480
GoF	1.114
R1a [ $ I  > 2\sigma(I)$ ]	0.0499
wR2b [ $ I  > 2\sigma(I)$ ]	0.0996

Tabla 3.3. Parámetros cristalinos del compuesto **13**.

### 3.3.4. Complejo $[\text{Cu}_2(\text{CN})_2(\text{bpym})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (14).

En las mismas condiciones hidrotermales que en **11**, pero utilizando KCN en lugar de  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , como fuente de aniones cianuro, condujo a la formación del compuesto  $[\text{Cu}_2(\text{CN})_2(\text{bpym})] \cdot (\text{H}_2\text{O})$  (**14**). El espectro IR, como era de esperar, sólo muestra una banda  $\nu_{\text{CN}}$  a  $2116 \text{ cm}^{-1}$ .

#### 3.3.4.1. Estructura cristalina del compuesto 14.

La unidad asimétrica de este compuesto se muestra en la figura 3.15.

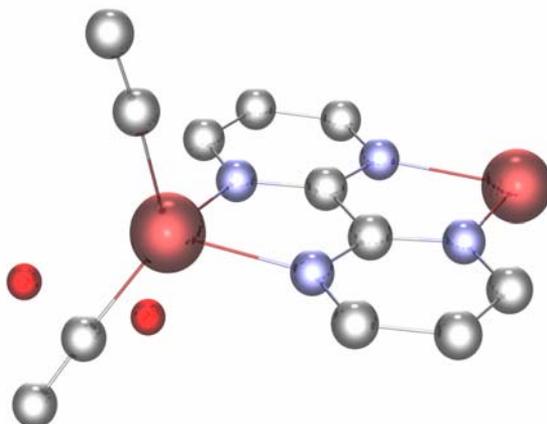


Figura 3.15. Unidad asimétrica del compuesto  $[\text{Cu}_2(\text{CN})_2(\text{bpym})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

La estructura es muy parecida a la del compuesto deshidratado **13** y consiste en capas en forma de panal (6, 3) en el plano  $ab$ , hechas de anillos fundidos de tipo  $[\text{Cu}_6(\text{CN})_4(\text{bpym})_2]$ , y moléculas de agua. De forma alternativa la estructura puede describirse como cadenas en zig-zag de  $\{\text{Cu}(\text{CN})_4\}_\infty$  unidas por los ligandos bispirimidina puente

generando la red mencionada con anterioridad (6,3). Los parámetros cristalinos de la estructura se muestran en la tabla 3.4.

Las dos diferencias principales entre este complejo **14** y el compuesto deshidratado  $[\text{Cu}_2(\text{CN})_2(\text{bpym})]$  (**13**) son:

- En este compuesto, el plano principal del ligando bispirimidina está casi en perpendicular a las capas bidimensionales, con un ángulo diedro de  $90.2^\circ$  (ó  $89.8^\circ$ ), mientras que en el complejo deshidratado este ángulo diedro es solamente de  $73^\circ$ .
- En **14**, las capas están apiladas de forma que los ligandos bispirimidina están interpenetrados y alineados por encima y debajo de la capa con las cavidades en capas vecinas, dando lugar a un patrón de repetición de capas ABCD (figura 3.16).

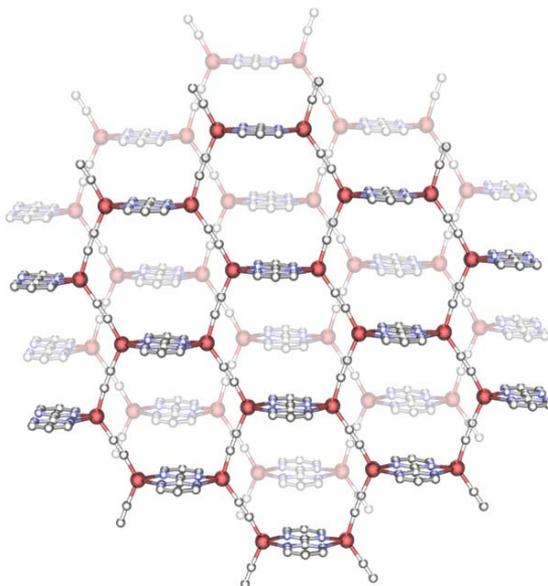


Figura 3.16. Perspectiva de la estructura a lo largo de *c* del compuesto **14**.

Los ligandos bispirimidina de las capas A y B son paralelos. Asimismo, los planos de los ligandos bpym de las capas C y D también

son paralelos, pero forman ángulos diedros de  $47.5^\circ$  con los de las capas A y B.

Así, las capas están agrupadas en parejas, con distancias de alrededor de 4 y 6 Å para las capas de la misma pareja (AB y CD) y diferentes parejas (BC y DA), respectivamente. En el complejo,  $[\text{Cu}_2(\text{CN})_2(\text{bpym})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , sin embargo, el patrón de repetición de las capas es del tipo ABAB.

Las moléculas de agua están localizadas en los espacios libres entre las capas de diferentes parejas (figura 3.17).

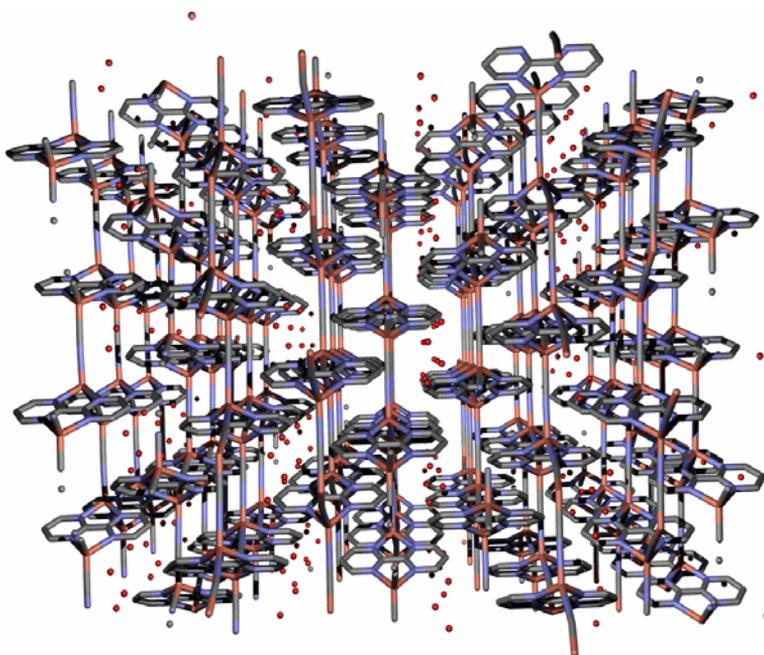


Figura 3.17. Vista a lo largo de  $c$  de la estructura cristalina del compuesto **14**.

En  $[\text{Cu}_2(\text{CN})_2(\text{bpym})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**14**), el Cu(1) y el Cu(2) muestran entornos de coordinación tetraédricos distorsionados formados por dos grupos cianuro puente y un ligando bispirimidina puente bisdentado con distancias de enlace  $\text{Cu}-\text{X}_{\text{ciano}}$  ( $\text{X} = \text{C}$  y  $\text{N}$ ) y  $\text{Cu}-\text{N}_{\text{bpym}}$  que se encuentran en los intervalos  $1.873(7)$ - $1.909(7)$  Å y  $2.102(4)$ - $2.140(4)$  Å,

respectivamente. Tal y como era de esperar, el pequeño ángulo de mordedura de los ligandos bispirimidina da lugar a geometrías de coordinación tetraédricas distorsionadas con unos ángulos de enlace que están en el rango 78.04(15)-125.7(2)°. Las distancias Cu...Cu a través de los ligandos cianuro son de 4.9431(12) Å y 4.9614(12) Å, mientras que a través del ligando bispirimidina la distancia es de 5.6686(11) Å. El anillo de Cu<sub>6</sub> tiene aproximadamente unas dimensiones de 8.8 × 11 Å<sup>2</sup>, con unas distancias Cu...Cu a través del anillo que va desde 9.917(17) a 10.9254(16) Å.

<b>[Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>(bpym)] · H<sub>2</sub>O (14)</b>	
Fórmula	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> N <sub>6</sub> OCu <sub>2</sub>
M <sub>r</sub> (g mol <sup>-1</sup> )	355.30
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	C2/c
<i>a</i> [Å]	14.927(2)
<i>b</i> [Å]	9.3301(12)
<i>c</i> [Å]	19.464(3)
<i>β</i> [°]	114.924(3)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	2687.6(6)
<i>Z</i>	8
<i>T</i> (K)	173(2)
<i>λ</i> (Å)	0.71069
<i>ρ</i> <sub>calcd</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.756
<i>μ</i> (mm <sup>-1</sup> )	31.64
GoF	1.076
R1a [ <i>I</i> > 2σ ( <i>I</i> )]	0.0572
wR2b [ <i>I</i> > 2σ ( <i>I</i> )]	0.1173

Tabla 3.4. Parámetros cristalinos del compuesto 14.

### 3.3.5. Complejo $[\text{Cu}_2(\text{CN})_2(\text{mbpym})]$ (15).

El ligando *mbypymo* (4-metil-2,2'-bipirimidina-2-óxido), en principio, podría actuar como ligando bisdidentado. Sin embargo, todos los intentos para obtener este tipo de compuestos en disolución a presión atmosférica, resultaron infructuosos. En vista de ello, decidimos utilizar la síntesis hidrotermal para obtener este tipo de compuestos. Así, siguiendo el mismo procedimiento que para el compuesto **13**, se obtuvo el compuesto  $[\text{Cu}_2(\text{CN})_2(\text{mbpym})]$ , con ligandos puente 4-metil-2,2'-bipirimidina. En el transcurso de la reacción hidrotermal, el grupo N-óxido del ligando se perdió, generando *in situ* el ligando *mbpym*.

#### 3.3.5.1. Estructura cristalina del compuesto 15.

La unidad asimétrica de la estructura de este complejo se da en la figura 3.18. Los parámetros cristalinos de dicho compuesto se muestran en la tabla 3.5.

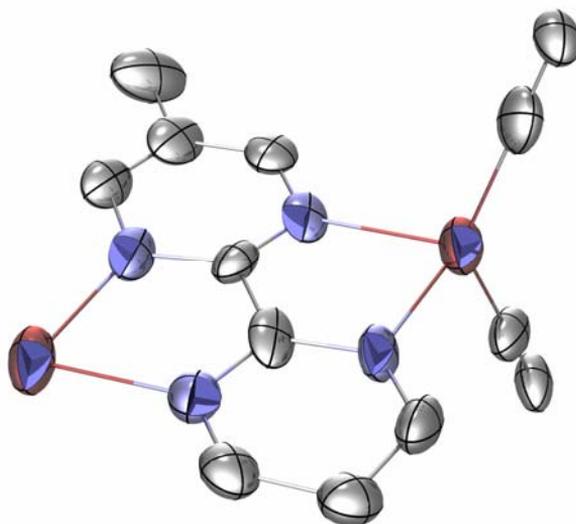


Figura 3.18. Unidad asimétrica del compuesto  $[\text{Cu}_2(\text{CN})_2(\text{mbpym})]$ .

<b>[Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>(mbpym)] (15)</b>	
Fórmula	C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> N <sub>6</sub> Cu <sub>2</sub>
M <sub>r</sub> (g mol <sup>-1</sup> )	351.31
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	Cc
a [Å]	6.0928(6)
b [Å]	16.8890(16)
c [Å]	13.4625(13)
β [°]	96.174(2)
V [Å <sup>3</sup> ]	1377.3(2)
Z	4
T (K)	173(2)
λ (Å)	0.71069
ρ <sub>calcd</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.694
μ (mm <sup>-1</sup> )	30.81
GoF	1.060
R1a [I > 2σ (I)]	0.0477
wR2b [I > 2σ (I)]	0.1168

Tabla 3.5. Parámetros cristalinos del compuesto **15**.

En la estructura existen dos átomos de Cu<sup>I</sup> tetraédricos distorsionados independientes desde el punto de vista cristalográfico, que están coordinados, como en el caso del compuesto [Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>(bpym)] · H<sub>2</sub>O (**14**), por dos grupos cianuro puente y un ligando 4-metil-2,2',6,6'-bipirimidina (mbpym) puente bisdientado. Al contrario que en el caso del compuesto [Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>(bpym)]·H<sub>2</sub>O (**14**), la unión de los átomos de Cu<sup>I</sup> no tiene lugar en el mismo plano, generando una estructura tridimensional.

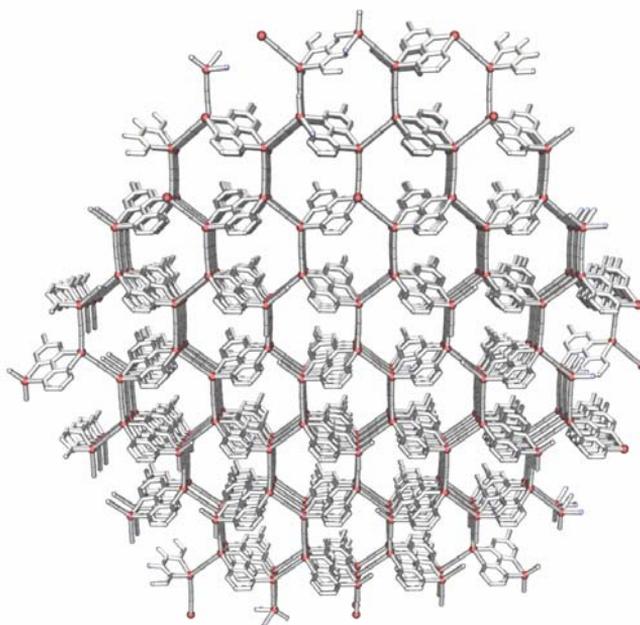


Figura 3.19. Estructura tridimensional del compuesto **15**.

Cuando se observa a lo largo del eje *a*, la estructura parece estar formada por anillos hexagonales fusionados (figura 3.19). Sin embargo, una exploración más detallada revela que esos anillos no están cerrados (figura 3.20), y los átomos de cobre están distribuidos en la dirección del eje *a* en forma de espiral dando lugar a una red quiral tridimensional con canales hexagonales con unas dimensiones aproximadas de  $9 \times 9.5 \text{ \AA}^2$ .

Los grupos metilo de ligandos se encuentran orientados hacia el centro de los canales hexagonales, llenando de esta forma el espacio. Las distancias y los ángulos de enlace son similares a los observados en la estructura del complejo  $[\text{Cu}_2(\text{CN})_2(\text{bpym})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**14**). La distancia  $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$  a través de la *mbpym* es  $5.7311(10) \text{ \AA}$ , mientras que las distancias  $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$  a través de los ligandos cianuro son  $4.9526(9)$  y  $4.9590(9) \text{ \AA}$ .

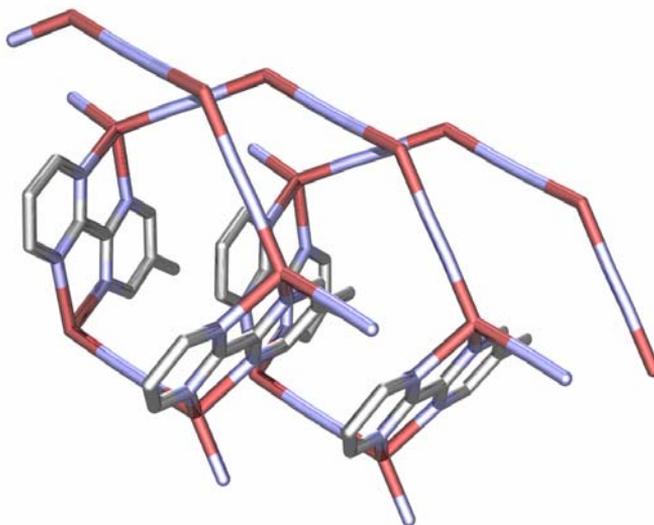


Figura 3.20. Los átomos de cobre están distribuidos en la dirección del eje *a* en forma de espiral.

### 3.3.6. Complejos $[\text{NiCo}(\text{CN})_4(\text{phen})]$ (16), $[\text{NiCo}(\text{CN})_4(\text{bipy})]$ (17) y $[\text{NiCo}(\text{CN})_4(\text{bipy})_2]$ (18).

En los compuestos precedentes hemos visto que las reacciones hidrotermales entre aniones  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ , iones  $\text{Cu}^{\text{II}}$  y ligandos bpy o phen dan lugar a especies en donde los iones metálicos se han reducido a  $\text{Fe}^{\text{II}}$  y  $\text{Cu}^{\text{I}}$ .<sup>11,12</sup> En vista de ello, si utilizáramos como precursor  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  en las reacciones hidrotermales, en principio, los iones  $\text{Co}^{\text{III}}$  se deberían reducir a  $\text{Co}^{\text{II}}$ . Teniendo en cuenta este proceso, hemos utilizado  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ , iones  $\text{Ni}^{\text{II}}$  y ligandos bpy o phen en un intento de obtener complejos bimetálicos  $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Ni}^{\text{II}}$  con grupos cianuro puente, en los que los iones metálicos fueran paramagnéticos. Sin embargo, en el transcurso de la reacción, aniones  $\text{CN}^-$  libres, procedentes de la descomposición de los aniones hexacianocobaltato, reaccionan con los iones  $\text{Ni}^{\text{II}}$ , formando aniones muy estables  $[\text{Ni}(\text{CN})_6]^{2-}$  y, en consecuencia, los ligandos phen o bpy, se ven forzados a coordinarse a los iones  $\text{Co}^{\text{II}}$ , generando los

compuestos **16** y **17**. Los compuestos que son isoestructurales muestran bandas  $\nu_{\text{CN}}$  a 2166, 2146, 2130  $\text{cm}^{-1}$  y 2154, 2142  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente.

### 3.3.6.1. Estructura cristalina de $[\text{NiCo}(\text{CN})_4(\text{phen})]$ (**16**) y $[\text{NiCo}(\text{CN})_4(\text{bipy})]$ (**17**).

Las unidades asimétricas (figura 3.21) de los compuestos monoclinicos  $[\text{NiCo}(\text{CN})_4(\text{L})]$  (L = phen, (**16**); L = bipy, (**17**)) están formadas por un ión  $\text{Ni}^{\text{II}}$  y un ión  $\text{Co}^{\text{II}}$  que caen en un centro de inversión y en un eje  $\text{C}_2$ , respectivamente, la mitad de un ligando heteroaromático alrededor de un eje  $\text{C}_2$  y dos unidades de cianuro.

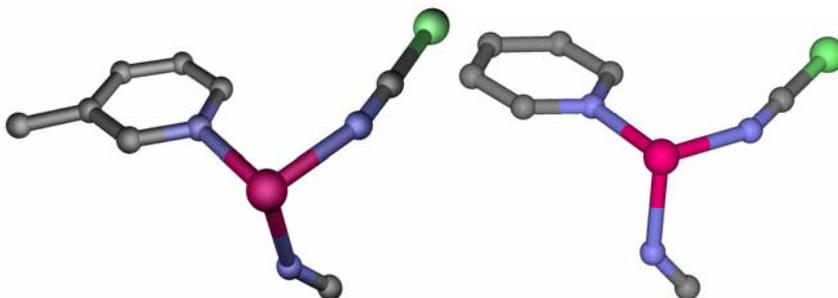


Figura 3.21. Unidades asimétricas de los compuestos  $[\text{NiCo}(\text{CN})_4(\text{L})]$ , **16** y **17**.

Cada centro de  $\text{Co}^{\text{II}}$  muestra un entorno de coordinación octaédrico distorsionado con una simetría idealizada  $\text{C}_{2v}$  (figura 3.22); en el que dos posiciones *cis* están ocupadas por los átomos de nitrógeno de un ligando quelato diimina, con unas distancias de enlaces de 2.157(1) (**16**) y 2.175(7) (**17**) Å. Los ángulos de enlace para  $\text{N}_L\text{-Co-N}_L$  son de 76.70(7) (**16**) y 76(1)° (**17**).

En ambos complejos, **16** y **17**, las cuatro posiciones de coordinación restantes de los iones  $\text{Co}^{\text{II}}$  están ocupadas por los átomos de nitrógeno de los grupos cianuro, que pertenecen a cuatro unidades

distintas  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ , con distancias de enlace  $\text{Co}-\text{N}_{\text{ciano}}$  2.069(1) y 2.211(1) Å para **16** y 2.11(1) y 2.15(1) Å para **17**. Debido al efecto *trans* de los grupos cianuro, al menos en el caso de **16**, las distancias de enlace  $\text{Co}-\text{N}_{\text{ciano}}$  son más cortas para los grupos cianuro *trans* a los átomos de nitrógeno del ligando L. Sin embargo, tal y como se muestra en la figura 3.22, los centros de  $\text{Ni}^{\text{II}}$  muestran una coordinación plano cuadrada  $[\text{Ni}-\text{C}_{\text{ciano}}$  1.860(2) y 1.879(2) Å,  $\text{C}_{\text{ciano}}-\text{Ni}-\text{C}_{\text{ciano}}$  90.91(7)° en **16**;  $\text{Ni}-\text{C}_{\text{ciano}}$  1.87(1) y 1.96(1) Å,  $\text{C}_{\text{ciano}}-\text{Ni}-\text{C}_{\text{ciano}}$  90.(1)° en **17**].

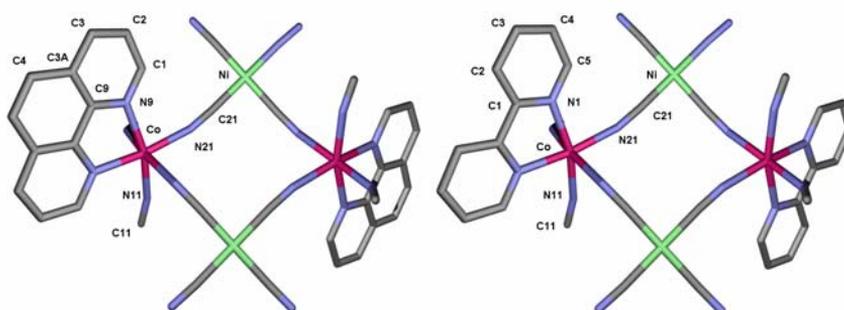


Figura 3.22. Numeración de los átomos en las unidades asimétricas de los compuestos **16** y **17**.

Por lo tanto, en ambos compuestos, cada cianuro cristalográficamente independiente actúa como puente entre dos iones metálicos  $\text{Ni}^{\text{II}}$  y  $\text{Co}^{\text{II}}$  distintos [4.9368(4) ó 5.0086(4) Å en **16**, 4.951(2) ó 5.006(2) Å en **17**] generando una capa arrugada en el *ac* (figura 3.24). Desde otro punto de vista, se podría decir que las unidades de  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  unen los centros magnéticos de  $\text{Co}^{\text{II}}$  [5.5604(4), el eje *a*, o 7.4752(7) Å en **16**, 6.6089(2) ó 7.446(4) Å, en **17**]. Las dos capas bidimensionales están formadas por anillos de cuatro miembros fusionados (figura 3.23), en los que los iones metálicos se encuentran alternados. La polimerización en la tercera dimensión está impedida por la presencia de los ligandos diimina. Las parejas de ligandos L paralelos, separados por una distancia de 6.5604(4) (**16**) ó 6.6089(2) (**17**) Å (a lo largo del eje *a*), sobresalen alternativamente a ambos lados de las capas (figura 3.24).

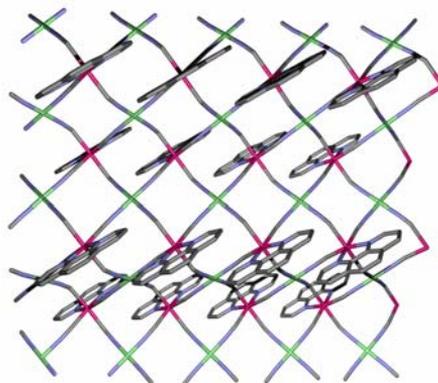


Figura 3.23. La red está formada por anillos de cuatro miembros.

En ambos compuestos, la formación de las capas bidimensionales implica una cierta distorsión en las uniones de las unidades de  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  y los iones de  $\text{Co}^{\text{II}}$ , especialmente en uno de los dos grupos cianuro. De hecho, mientras que los ángulos  $\text{Ni}-\text{C}_{\text{ciano}}-\text{N}_{\text{ciano}}$  no se desvían significativamente de la linealidad [ $174.8(2)$  y  $176.2(1)^\circ$  en **16**;  $177.5(9)$  y  $177.6(8)^\circ$  en **17**], se pueden observar unos ángulos ecuatoriales (donde el plano ecuatorial está definido por el plano  $\text{Co}(\text{L})$ )  $\text{Co}-\text{N}_{\text{ciano}}-\text{C}_{\text{ciano}}$  de  $163.17(15)$  (**16**) y  $157.5(9)^\circ$  (**17**). Para permitir la coordinación en las posiciones axiales son necesarias distorsiones mayores [ $\text{Co}-\text{N}_{\text{ciano}}-\text{C}_{\text{ciano}}$  axial  $143.69(15)$  (**16**) y  $138.4(2)^\circ$  (**17**)].

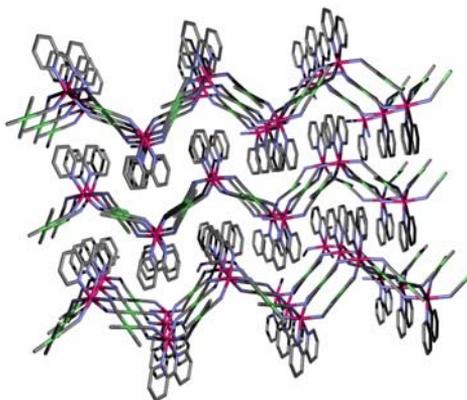


Figura 3.24. Los ligandos sobresalen alternativamente a ambos lados de las capas.

Si los cuatro ligandos cianuro unidos a los iones  $\text{Co}^{\text{II}}$  estuvieran situados en el plano ecuatorial, podríamos reducir nuestro tipo estructural al de los clatratos de Hofmann.<sup>13</sup> Por ello, **16** y **17** se podrían considerar una distorsión de dichos clatratos. Hay que señalar que los compuestos  $[\text{NiCd}(\text{CN})_4(\text{bipy})]$ <sup>14</sup> y  $[\text{PtCu}(\text{CN})_4(\text{bipy})]$ ,<sup>15</sup> tienen una estructura bidimensional análoga a la de **16** y **17**, en la que en los anillos fusionados se alternan iones  $\text{Cd}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{II}}$  pseudooctaédricos y  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Pt}^{\text{II}}$  planocuadrados, respectivamente.

Por lo que nosotros sabemos, el compuesto **16** es el primer ejemplo de un complejo polimérico con grupos cianuro puente en el que el ligando 1,10-fenantrolina se encuentra coordinado al ión  $\text{Co}^{\text{II}}$ .

### 3.3.6.2. Resolución estructural en polvo del compuesto **17**.

La resolución cristalina de este compuesto se llevó a cabo por difracción de RX en polvo. El diagrama de difracción de RX en polvo se muestra en la figura 3.25 y los parámetros cristalinos en la tabla 3.6. El difractograma se registró tomando medidas de  $2\theta$  entre  $5$  y  $105^\circ$  con un tiempo de integración de 11 segundos y una  $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$ . El indexado se llevó a cabo con la ayuda de TREOR<sup>16</sup> [monoclínico,  $a = 6.61$ ,  $b = 16.84$ ,  $c = 12.12$  Å,  $\beta = 90.80^\circ$ ]. Las ausencias sistemáticas indican como probable grupo espacial el C2/c, posteriormente, confirmado con el refinamiento. La resolución estructural fue realizada con un programa de simulación complementado con el TOPAS-R.<sup>17</sup> Ambos ligandos fueron tratados como cuerpos rígidos, asignando distancias y ángulos de enlaces promedio obtenidos de la bibliografía (para el grupo cianuro, C-N = 1.15 Å; para el ligando bipyridilo, C-C = C-N = 1.40 Å, C-H = 1.08 Å, y los ángulos de enlace en el anillo son de  $120^\circ$ ). La coordinación Co-N-C-Ni del grupo cianuro se asignó a partir de los resultados de monocristal del compuesto isoestructural **16**.

<b>[CoNi(CN)<sub>4</sub>(2,2'-bipy)] (17)</b>	
Fórmula	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> N <sub>6</sub> CoNi
M <sub>r</sub> (g mol <sup>-1</sup> )	377.88
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	C2/c
<i>a</i> [Å]	6.6089(2)
<i>b</i> [Å]	16.8495(2)
<i>c</i> [Å]	12.1193(5)
$\beta$ [°]	90.782(2)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1349.4(1)
<i>Z</i>	4
<i>T</i> (K)	298(2)
$\rho_{\text{calcd}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.859
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	11.4
Intervalo de $2\theta$	5-105
<i>N</i> <sub>data</sub>	5001 $y_o$
<i>N</i> <sub>obs</sub>	794 $F_o$
FOM's	0.101, 0.132 <sup>a</sup>
$R_{\text{Bragg}}$ <sup>b</sup>	0.049
GoF	1.302 <sup>c</sup>
<i>V</i> / <i>Z</i> (Å <sup>3</sup> )	337.4
Orientación preferencial	[111]

<sup>[a]</sup>  $R_p = \sum_i |y_{i,o} - y_{i,c}| / \sum_i y_{i,o}$ . <sup>[b]</sup>  $R_{\text{Bragg}} = \sum_n ||I_{n,o} - I_{n,c}| / \sum_n I_{n,o}$ . <sup>[c]</sup>  $\chi^2 = \sum_i w_i (y_{i,o} - y_{i,c})^2 / (N_{\text{obs}} - N_{\text{par}})$ .  $y_{i,o}$  y  $y_{i,c}$  son las intensidades observadas y calculadas en el punto *i* del perfil, respectivamente;  $I_{n,o}$  y  $I_{n,c}$  son las intensidades observadas y calculadas para la reflexión de Bragg *n*;  $N_{\text{datos}}$  es el número de puntos observados;  $N_{\text{obs}}$  es el número de puntos de picos teóricos en el rango considerado y  $N_{\text{par}}$  es el número de puntos de los parámetros refinados. Las pesadas estadísticas ( $w_i$ ) se han tomado como  $1/y_{i,o}$ .

Tabla 3.6. Parámetros cristalinos del compuesto 17.

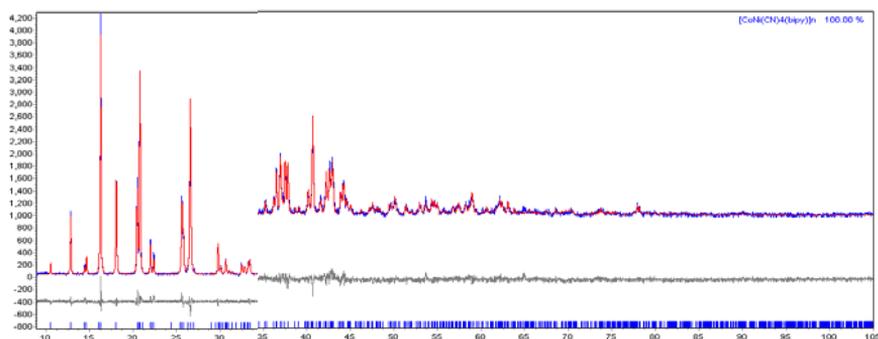


Figura 3.25. Resultados del refinamiento Rietveld para el compuesto  $[\text{CoNi}(\text{CN})_4(2,2'\text{-bipy})]_n$ , **17**. Difractogramas experimental (azul), calculado (rojo) y su diferencia (gris).

Los refinamientos finales se llevaron a cabo por el método Rietveld utilizando TOPAS-R, manteniendo los cuerpos rígidos descritos con anterioridad. Las formas de los picos fueron descritas por aproximaciones de los parámetros fundamentales.<sup>18</sup> El fondo experimental se ajustó con una descripción polinomial. Los errores sistemáticos se modelaron teniendo en cuenta el desplazamiento de la muestra, las correcciones de orientación preferencial mediante la formulación de March-Dollase<sup>19</sup> y el ensanchamiento anisotrópico de los picos.<sup>20</sup>

### 3.3.6.3. Estructura cristalina de $[\text{NiCo}(\text{CN})_4(\text{bipy})_2]$ (**18**).

La unidad asimétrica de la especie ortorrómbica  $[\text{NiCo}(\text{CN})_4(\text{bipy})_2]$  (figura 3.26) está compuesta por un ión  $\text{Ni}^{\text{II}}$  y un ión  $\text{Co}^{\text{II}}$ , situados sobre un centro de inversión y un eje cristalográfico  $\text{C}_2$ , respectivamente, un ligando 2,2'-bipiridilo y dos grupos cianuro cristalográficamente independientes. Los parámetros cristalinos de la estructura de **18** se recogen en la tabla 3.7.

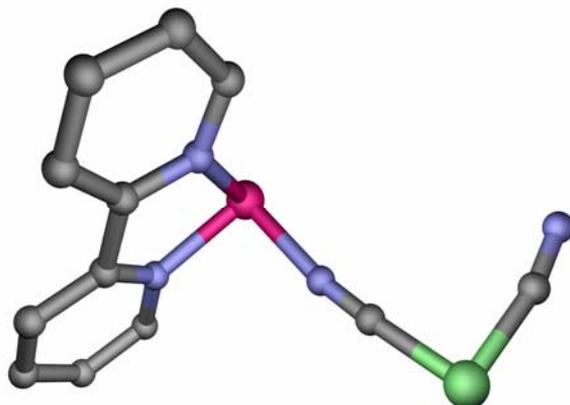


Figura 3.26. Unidad asimétrica del compuesto  $[\text{NiCo}(\text{CN})_4(\text{bipy})_2]$ .

Al igual que en **16** y **17**, los iones  $\text{Ni}^{\text{II}}$  muestran una ligera distorsión en la geometría plano cuadrada (figura 3.27), que se forma por la coordinación de cuatro átomos de carbono de cuatro grupos cianuro diferentes [ $\text{Ni}-\text{C}_{\text{ciano}}$  1.858(4), 1.869(6) Å,  $\text{C}_{\text{ciano}}-\text{Ni}-\text{C}_{\text{ciano}}$  92.0(2)°]. El ión  $\text{Co}^{\text{II}}$ , aunque está hexacoordinado y tiene una simetría idealizada de  $\text{C}_{2v}$ , muestra un entorno de coordinación  $\text{CoN}_6$  diferente al de **16** y **17** (figura 3.27): cuatro posiciones de coordinación están ocupadas por dos ligandos quelatos 2,2'-bipiridilo actuando de forma *N,N'*-endo-bidentada [ $\text{Co}-\text{N}_{\text{bipy}}$  2.075(4) y 2.117(3) Å,  $\text{N}_{\text{bipy}}-\text{Co}-\text{N}_{\text{bipy}}$  77.9(1) (endocíclico) y 94.2(1)°]. Las dos posiciones de coordinación que quedan, que adoptan una disposición *cis*, están ocupadas por los átomos de nitrógeno de los grupos cianuro de dos unidades  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  distintas [ $\text{Co}-\text{N}_{\text{ciano}}$  2.083(3) Å,  $\text{N}_{\text{ciano}}-\text{Co}-\text{N}_{\text{ciano}}$  93.3(2)°].

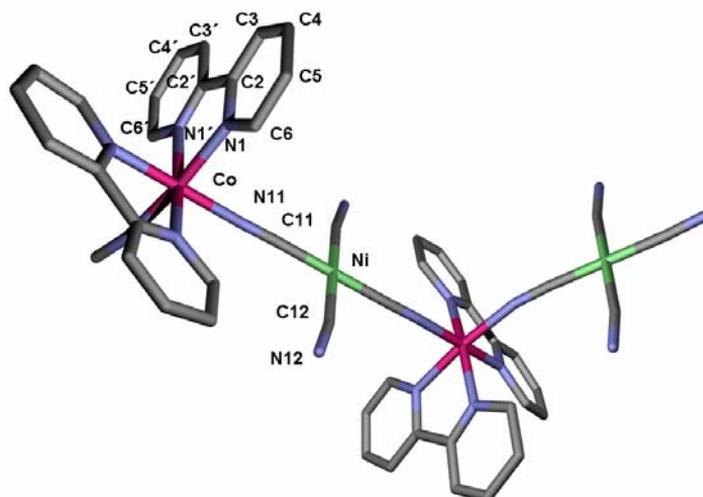


Figura 3.27. Geometrías octaédrica y plano-cuadrada de los iones  $\text{Co}^{\text{II}}$  y  $\text{Ni}^{\text{II}}$ , respectivamente.

Es importante destacar, que a diferencia de **16** y **17**, en **18** sólo hay un grupo cianuro cristalográficamente independiente que actúa como ligando puente [distancia C-N 1.145(5) Å en el cianuro puente frente a 1.133(7) Å para el cianuro terminal]. En este caso, no existen distorsiones significativas entre las uniones de las unidades de  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  y los iones  $\text{Co}(\text{II})$ : ambos cianuros (los puentes y los terminales) conservan la linealidad [ $\text{Co}-\text{N}_{\text{ciano}}-\text{C}_{\text{ciano}}$  170.1(3)°;  $\text{Ni}-\text{C}_{\text{ciano}}-\text{N}_{\text{ciano}}$  175.5(4) y 175.8(5)°].

Dado que en los iones  $\text{Co}^{\text{II}}$  cuatro de los sitios de coordinación están bloqueados por dos ligandos 2,2'-bipiridilo, la unión a través de los grupos cianuros hace que la polimerización sólo se pueda dar en una dirección, generando cadenas en zig-zag, las cuales se muestran en la figura 3.28.

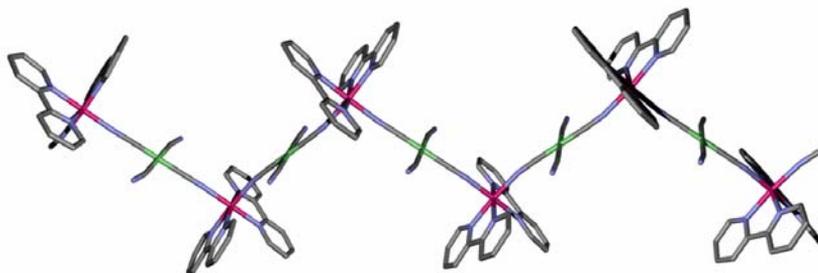


Figura 3.28. Polimerización monodimensional del compuesto **18**.

El mismo patrón de repetición se ha observado en la especie isoestructural homometálica  $[\text{Ni}_2(\text{CN})_4(2,2'\text{-bipy})_2]$ , en la que los iones de  $\text{Ni}^{\text{II}}$  ocupan posiciones de coordinación pseudooctaédricas y planocuadradas a lo largo de las cadenas monodimensionales en zig-zag.<sup>21</sup> Debido a que los radios iónicos de los centros hexacoordinados  $\text{Ni}^{\text{II}}$  y  $\text{Co}^{\text{II}}$  son casi iguales (0.69 y 0.65 Å):

- a) Los valores V/Z de **18** y  $[\text{Ni}_2(\text{CN})_4(2,2'\text{-bipy})_2]$  son casi idénticos (567 y 564 Å, respectivamente).
- b) Sus ejes *c*, paralelos a los ejes de traslación de los polímeros, son mucho más comparables [15.818(3) vs 15.755(1) Å].

A lo largo de la cadena de **18**, los centros  $\text{Ni}^{\text{II}}$  y  $\text{Co}^{\text{II}}$  se alternan con una distancia de 5.054(2) Å, lo que implica que las distancias intracadena  $\text{Co}^{\text{II}}\cdots\text{Co}^{\text{II}}$  son de 10.10 Å. Las distancias más cortas intercadena  $\text{Co}^{\text{II}}\cdots\text{Co}^{\text{II}}$  son de 8.694(3) Å.

<b>[CoNi(CN)<sub>4</sub>(2,2'-bipy)] (18)</b>	
Fórmula	C <sub>24</sub> H <sub>16</sub> N <sub>8</sub> CoNi
M <sub>r</sub> (g mol <sup>-1</sup> )	534.07
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	Pbcn
a [Å]	14.1128(45)
b [Å]	10.1585(22)
c [Å]	15.8185(33)
β [°]	90
V [Å <sup>3</sup> ]	2267.8(1)
Z	4
T (K)	298(2)
λ (Å)	0.71073
ρ <sub>calcd</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.564
μ (mm <sup>-1</sup> )	1.591
GoF	1.049
R1a [I > 2σ (I)]	0.0568
wR2b [I > 2σ (I)]	0.1297

Tabla 3.7. Parámetros cristalinos del compuesto **18**.

### 3.3.6.3. Propiedades magnéticas de los compuestos **16**, **17** y **18**.

En las figuras 3.29 y 3.30, se muestra la dependencia del producto de  $\chi_M T$  vs T para los complejos **16**, **17** y **18** en el rango de temperaturas 2-300 K para un campo magnético de 0.6 T.

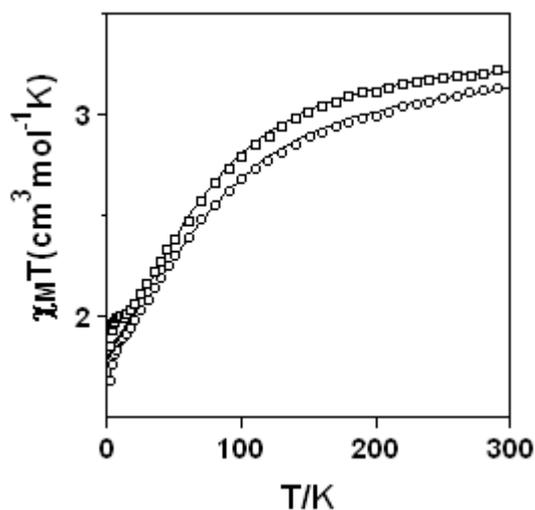


Figura 3.29. Dependencia del valor de  $\chi_M T$  vs  $T$  para los compuestos **16** y **17**.

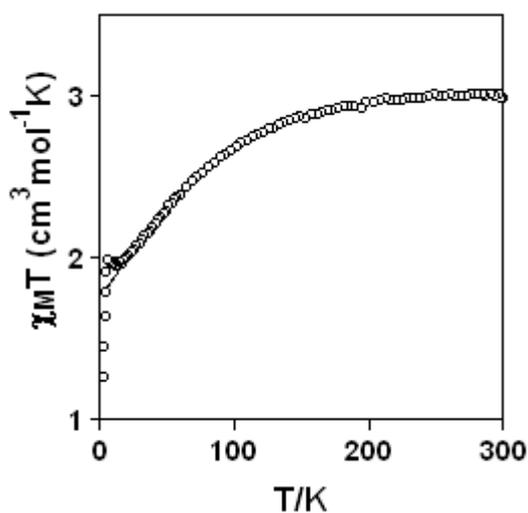


Figura 3.30. Dependencia del valor de  $\chi_M T$  vs  $T$  para el compuesto **18**.

Los valores de  $\chi_M T$  para **16**, **17** y **18** a temperatura ambiente son 3.16, 3.24 y 2.99  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ , respectivamente. Estos valores son sustancialmente mayores que el valor para un ión  $\text{Co}^{\text{II}}$  de alto espín ( $S = 3/2$ , 1.875  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$  con un  $g = 2$ ), pero están próximos al valor esperado cuando el momento de espín y el momento angular

existen de forma independiente ( $3.37 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ). Esto es debido a la contribución orbital típica del estado fundamental  $^4T_{1g}$ . Para **16**, **17** y **18**,  $\chi_M T$  decrece gradualmente con la temperatura hasta alrededor de 15 K. Los comportamientos a altas temperaturas ( $> 15 \text{ K}$ ) son típicos de un ión de  $\text{Co}^{\text{II}}$  octaédrico de alto espín magnéticamente aislado con acoplamiento espín órbita en el estado fundamental  $^4T_{1g}$ . El descenso rápido para **16** por debajo de 15 K nos lleva a pensar en la posibilidad de que existan interacciones antiferromagnéticas muy débiles intra- y/o inter-capas, las primeras a través de los grupos puente  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  diamagnéticos, que son conocidos por ser muy poco transmisores de las interacciones magnéticas.<sup>22</sup> Por debajo de 15 K, los complejos **17** y **18** parecen mostrar diferente comportamiento magnético que con **16**. De hecho, cuando se baja la temperatura, el producto  $\chi_M T$  primero permanece constante o incluso aumenta a campo magnético de 300 G, y entonces decrece bruscamente hasta 2 K. Las medidas de susceptibilidad magnética ac no muestran ninguna señal y, por lo tanto, el aumento de  $\chi_M T$  por debajo de 15 K no es debido a un ordenamiento magnético. Cabe destacar que se ha observado un comportamiento similar en otros complejos de  $\text{Co}^{\text{II}}$ .<sup>23,24</sup> Aunque el origen de este comportamiento hasta ahora sigue siendo desconocido, algunos autores sugieren que se debe a la dependencia complicada de la energía de los niveles Zeeman, probablemente influenciados, también, por un acoplamiento débil. Tal y como sucede en **16**, el descenso brusco de  $\chi_M T$  a bajas temperaturas se debe a las interacciones antiferromagnéticas intra- y/o inter-capas.

En una simetría octaédrica pura, el estado fundamental  $^4T_{1g}$ , el cual se encuentra separado del estado excitado  $^4T_{2g}$  (alrededor de  $9000 \text{ cm}^{-1}$ ) se desdobla por el acoplamiento espín-órbita en un sextuplete, un cuadruplete y un doblete de Kramer. El Hamiltoniano que describe el acoplamiento espín-órbita viene dado por:

$$-3/2\kappa\lambda\mathbf{LS}$$

Donde  $\kappa$  and  $\lambda$  son los parámetros de reducción orbital y acoplamiento espín-órbita, respectivamente. El factor  $-3/2$  es debido al uso del isomorfismo T-P, en el que el momento angular para el estado  ${}^4T_{1g}$  es igual al momento angular del término espectroscópico del ión libre  ${}^4P$  multiplicado por  $-3/2$ . Sin embargo, para compuestos reales, se debe tener en cuenta la distorsión alrededor de los iones  $\text{Co}^{II}$ . Bajo una distorsión axial, el estado fundamental triplete  ${}^4T_{1g}$  se separa en un singlete  ${}^4A_{2g}$  y un doblete  ${}^4E_g$ , con una diferencia energética entre ellos que corresponde al parámetro de desdoblamiento axial,  $\Delta$  (ver Figura 3.31).

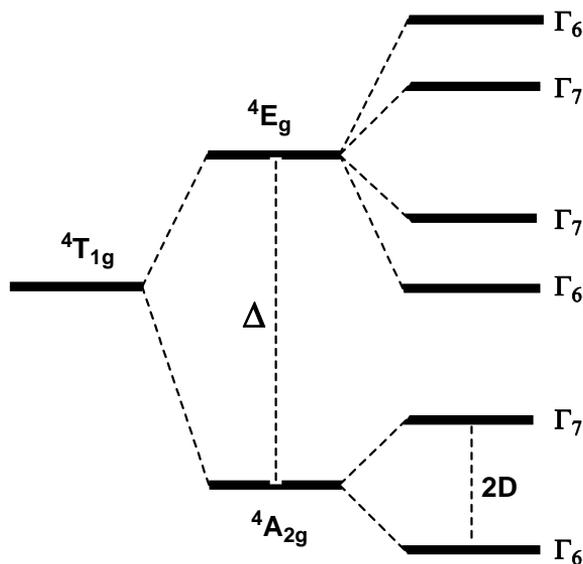


Figura 3.31. Desdoblamiento del término  ${}^4T_{1g}$  debido al acoplamiento espín-órbita.

El operador responsable de la distorsión axial se puede expresar como:

$$H_{ax} = \Delta(L_z^2 - 2/3)$$

Cabe destacar que el parámetro axial  $\Delta$  se puede usar en ambos campos (tetragonal y trigonal).<sup>25</sup>

Los niveles  $^4A_{2g}$  y  $^4E_g$  se separan por el acoplamiento espín-órbita dando lugar a dos y cuatro dobletes de Kramer, respectivamente. La diferencia energética entre los dos dobletes de Kramer proveniente del estado  $^4A_{2g}$ ,  $\Gamma_6$  y  $\Gamma_7$ , se define como  $2D$ .

El Hamiltoniano completo incluyendo el acoplamiento espín-órbita, la distorsión axial y las interacciones Zeeman adquiere la forma:

$$H = \Delta(L_z^2 - 2/3) + (-3/2)\kappa\lambda\mathbf{L}\mathbf{S} + \beta[-(3/2)\kappa\mathbf{L} + g_e\mathbf{S}]H$$

El acoplamiento espín-órbita y la distorsión fueron diagonalizados juntos resolviendo la matriz secular de  $12 \times 12$ . Los coeficientes Zeeman resultantes para las dos direcciones paralela y perpendicular al campo magnético se incluyeron en la ecuación de Van Vleck con el fin de obtener la expresión de la susceptibilidad magnética media. Todos estos cálculos se realizarán con el programa MakSakil.<sup>26</sup> Debido al comportamiento magnético tan complicado observado para **17** y **18** por debajo de 15 K, no hemos incluido el parámetro  $\theta$  para tener en cuenta las interacciones intermoleculares. El ajuste de los datos experimentales a la ecuación teórica muestra que el signo de  $\Delta$  no se puede determinar de forma inequívoca a partir de los datos de susceptibilidad en polvo, ya que el factor de concordancia (R) para valores de  $\Delta$  positivos y negativos para cada compuesto son muy próximos. Los parámetros obtenidos del mejor ajuste para los valores de  $\Delta$  positivos y negativos fueron:  $\kappa = 1.0$ ,  $\lambda = -172 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta = 671 \text{ cm}^{-1}$ ,  $R = 2 \times 10^{-5}$  y  $\kappa = 0.88$ ,  $\lambda = -153 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta = -404 \text{ cm}^{-1}$ ,  $R = 3.9 \times 10^{-5}$  para **16**,  $\kappa = 1.0$ ,  $\lambda = -140 \text{ cm}^{-1}$  y  $\Delta = 486$ ,  $R = 1.1 \times 10^{-4}$  y  $\kappa = 0.86$ ,  $\lambda = -153 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta = -558 \text{ cm}^{-1}$  y  $R = 1.5 \times 10^{-5}$  para **17** y  $\kappa = 1.0$ ,  $\lambda = -165 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta = 743 \text{ cm}^{-1}$ ,  $R = 8 \times 10^{-5}$  y  $\kappa = 0.88$ ,  $\lambda = -165 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta = -668 \text{ cm}^{-1}$ ,  $R = 1.8 \times 10^{-5}$  para **18**. Estos parámetros ajustados están en

concordancia con los valores publicados con anterioridad para complejos de  $\text{Co}^{\text{II}}$  octaédricos distorsionados.<sup>27</sup> Los valores de  $\Delta$  obtenidos para los complejos **16**, **17** y **18** indican una distorsión pequeña de acuerdo con el alto momento magnético a temperatura ambiente. Los valores de  $\lambda$  son bastante más pequeños que el del ión libre ( $\lambda_0 = -180 \text{ cm}^{-1}$ ) debido a los efectos covalentes.

Cuando  $\Delta$  es bastante grande y positivo, solamente están poblados los dos dobletes de Kramers más bajos procedentes del término fundamental  $^4A_{2g}$ ,  $\Gamma_6$  y  $\Gamma_7$ . Por lo tanto, la diferencia energética entre estos dos dobletes de Kramers se puede considerar como un desdoblamiento axial a campo cero (ZFS, Zero-Field Splitting) dentro del estado cuartete.

En este caso, las propiedades magnéticas pueden ser interpretadas utilizando el Hamiltoniano:

$$\mathbf{H} = D(\mathbf{S}_z^2 - 5/4) + \beta \mathbf{S}_g \mathbf{H}$$

Siendo  $2D$ , tal y como se indicó con anterioridad, la separación energética entre  $\Gamma_6$  y  $\Gamma_7$ . A partir del Hamiltoniano se obtiene la siguiente expresión para la susceptibilidad:<sup>28</sup>

$$\chi_{zfs} = \frac{Ng^2 \beta^2}{k_B T} \left[ \frac{1}{3} \frac{1 + 9e^{-2x}}{4(1 + e^{-2x})} + \frac{2}{3} \frac{1 + \frac{3k_B T}{4D}(1 - e^{-2x})}{1 + e^{-2x}} \right]$$

Donde  $x = D/k_B T$ . Si se asume que los complejos **16**, **17** y **18** tienen un valor de  $\Delta$  positivo, los parámetros obtenidos del mejor ajuste son  $|D| = 116(5)$ , y  $g = 2,630(8)$  para **16**;  $|D| = -107(4)$  y  $g = 2.662(8)$  para **17** y  $|D| = -92(2)$  y  $2.577(4)$  para **18**. En este caso, la influencia del momento angular está incorporada en  $D$  y  $g$ . Cabe mencionar que los

valores de 2D para el desdoblamiento axial a campo cero son similares a los obtenidos por el método de la diagonalización de la matriz, 210, 180 y  $175\text{ cm}^{-1}$  para **16**, **17** y **18**, respectivamente.

A 2 K, estos tres complejos muestran valores de magnetización de saturación,  $M_s$ , de 2.20, 2.27 y 2.19  $N\beta$ , que son más pequeños que el valor  $M_s$  esperado para los sistemas  $S = 3/2$  con  $g = 2$ . Las diferencias se deben al hecho de que, a 2 K, sólo se encuentra poblado el doblete de Kramers fundamental, al que se le puede asociar un valor de espín efectivo de  $S_{\text{eff}} = 1/2$  y un  $g = (10+3\kappa)/3$ . El valor calculado de  $M_s$ , teniendo en cuenta los valores anteriores de  $S_{\text{eff}}$  y  $g$ , es 2.16  $N\beta$  y se encuentra muy cercano a los valores experimentales.

### 3.3.7. Complejo $[\text{Co}(\text{bipy})_2]_2[\text{Co}(\text{CN})_6]_2[\text{Co}(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 9.39\text{H}_2\text{O}$ (**19**).

#### 3.3.7.1. Estructura cristalina del compuesto **19**.

La estructura molecular de este complejo consiste en moléculas pentanucleares neutras del tipo  $\{[\text{Co}(\text{bipy})_2]_2[\text{Co}(\text{CN})_6]_2[\text{Co}(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})]\}$  (figura 3.32) y moléculas de agua de cristalización unidas por enlaces de hidrógeno. Los parámetros cristalinos de esta estructura se recogen en la tabla 3.8.

Las moléculas pentanucleares están formadas por un cuadrado molecular  $\{[\text{Co}(\text{bipy})_2]_2[\text{Co}(\text{CN})_6]_2\}^{2-}$  al que se le ha añadido una unidad  $[\text{Co}(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})]$  que se encuentra enlazada por un grupo cianuro puente al cuadrado. En este  $\{[\text{Co}(\text{bipy})_2]_2[\text{Co}(\text{CN})_6]_2\}^{2-}$  (figura 3.33), los cuatro iones metálicos se colocan en las esquinas, mientras que los cuatro ligandos cianuro puente que les unen se encuentran en las aristas, con unos ángulos de enlace prácticamente lineales ( $\text{Co}^{\text{III}}\text{-C-N} = 174.28$  y  $178.45^\circ$ ;  $\text{C-N-Co}^{\text{II}} = 160.66$  y  $172.00^\circ$ ). Dentro del cuadrado molecular, las distancias entre los iones  $\text{Co}^{\text{II}}$  y  $\text{Co}^{\text{III}}$  que están unidos por grupos cianuro

son 5.048 y 5.101 Å, mientras que las distancias a través de las diagonales son de 7.151 y 7.175 Å, respectivamente. Los átomos metálicos  $\text{Co}^{\text{II}}$  y  $\text{Co}^{\text{III}}$  son prácticamente coplanares con unos ángulos  $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Co}^{\text{II}}\text{-Co}^{\text{III}}$  y  $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Co}^{\text{III}}\text{-Co}^{\text{II}}$  de  $[89.78$  y  $89.97^\circ]$  y  $[89.19$  y  $89.80^\circ]$ , respectivamente. Asimismo, los átomos de  $\text{Co}^{\text{II}}$  del cuadrado presentan una geometría octaédrica distorsionada  $\text{CoN}_6$  que se forma por la coordinación de los ligandos 2,2'-bipiridilo y de dos átomos de nitrógeno de los grupos cianuro puente, adoptando estos últimos una disposición de tipo *cis*. Las distancias  $\text{Co-N}_{\text{bipy}}$  y  $\text{Co-N}_{\text{cianuro}}$  se encuentran en los intervalos 2.101-2.166 Å y 2.067-2.091, respectivamente. Por otra parte, los aniones hexacianocobaltato(III) muestran una geometría octaédrica ligeramente distorsionada con distancias y ángulos de enlace similares a los encontrados en otros compuestos que contienen este anión.

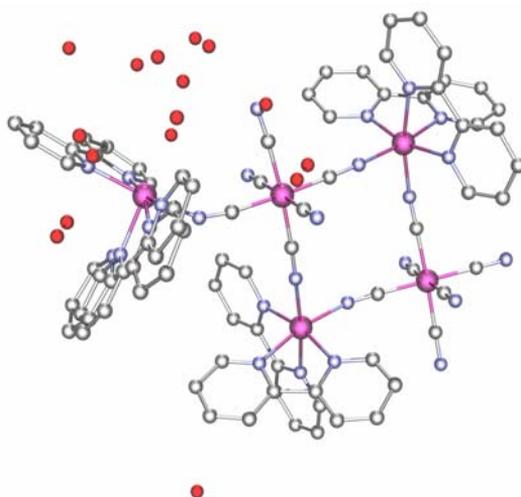


Figura 3.32. Unidad asimétrica del compuesto  $[\text{Co}(\text{bipy})_2]_2[\text{Co}(\text{CN})_6]_2[\text{Co}(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 9.39\text{H}_2\text{O}$ .

<b>[Co(bipy)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>[Co(bipy)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] · 9.39 H<sub>2</sub>O (19)</b>	
Fórmula	C <sub>72</sub> H <sub>67</sub> N <sub>24</sub> O <sub>9</sub> Co
M <sub>r</sub> (g mol <sup>-1</sup> )	1713.13
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	P-1
<i>a</i> [Å]	13.4065(11)
<i>b</i> [Å]	17.428(15)
<i>c</i> [Å]	18.1138(15)
<i>α</i> [°]	94.742(2)
<i>β</i> [°]	102.747(2)
<i>γ</i> [°]	95.054(1)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	3997.63
<i>Z</i>	4
<i>T</i> (K)	298(2)
<i>λ</i> (Å)	0.71073
<i>ρ</i> <sub>calcd</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.4230
<i>μ</i> (mm <sup>-1</sup> )	1.591
GoF	1.049
R1a [ <i>I</i> > 2σ ( <i>I</i> )]	0.0923
wR2b [ <i>I</i> > 2σ ( <i>I</i> )]	0.1852

Tabla 3.8. Parámetros cristalinos de **19**.

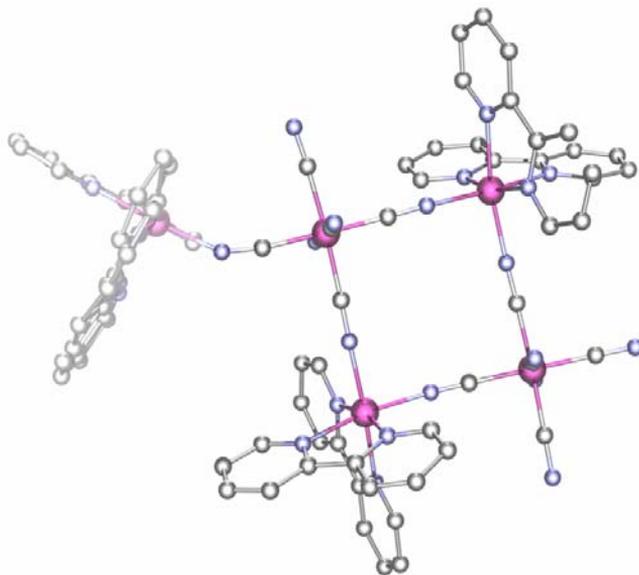


Figura 3.33. Unidad básica  $\{[\text{Co}(\text{bipy})_2]_2[\text{Co}(\text{CN})_6]_2\}^{2-}$ .

Los grupos cianuro puente del hexacianocobaltato(III) que se encuentra unido a la unidad  $[\text{Co}(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  adoptan una configuración de tipo *mer*.

En esta ramificación  $[\text{Co}(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ , el átomo de  $\text{Co}^{\text{II}}$  está coordinado a un ligando 2,2'-bipiridilo, un segundo ligando 2,2'-bipiridilo (que está desordenado) y a una molécula de agua cuyo enlace Co-O es paralelo al plano que contiene al cuadrado con una distancia de enlace de 2.131 Å. En el puente  $\text{Co}^{\text{III}}\text{-C-N-Co}^{\text{II}}$ , el ángulo de enlace C-N-Co<sup>II</sup> tiene un valor de 150.88°. La unidad extra de  $[\text{Co}(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  está estabilizada por los enlaces de hidrógeno existentes entre las moléculas de agua y los nitrógenos de los cianuros terminales de la unidad  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  que está en la esquina más cercana. El oxígeno perteneciente a la molécula de agua coordinada al  $\text{Co}^{\text{II}}$  de la ramificación forma enlace de hidrógeno (3.125 Å) con uno de los átomos de nitrógeno de una unidad  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ . La existencia de este enlace de hidrógeno justifica el ángulo  $\text{Co}^{\text{II}}\text{-N-C}$  (150.88 °) tan poco usual.

Uno de los átomos de  $\text{Co}^{\text{II}}$  del cuadrado molecular presenta configuración  $\Delta$  y el otro  $\Lambda$ , mientras que el  $\text{Co}^{\text{II}}$  de la ramificación presenta configuración  $\Delta$  ó  $\Lambda$ . Sin embargo, como ambas configuraciones están presentes en la estructura al existir un centro de simetría, el cristal en su conjunto es racémico.

Hay que señalar que, recientemente, se han publicado dos compuestos con la misma estructura que **19**, uno de los cuales contiene iones  $\text{Ni}^{\text{II}}$ <sup>29</sup> y el otro  $\text{Zn}^{\text{II}}$ <sup>30</sup>.

### 3.3.8. Complejo $\{[\text{Co}(\text{rac-CTH})]_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2\}$ (**20**).

La reacción hidrotermal entre  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  y *rac*-CTH condujo a cristales rojos del compuesto **23**, que presenta bandas de IR a  $2166$  y  $2131 \text{ cm}^{-1}$ , correspondientes a grupos cianuro puente y terminales, respectivamente.

#### 3.3.8.1. Estructura cristalina del compuesto **20**.

La unidad asimétrica del compuesto **20** se muestra en la figura 3.34. Los parámetros cristalinos de este complejo se recogen en la tabla 3.9.

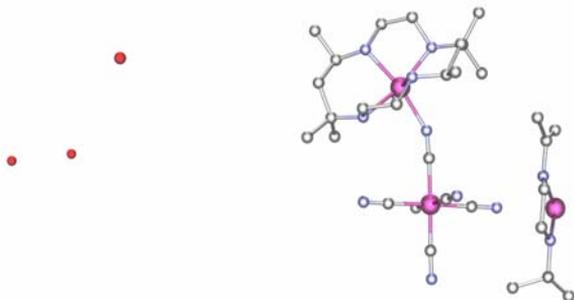
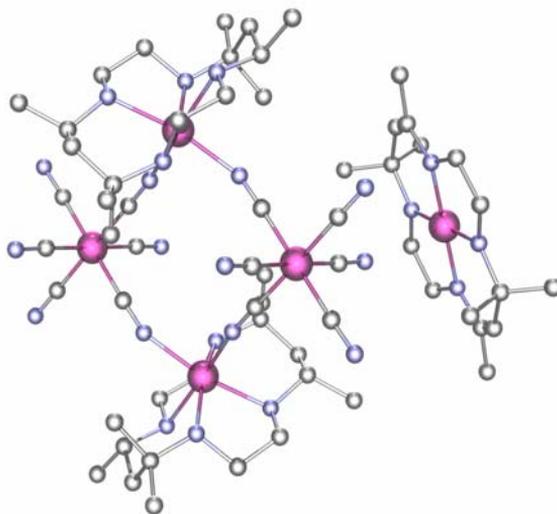


Figura 3.34. Unidad asimétrica del compuesto  $\{[\text{Co}(\text{rac-CTH})]_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2\} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

<b>{[Co(<i>rac</i>-CTH)]<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>} (20)</b>	
Fórmula	C <sub>22</sub> H <sub>36</sub> N <sub>10</sub> OC <sub>o</sub>
M <sub>r</sub> (g mol <sup>-1</sup> )	569.13
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	C2/c
<i>a</i> [Å]	25.9231(23)
<i>b</i> [Å]	14.8836(13)
<i>c</i> [Å]	21.725(19)
$\beta$ [°]	117.862(2)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	7978.10
<i>Z</i>	12
<i>T</i> (K)	298(2)
$\lambda$ (Å)	0.71073
$\rho_{\text{calcd}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.4213
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1.591
GoF	1.049
R1a [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.1232
wR2b [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.2856

Tabla 3.9. Parámetros cristalinos del compuesto **20**.Figura 3.35. Cuadrado molecular {[Co<sup>II</sup>(*rac*-CTH)][Co<sup>III</sup>(CN)<sub>6</sub>]}<sub>2</sub>.

La estructura consiste en cuadrados moleculares de  $\{[\text{Co}^{\text{II}}(\text{rac-CTH})][\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]\}_2$ , unidades transplanares de  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{rac-CTH})]^{2+}$  (figura 3.35) y cuatro moléculas de agua de cristalización. Dentro de los cuadrados moleculares, los iones  $\text{Co}^{\text{II}}$  y  $\text{Co}^{\text{III}}$  están unidos por grupos cianuro con unas distancias  $\text{Co}^{\text{III}}-\text{Co}^{\text{II}}$  de 5.13(1) y 4.99(5) Å y distancias  $\text{Co}^{\text{II}}-\text{Co}^{\text{II}}$  y  $\text{Co}^{\text{III}}-\text{Co}^{\text{III}}$  de 7.03(4) y 7.27(1) Å respectivamente. Los ángulos de enlace  $\text{Co}^{\text{III}}-\text{C}-\text{N}$  son de 172.4(16)° y 169.7(15)° mientras que los ángulos para el  $\text{C}-\text{N}-\text{Co}^{\text{II}}$  son 172.9(14)° y 157.0(16)°.

La existencia de un centro de simetría en el baricentro del cuadrado obliga a que los átomos metálicos  $\text{Co}^{\text{II}}$  y  $\text{Co}^{\text{III}}$  sean coplanares con unos ángulos  $\text{Co}^{\text{III}}-\text{Co}^{\text{II}}-\text{Co}^{\text{III}}$  y  $\text{Co}^{\text{II}}-\text{Co}^{\text{III}}-\text{Co}^{\text{II}}$  de 91.9(6)° y 88.1(6)° respectivamente. Los iones  $\text{Co}^{\text{III}}$  muestran una geometría de coordinación octaédrica distorsionada con distancias de enlace  $\text{Co}^{\text{III}}-\text{C}$  y ángulos de enlace  $\text{C}-\text{Co}^{\text{III}}-\text{C}$  similares a los observados para otros complejos que contienen unidades  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  puente. Los iones  $\text{Co}^{\text{II}}$  muestran un entorno de coordinación octaédrico distorsionado formado por cuatro nitrógenos del ligando *rac*-CTH y dos átomos de nitrógeno de grupos cianuro, con unos ángulos de enlace *cis* y *trans* que oscilan en los rangos 81.5(2)-108.3(2)° y 162.7(2)-171.4(2)°, respectivamente, y distancias de enlace  $\text{Co}^{\text{II}}-\text{N}_{\text{macrociclo}}$  de 2.17(5)-2.22(5) Å mucho mayores que las del  $\text{Co}^{\text{II}}-\text{N}_{\text{cianuro}}$  que son de 2.09(6) y 2.11(5) Å. El ligando macrocíclico adopta una conformación plegada y, entonces, los átomos de los cianuro se sitúan en las posiciones *cis*. Si se consideran las interacciones entre un ligando cianuro terminal de la unidad  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  y el ión  $\text{Co}^{\text{II}}$  de la unidad plana  $[\text{Co}(\text{rac-CTH})]^{2+}$ , con una distancia  $\text{Co}^{\text{II}}-\text{N}_{\text{cianuro}} = 2.650$  Å, entonces, el compuesto se puede describir como cuadrados moleculares unidos por grupos cianuro puente y unidades *trans* planas para formar una cadena neutra en la dirección [110], de forma análoga a **7** (figura 3.36).

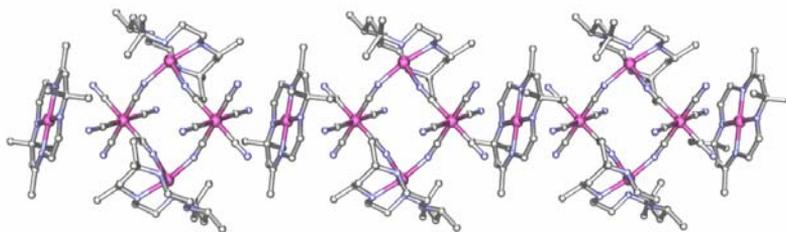


Figura 3.36. Cadena formada por cuadrados moleculares aniónicos y cationes  $[\text{Co}(\text{rac-CTH})]^{2+}$ .

Los grupos cianuro puente del anión tridentado  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  presentarían una disposición *fac* si se considerara enlace la distancia  $\text{Co}^{\text{III}}-\text{N}_{\text{ciano}}$  de 2.650 Å. Los ángulos  $\text{Co}^{\text{III}}-\text{C}-\text{N}$  y  $\text{Co}^{\text{II}}-\text{N}-\text{C}$  en la región puente son  $176.40(3)^\circ$  y  $145.92(3)^\circ$ , respectivamente con unas distancias  $\text{Co}^{\text{III}}-\text{Co}^{\text{II}}$  de 5.386(5) Å. Los ángulos de enlace *cis* del  $\text{Co}^{\text{II}}$  están en el rango  $84.1(3)^\circ$ - $95.9(3)^\circ$ , mientras que los ángulos *trans* tienen valores impuestos cristalográficamente de  $180^\circ$ .

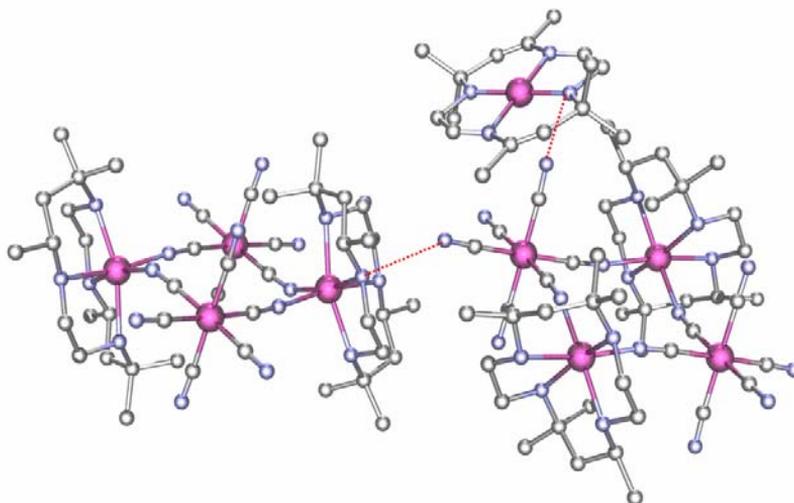


Figura 3.37. Principales enlaces de hidrógeno presentes en los cuadrados moleculares.

En la estructura cristalina existe una complicada red de enlaces de hidrógenos que involucra a los cuadrados moleculares, unidades planas y moléculas de agua de cristalización. De ésta, cabe destacar las interacciones existentes entre los nitrógenos de los grupos cianuro de un

cuadrado molecular con cationes  $[\text{Co}(\text{rac-CTH})]^{2+}$  (3.075 Å) y con otro cuadrado molecular (3.000 Å), tal y como se observa en la figura 3.37.

### 3.3.9. Complejo $[\text{Co}(\text{phen})_2]_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2(\text{H}_2\text{O})_8$ (21).

La reacción hidrotermal entre  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  y 1,10-fenantrolina condujo directamente al compuesto **21**, que presenta bandas  $\nu_{\text{CN}}$  a 2178, 2162 y 2130  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 3.3.9.1. Estructura cristalina del compuesto 21.

La unidad asimétrica del compuesto **21** (figura 3.38) consiste en una molécula pentanuclear  $\text{Co}^{\text{II}}_3\text{Co}^{\text{III}}_2$  con geometría bipiramidal trigonal que cristaliza junto con una molécula de fenantrolina y siete moléculas de agua. Los parámetros cristalinos de la estructura de este compuesto se muestran en la tabla 3.10.

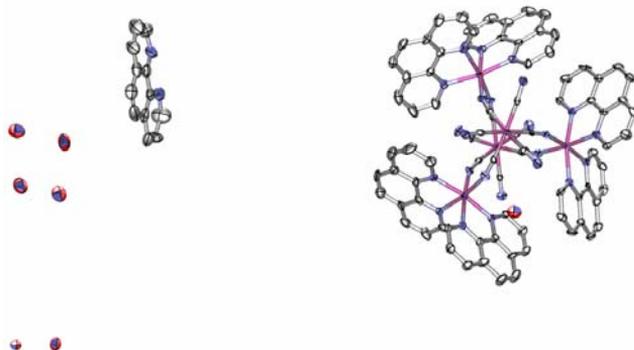


Figura 3.38. Unidad asimétrica del compuesto **21**.

La estructura del compuesto  $[\text{Co}(\text{phen})_2]_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$  es análoga a la de otros que existen en bibliografía de fórmula general  $[\text{M}^{\text{II}}(\text{L})_2]_3[\text{M}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$ , donde  $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}, \text{Co}$  o  $\text{Zn}$ ;  $\text{M}^{\text{III}} = \text{Fe}, \text{Mn}$  o  $\text{Co}$ ; y  $\text{L} =$

tmphen (3,4,7,8-tetrametil-1,10-fenantrolina), phen, bpy y bpm.<sup>29,30,31</sup> En la bipirámide trigonal  $\text{Co}^{\text{II}}_3\text{Co}^{\text{III}}_2$  (figura 3.39), las unidades  $\{[\text{Co}(\text{phen})_2]^{2+}\}$  están situadas en el plano ecuatorial y están conectadas a las unidades apicales  $\{[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}\}$  mediante los nitrógenos terminales de los tres grupos cianuro puente colocados en disposición *fac*.

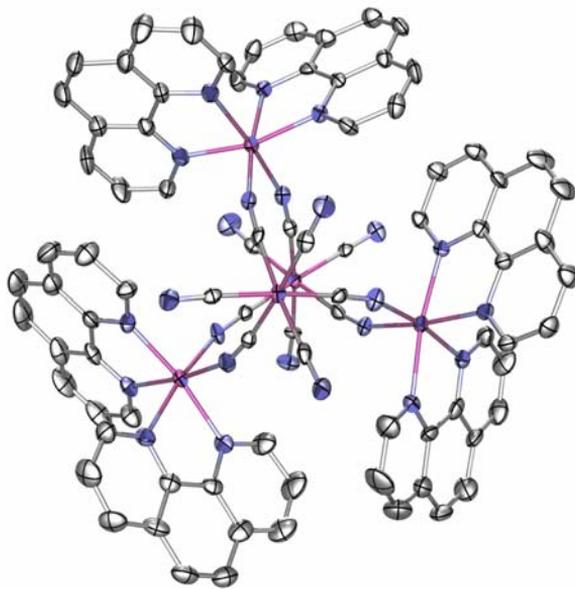


Figura 3.39. Compuesto pentanuclear  $[\text{Co}(\text{phen})_2]_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ .

En el poliedro, bipirámide trigonal, las distancias  $\text{Co}^{\text{III}}_{\text{apical}}-\text{Co}^{\text{II}}_{\text{ecuatorial}}$ , figura 3.40, tienen valores comprendidos entre 5.013 y 5.042 Å (figura 3.40). Por otro lado, las distancias apicales  $\text{Co}^{\text{III}}-\text{Co}^{\text{III}}$  y ecuatoriales  $\text{Co}^{\text{II}}-\text{Co}^{\text{II}}$  tienen valores de 6.525 Å y 6.435-6.817 Å, respectivamente. Los ángulos  $\text{Co}_{\text{ecuatorial}}-\text{Co}_{\text{apical}}-\text{Co}_{\text{ecuatorial}}$  tienen valores comprendidos entre 79.57 y 58.58°.

Los átomos de  $\text{Co}^{\text{III}}$  tienen entornos de coordinación octaédricos distorsionados con unas distancias y ángulos de enlace similares a las de complejos similares que contienen estos hexacianometalatos. Por otra parte, los átomos de  $\text{Co}^{\text{II}}$  que están contenidos en el plano ecuatorial de

la bipirámide tienen entornos de coordinación octaédricos distorsionados,  $\text{CoN}_6$ , en los que cuatro posiciones están ocupadas por nitrógenos pertenecientes a los ligandos bipyridilo con unas distancias 2.112-2.188 Å, y dos posiciones ocupadas por nitrógenos pertenecientes a los grupos cianuro puente con unas distancias  $\text{Co-N}_{\text{cianuro}}$  que se encuentran en el rango 2.054-2.099 Å.

<b>[Co(phen)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>7</sub> (21)</b>	
Fórmula	$\text{C}_{48}\text{N}_{18}\text{H}_{44}\text{Co}_5\text{O}_7$
$M_r$ (g mol <sup>-1</sup> )	1279.66
Sistema cristalino	ortorrómbico
Grupo espacial	$\text{Pca}2_1$
$a$ [Å]	30.640(6)
$b$ [Å]	14.540(3)
$c$ [Å]	20.480(4)
$\beta$ [°]	90
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	9123.95
$Z$	4
$T$ (K)	100(2)
$\lambda$ (Å)	0.71073
$\rho_{\text{calcd}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.236
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.956
GoF	1.124
R1a [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0823
wR2b [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.1802

Tabla 3.10. Parámetros cristalinos del compuesto 21.

Hay que destacar que los ángulos de enlace  $\text{Co}^{\text{III}}\text{-C-N}$  son más pequeños de 180° con unos valores que van desde 171.45 a 176.42°, mientras que los ángulos  $\text{N-C-Co}^{\text{II}}$  se encuentran en el rango 158.74-166.04°.

Las tres unidades  $\{[\text{Co}(\text{phen})_2]^{2+}\}$ , pertenecientes al mismo cluster, muestran idéntica quiralidad ( $\Delta$  ó  $\Lambda$ ), pero el cristal es racémico debido a la presencia de planos de simetría en el grupo puntual  $\text{Pca}21$ . En el cristal existen interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre anillos de fenantrolina de unidades  $\text{Co}^{\text{II}}_3\text{Co}^{\text{III}}_2$  vecinas, con distancias entre anillos de aproximadamente 3.490 Å, además hay interacciones del mismo tipo entre las fenantrolinas libres y anillos pertenecientes a algunas unidades pentanucleares, con unas distancias de 3.432 Å. Por otra parte, las moléculas de agua y los grupos cianuro terminales están involucrados en una extensa red de enlaces de hidrógeno (figura 3.41), cuyas distancias dador-aceptor más significativas son de 2.857 y 3.048 Å. La distancia intermolecular Co-Co más corta es de 9.931 Å.

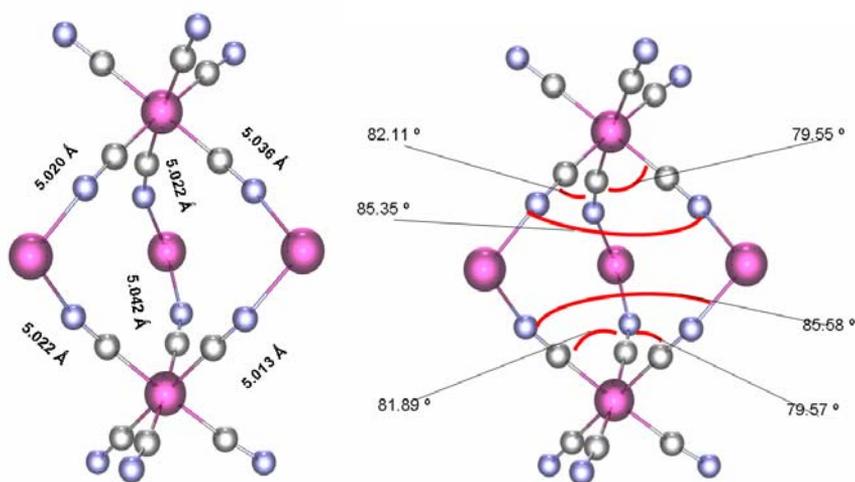


Figura 3.40. Bipirámide trigonal. Distancias y ángulos de enlace. Se han eliminado los ligandos en el plano ecuatorial de la bipirámide por simplicidad.

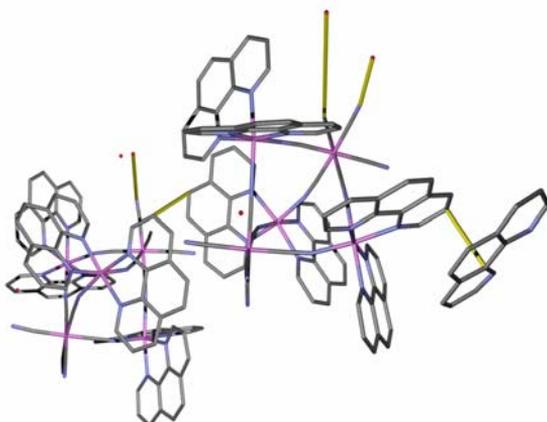


Figura 3.41. Interacciones  $\pi$ - $\pi$  y de enlaces de hidrógeno en el compuesto **21**. Ambas se muestran en color amarillo.

### 3.3.9.2. Propiedades magnéticas de los compuestos **19**, **20** y **21**.

La discusión de las propiedades magnéticas de los compuestos **19**, **20** y **21** se ha llevado a cabo de forma conjunta pues los tres poseen propiedades magnéticas similares. En estos compuestos, la dependencia con la temperatura del producto de  $\chi_M T$  (donde  $\chi_M$  es la susceptibilidad por unidad  $\text{Co}^{\text{II}}_3\text{Co}^{\text{III}}_2$ ) en el intervalo de temperatura 2-300 K se recoge en la figura 3.42. El valor de  $\chi_M T$  a temperatura ambiente ( $8.76 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  (**19**),  $7.94 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  (**20**) y  $8.05 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  (**21**)) es significativamente mayor que el esperado ( $5.625 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ) para tres iones con  $S = 3/2$  y  $g = 2$ , pero próximo al valor esperado cuando el momento de espín y el momento angular existen de forma independiente ( $10.11 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ), lo que indica una contribución importante del momento orbital, típica de un ión  $\text{Co}^{\text{II}}$  octaédrico con un término fundamental ( ${}^4T_{1g}$ ). Al disminuir la temperatura, el producto  $\chi_M T$  disminuye continuamente hasta alcanzar un valor de 6.68 (**19**), 6.15 (**20**) y 6.23 (**21**) a 2 K. Dado que los iones  $\text{Co}^{\text{II}}$  están separados por los aniones diamagnéticos  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ , que son mediadores muy débiles de la interacción magnética, el comportamiento magnético para este compuesto se debe a la combinación de los efectos

del acoplamiento espín-órbita y de la distorsión de la geometría  $O_h$ , que dan lugar al desdoblamiento del término fundamental  ${}^4T_{1g}$ . Los datos se analizaron de igual forma que los correspondientes a los compuestos **16**, **17** y **18**.

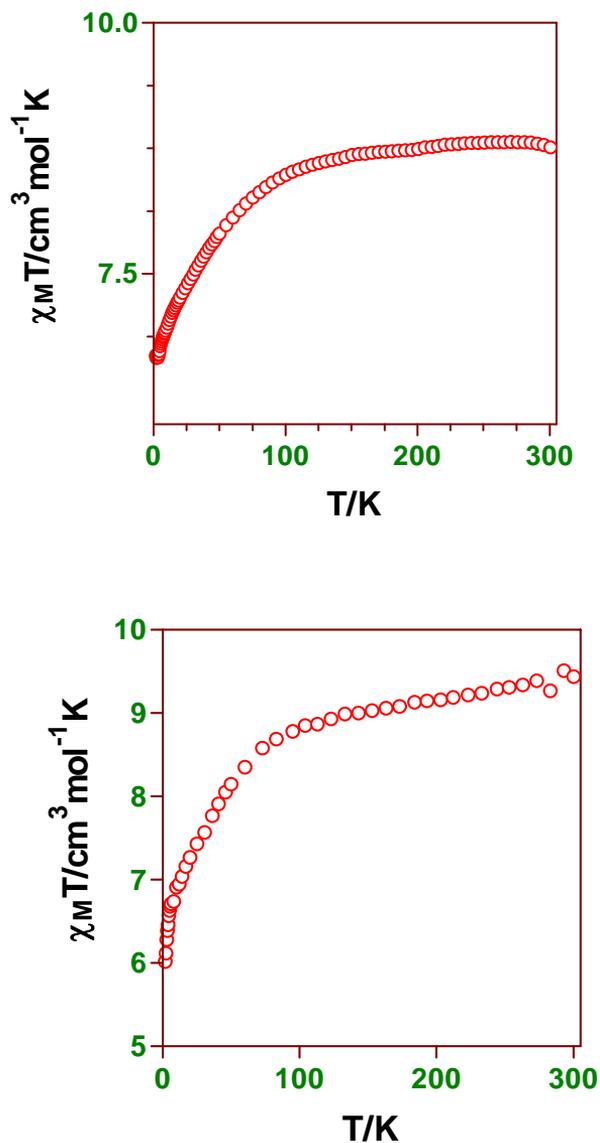


Figura 3.42. Dependencia del valor de  $\chi_M T$  vs  $T$  para los compuestos **19** (superior), **20** (inferior) y **21** (c).

### 3.3.10. Complejo $[\text{Co}(\text{bipy})_2]_4[\text{Co}(\text{CN})_6]_2[\text{Co}(\text{CN})_4(\text{bipy})]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**22**)

La reacción hidrotérmal entre  $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{CoCl}_2$  y 2,2'-bipiridilo no condujo al compuesto bimetalico  $\text{Mn}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{II}}$ , sino que en las condiciones de reacción, alta presión y temperatura, el anión  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$  se descompone y se forma el  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  que es mucho más estable. La reacción del anión hexacianocobaltato, formado *in situ* con  $\text{CoCl}_2$  y 2,2'-bipiridilo, da lugar al complejo de valencia mixta **22**. Su espectro IR muestra bandas  $\nu_{\text{CN}}$  a 2167, 2156, 2146 y 2131  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 3.3.10.1. Estructura cristalina del compuesto **22**.

La estructura molecular del complejo **22** consiste en cuatro unidades de  $\{\text{Co}^{\text{II}}(\text{bipy})_2\}^{2+}$ , dos unidades de  $\{[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}\}$  y dos unidades de  $\{[\text{Co}^{\text{III}}(\text{bipy})(\text{CN})_4]\}$ , ensambladas de tal manera que dos unidades de  $\{\text{Co}^{\text{II}}(\text{bipy})_2\}^{2+}$  y dos unidades de  $\{[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}\}$  se alternan formando un cuadrado molecular, de cuyos vértices  $\{[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}\}$  cuelgan dos ramificaciones. Estas ramificaciones consisten en una unidad intermedia de  $\{\text{Co}^{\text{II}}(\text{bipy})_2\}^{2+}$  unida mediante ligandos cianuro puente en *cis* al vértice del cuadrado,  $\{[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}\}$  y a la unidad terminal,  $\{[\text{Co}^{\text{III}}(\text{bipy})(\text{CN})_4]\}$ . La unidad asimétrica se muestra en la figura 3.43 y los parámetros cristalinos de la estructura en la tabla 3.11.

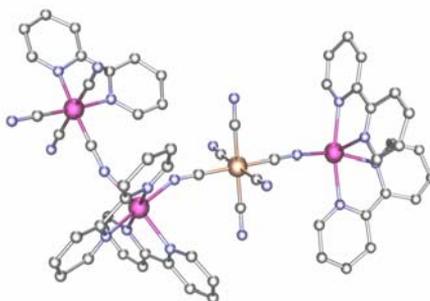


Figura 3.43. Unidad asimétrica del compuesto  $[\text{Co}(\text{bipy})_2]_4[\text{Co}(\text{CN})_6]_2[\text{Co}(\text{bipy})(\text{CN})_4]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

En el cuadrado molecular (figura 3.44) se observa que en las diagonales, las distancias de enlace  $\text{Co}^{\text{III}}_1 \cdots \text{Co}^{\text{III}}_1$  y  $\text{Co}^{\text{II}}_1 \cdots \text{Co}^{\text{II}}_1$  son de 7.756 y 6.734 Å respectivamente, mientras que en las aristas las distancias  $\text{Co}^{\text{III}}_1 - \text{Co}^{\text{II}}_1$  tienen unos valores de 5.155 y 5.116 Å. En las ramificaciones, vemos que las distancias  $\text{Co}^{\text{III}}_1 - \text{Co}_2$  y  $\text{Co}^{\text{II}}_2 - \text{Co}^{\text{III}}_2$  son de 5.072 y 5.059, respectivamente.

El átomo de  $\text{Co}^{\text{II}}$  que forma parte del cuadrado molecular,  $\text{Co}^{\text{II}}_1$ , tiene una esfera de coordinación octaédrica distorsionada en la que cuatro posiciones están ocupadas por nitrógenos pertenecientes a dos ligandos bipyridilo y dos posiciones están ocupadas por nitrógenos pertenecientes a grupos cianuro puente que hacen de aristas del cuadrado molecular. Las distancias de enlace  $\text{Co}^{\text{II}}_1 - \text{N}_{\text{bipy}}$  están en el rango 2.233(12)-2.289(17) Å, mientras que las distancias  $\text{Co}_1 - \text{N}_{\text{ciano}}$  tienen un valor de 2.108(13) y 2.125(14) Å. Los ángulos de enlace N-Co<sub>1</sub>-N *cis* y *trans* están en los intervalos 71.6(7)-101.5(5)° y 157.1(7)-166.8(6)° respectivamente.

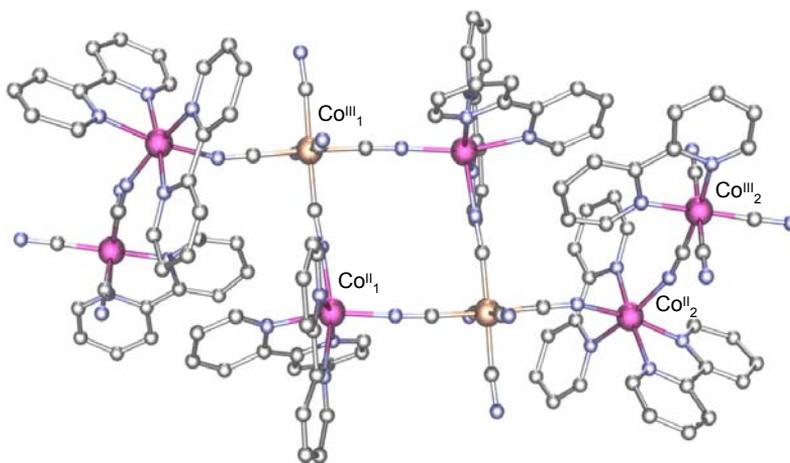


Figura 3.44. Compuesto  $[\text{Co}(\text{bipy})_2]_4[\text{Co}(\text{CN})_6]_2[\text{Co}(\text{bipy})(\text{CN})_4]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

El átomo  $\text{Co}^{\text{III}}_1$  que forma parte del cuadrado tiene una esfera de coordinación octaédrica distorsionada con unas distancias y ángulos

parecidos a los de otros compuestos que poseen unidades de hexacianocobaltato en su estructura. Las distancias Co-C<sub>cianuro</sub> están en el rango 1.868(18)-1.907(19) Å, mientras que los ángulos de enlace C-Mn-C *cis* y *trans* tienen unos valores comprendidos entre 87.0(7)-93.6(6)° y 177.2(6)-178.6(7).

El átomo de cobalto que pertenece a la unidad intermedia de la ramificación, Co<sup>II</sup><sub>2</sub>, tiene un entorno de coordinación octaédrico distorsionado en el que cuatro posiciones están ocupadas por nitrógenos de ligandos bipyridilo, mientras que las dos restantes las ocupan nitrógenos de los grupos cianuro puente que unen en *cis* a los átomos Co<sup>II</sup><sub>1</sub> y Co<sup>III</sup><sub>2</sub> a través del Co<sup>II</sup><sub>2</sub>. Las distancias de enlace Co<sub>2</sub>-N<sub>bipy</sub> tienen unos valores comprendidos entre 2.156(13)-2.187(12) Å y las distancias Co<sub>2</sub>-N<sub>ciano</sub> son de 2.117(12) y 2.140(12) Å. Los ángulos de enlace N-Co<sub>2</sub>-N *cis* y *trans* tienen unos valores situados en los rangos 74.7(5)-105.3(5) y 169.1(5)-173.9(5)°, respectivamente.

El átomo de cobalto terminal que pertenece a la ramificación, Co<sup>III</sup><sub>2</sub>, tiene un entorno de coordinación octaédrico distorsionado en el que dos posiciones están ocupadas por nitrógenos del ligando bipyridilo, una posición está ocupada por un carbono de un grupo cianuro que lo une al Co<sup>II</sup><sub>2</sub>, y las otras tres posiciones están ocupadas por tres átomos de carbono pertenecientes a grupos cianuro terminales. Las distancias de enlace Co<sub>3</sub>-N<sub>bipy</sub> son 1.906(13) y 1.949(12) Å, la distancia Co<sub>3</sub>-C<sub>cianuro-puente</sub> es de 1.798(18) Å y las distancias Co<sub>3</sub>-C<sub>cianuro-terminal</sub> están en el rango 1.849(16)-1.888(16) Å.

Todo lo anterior nos lleva a la formación de una molécula octanuclear en la que los cuatro átomos que forman el cuadrado molecular están contenidos en un plano. En el centro del cuadrado, hay un centro de inversión, por lo que uno de los Co<sup>II</sup><sub>1</sub> tiene configuración  $\Delta$  y el otro  $\Lambda$ . Asimismo, los átomos de Co<sup>II</sup><sub>2</sub> de las ramificaciones presentan uno una configuración  $\Delta$  y el otro  $\Lambda$ , y el cristal en su conjunto es

racémico. Las unidades  $\{\text{Co}(\text{bipy})_2\}^{2+}$  pertenecientes a las ramificaciones están ligeramente desviadas del plano que contiene al cuadrado molecular, mientras que las unidades terminales  $\{[\text{Co}_3(\text{bipy})(\text{CN})_4]\}$  están muy separadas de este plano. Dentro de la estructura existen moléculas de agua que facilitan la cristalización del compuesto, ya que forman enlaces de hidrógeno (figura 3.45) con los átomos de nitrógeno de los grupos cianuro de las unidades  $\{[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}\}$  ( $\text{N}\cdots\text{O} = 2.814 \text{ \AA}$ ) y  $\{[\text{Co}_3(\text{bipy})(\text{CN})_4]\}$  ( $\text{N}\cdots\text{O} = 2.869 \text{ \AA}$ ). Además, algunas de las moléculas de agua forman enlaces de hidrógeno entre ellas con distancias  $\text{O}\cdots\text{O}$  de 2.618 y 2.962  $\text{\AA}$ .

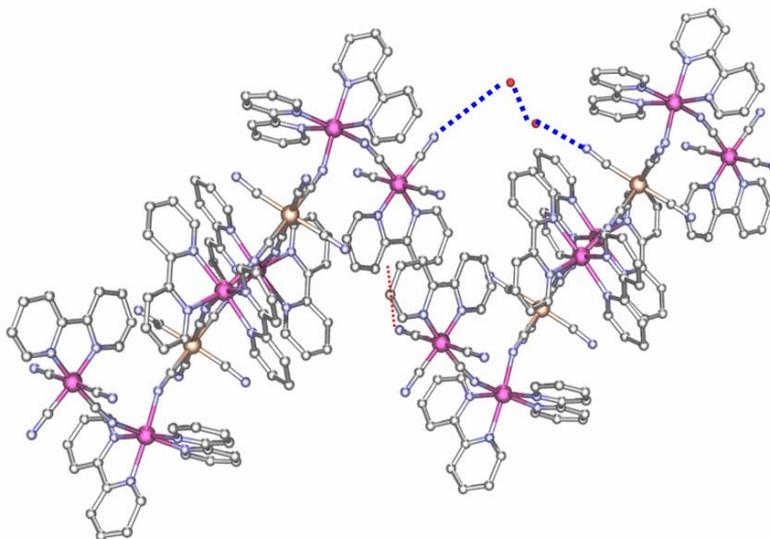


Figura 3.45. Interacciones de enlaces de hidrógeno entre las moléculas de agua y los nitrógenos de los grupos cianuro terminales de distintas unidades octanucleares.

Además, estas interacciones  $\pi$ - $\pi$  se dan entre los ligandos bipiridílicos de las unidades  $\{\text{Co}(\text{bipy})_2\}^{2+}$  de los átomos de  $\text{Co}^{\text{II}}_1$ , y entre los ligandos bipiridílicos de las unidades  $\{[\text{Co}^{\text{III}}_2(\text{bipy})(\text{CN})_4]\}$ , ambas de distintos complejos octanucleares (figura 3.46).

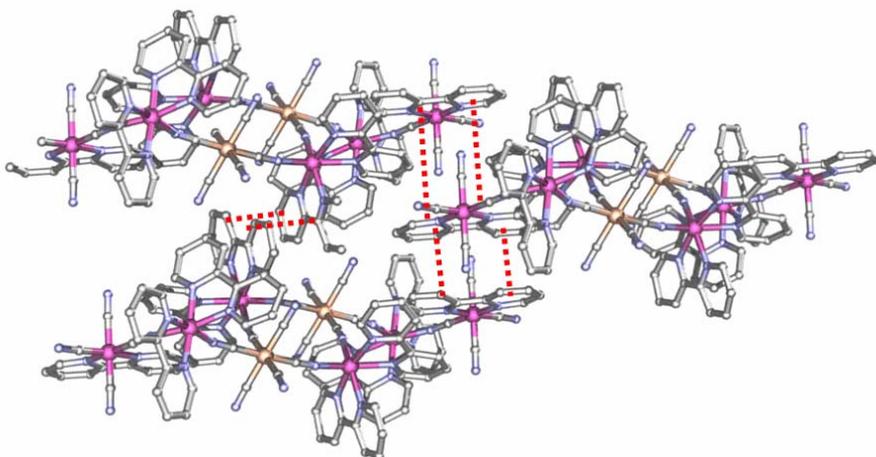


Figura 3.46. Interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre los ligandos bipy de clusters vecinos.

<b>[Co(bipy)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>[Co(bipy)(CN)<sub>4</sub>]<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O (22)</b>	
Fórmula	
M <sub>r</sub> (g mol <sup>-1</sup> )	
Sistema cristalino	triclínico
Grupo espacial	P-1
a [Å]	10.89(1)
b [Å]	15.55(2)
c [Å]	18.74(3)
A [°]	89.03(3)
β [°]	79.69(3)
σ [°]	89.45(3)
V [Å <sup>3</sup> ]	3123.1
Z	2
T (K)	100(2)
λ (Å)	0.71073
ρ <sub>calcd</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.463
μ (mm <sup>-1</sup> )	0.982
GoF	1.132
R1a [I > 2σ (I)]	0.0821
wR2b [I > 2σ (I)]	0.1563

Tabla 3.11. Parámetros cristalinos del compuesto **22**.

### 3.3.10.2. Propiedades magnéticas del compuesto **22**.

Las propiedades magnéticas de este compuesto en la forma de  $\chi_M T$  en función de la temperatura ( $\chi_M$  es la susceptibilidad magnética por unidad de  $\text{Co}^{\text{II}}_4\text{Co}^{\text{III}}_4$ ) se muestran en la figura 3.47. El valor de  $\chi_M T$  a temperatura ambiente,  $11.86 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ , como es habitual, es mayor que el calculado para cuatro iones  $\text{Co}^{\text{II}}$  aislados con  $S = 3/2$  y  $g = 2$  de  $7.5 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$  y próximo al calculado si el momento de espín y angular existen de forma independiente ( $13.48 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ ), poniendo de manifiesto la contribución orbital típica de iones  $\text{Co}^{\text{II}}$  octaédricos con un término fundamental  ${}^4T_{1g}$ . Como en los compuestos descritos previamente, a medida que disminuye la temperatura,  $\chi_M T$  disminuye continuamente hasta alcanzar un valor de  $9.80 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$  a 2 K. esta dependencia con la temperatura es típica de los iones  $\text{Co}^{\text{II}}$  octaédricos distorsionados. Debido a que entre los iones  $\text{Co}^{\text{II}}$  siempre hay aniones  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  diamagnéticos, la interacción magnética entre los iones  $\text{Co}^{\text{II}}$ , si hay alguna, debe ser insignificante. Por ello, los datos magnéticos se ajustaron a la expresión para la  $\chi_M$  para cuatro iones  $\text{Co}^{\text{II}}$  aislados, utilizando el Hamiltoniano indicado en la página 144.

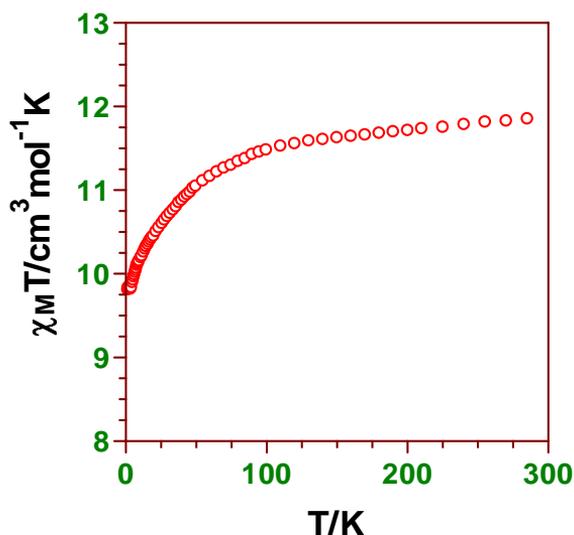


Figura 3.47. Dependencia del valor de  $\chi_M T$  vs  $T$  para el compuesto 22.

### 3.3.11. Complejo $[\text{Co}_3(\text{bpym})(\text{CN})_5(\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (23)

Se llevó a cabo la reacción hidrotermal entre nitrato de cobalto, bupirimidina y cianuro potásico y se obtuvieron unos cristales con forma cúbica de color rojo oscuro correspondientes a un complejo polimérico tridimensional de  $\text{Co}^{\text{II}}$  en el que tanto el ligando 2,2'-bupirimidina como los grupos oxo- y cianuro actúan de puente entre los centros metálicos.

#### 3.3.11.1. Estructura cristalina del compuesto 23.

La unidad asimétrica de dicha estructura se muestra en la figura 3.48. En la tabla 3.12, se muestran los parámetros cristalinos de este compuesto.

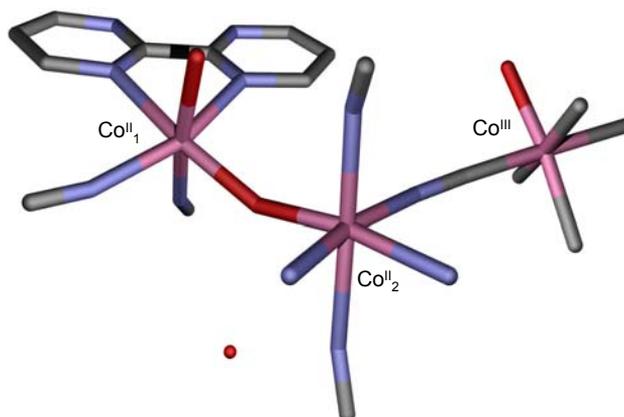


Figura 3.48. Unidad asimétrica del compuesto  $[\text{Co}_3(\text{bpym})(\text{CN})_5(\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

En esta estructura, se puede observar que existen tres átomos de cobalto diferentes desde el punto de vista cristalográfico. El  $\text{Co}_1$  tiene una esfera de coordinación octaédrica distorsionada en la que está unido a 5 cianuros puente y a una molécula de agua.

<b><math>[\text{Co}(\text{bpym})(\text{CN})_5(\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})</math> (23)</b>	
Fórmula	$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_9\text{O}_4\text{Co}_3$
$M_r$ ( $\text{g mol}^{-1}$ )	534.7
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	P21/n
$a$ [Å]	8.7657(9)
$b$ [Å]	23.630(2)
$c$ [Å]	9.0911(9)
$\beta$ [°]	101.860(2)
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	1842.9(3)
$Z$	6
$T$ (K)	100(2)
$\lambda$ (Å)	0.71073
$\rho_{\text{calcd}}$ [ $\text{g/cm}^3$ ]	0.966
$\mu$ ( $\text{mm}^{-1}$ )	1.356
GoF	1.072

R1a [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0471
wR2b [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.1129

Tabla 3.12. Parámetros cristalinos del compuesto **23**.

Las distancias de enlace  $\text{Co}_1\text{-C}_{\text{cianuro}}$  tienen unos valores comprendidos entre 1.880(4)-1.915(4) Å, mientras que la distancia  $\text{Co}_1\text{-O}_{\text{agua}}$  es de 1.879(4) Å. Los valores de las distancias Co-C, que están de acuerdo con las encontradas en el anión hexacianocobaltato(III), así como las propiedades magnéticas apoyan el estado de oxidación III para este átomo de cobalto. Los ángulos de enlace *cis* y *trans* en el entorno octaédrico distorsionado del  $\text{Co}_1$  tienen unos valores comprendidos entre 84.24(18)-96.85(18)° y 172.17(18)-177.54(18)° respectivamente. El  $\text{Co}^{\text{II}}_1$ , al igual que el anterior, tiene un entorno de coordinación octaédrico distorsionado, pero en este caso está coordinado a un ligando puente bipyrimidina, dos cianuros puente, una molécula de agua y un grupo oxo- puente. Las distancias de enlace  $\text{Co}_2\text{-N}_{\text{bpy}}^{\text{II}}$  son de 2.181(4) y 2.212(4) Å, las distancias  $\text{Co}^{\text{II}}_1\text{-N}_{\text{cianuro}}$  son 2.071(4) y 2.121(4) Å, mientras que las distancias  $\text{Co}^{\text{II}}_1\text{-O}_{\text{agua}}$  y  $\text{Co}^{\text{II}}_1\text{-O}_{\text{puente}}$  tienen unos valores de 2.151(3) y 1.979(3) Å respectivamente. Los ángulos de enlace *cis* y *trans* en el entorno octaédrico distorsionado del  $\text{Co}^{\text{II}}_1$  tienen unos valores comprendidos entre 74.95(13)-100.85(13)° y 162.87(14)-170.46(13)° respectivamente. Por último, el  $\text{Co}^{\text{II}}_2$  tiene sus seis posiciones de coordinación ocupadas por la misma bipyrimidina puente que está coordinada al  $\text{Co}^{\text{II}}_1$ , tres cianuros puente y un grupo oxo- puente. Las distancias de enlace  $\text{Co}_3\text{-N}_{\text{bpy}}^{\text{II}}$  son de 2.175(4) y 2.216(4) Å, las distancias  $\text{Co}^{\text{II}}_2\text{-N}_{\text{cianuro}}$  están comprendidas en el rango 2.087(4)-2.228(4) Å, mientras que la distancia  $\text{Co}^{\text{II}}_2\text{-O}_{\text{puente}}$  tiene un valor de 1.967(3) Å. Los ángulos de enlace *cis* y *trans* en el entorno octaédrico distorsionado del  $\text{Co}_3$  tienen unos valores comprendidos entre 75.44(13)-100.64(13)° y 164.81(14)-168.84(14)°, respectivamente.

Los átomos de  $\text{Co}^{\text{II}}_1$  y  $\text{Co}^{\text{II}}_2$  se encuentran unidos de forma alternada mediante grupos oxo y bispirimidina, generando una cadena que se propaga en la dirección del eje *a* (véase la figura 3.49). Estas cadenas se unen entre sí a través de los grupos cianuro puente en *trans* del ión  $\text{Co}^{\text{III}}$ , dando lugar a una capa en el plano *ab* (figura 3.50). Los átomos  $\text{Co}^{\text{II}}_1$  y  $\text{Co}^{\text{II}}_2$ , unidos por el ligando puente bispirimidina, se encuentran a su vez enlazados por dos grupos cianuro en *cis* del  $\text{Co}^{\text{III}}$  de una capa vecina, dando lugar a una estructura tridimensional con huecos en la dirección del eje *a*.

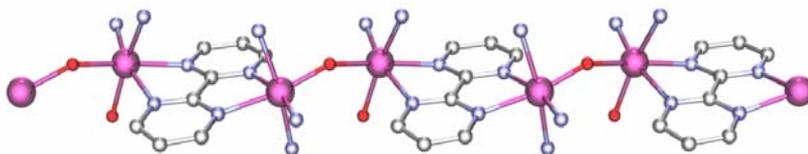


Figura 3.49. Perspectiva a lo largo del eje *a* de la cadena de átomos  $\text{Co}^{\text{II}}_1$  y  $\text{Co}^{\text{II}}_2$  unidos de forma alternada por grupos oxo y bispirimidina.

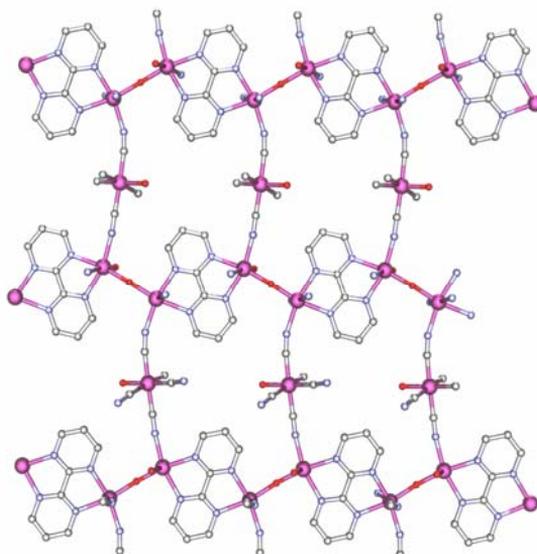


Figura 3.50. Capa en el plano *ab* formada por las cadenas de átomos  $\text{Co}^{\text{II}}_1$  y  $\text{Co}^{\text{II}}_2$  unidas entre sí a través de los grupos cianuro puente.

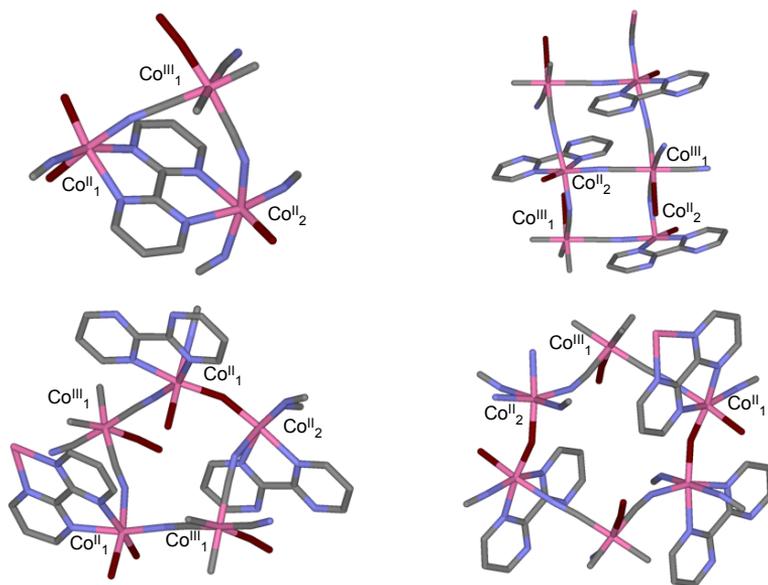


Figura 3.51. Distintos ciclos dentro de la red cristalina del compuesto **23**.

Por otra parte, debe destacarse que dentro de la red se puede observar la existencia de anillos de distinto número de miembros (figura 3.51).

Tal y como se puede observar en la figura 3.51, los átomos  $Co_1$ ,  $Co_2$  y  $Co_3$  forman el anillos de tres miembros con unas distancias de enlace  $Co_1 \cdots Co_2$ ,  $Co_2 \cdots Co_3$  y  $Co_1 \cdots Co_3$  son de 5.076, 5.755 y 5.085 Å respectivamente. Obviamente los tres átomos de cobalto están contenidos en un plano. Los anillos de cuatro miembros están formados por los átomos  $Co_1$  y  $Co_3$ , con unas distancias de enlace  $Co_1 \cdots Co_3$  de 4.995 y 5.085 Å. En este caso, los cuatro átomos de cobalto que forman el anillo también están contenidos en un mismo plano. Los anillos de cinco miembros se forman por dos átomos de  $Co_1$ , dos átomos de  $Co_2$  y un átomo de  $Co_3$ . Las distancias de enlace  $Co_1 \cdots Co_2$  tienen unos valores de 5.061, 5.061 y 5.076 Å, mientras que las distancias  $Co_2 \cdots Co_3$  y  $Co_1 \cdots Co_3$  son de 3.826 y 4.954 Å respectivamente. Estos átomos de cobalto no están contenidos en el mismo plano. Por último, los anillos de

seis miembros están formados por los tres átomos de cobalto siguiendo la secuencia  $\text{Co}_1 \cdots \text{Co}_2 \cdots \text{Co}_3 \cdots \text{Co}_1 \cdots \text{Co}_2 \cdots \text{Co}_3$ . En este caso, las distancias  $\text{Co}_1 \cdots \text{Co}_2$ ,  $\text{Co}_2 \cdots \text{Co}_3$  y  $\text{Co}_1 \cdots \text{Co}_3$  son de 5.076, 3.286 y 4.995 Å respectivamente.

En la figura 3.52, se muestra la disposición de los anillos de tres, cuatro y seis miembros, observándose que el anillo de tres miembros comparte una arista con el anillo de cuatro y otra con el de seis miembros. Por otra parte, estos últimos también comparten una arista entre sí. Esto era predecible una vez estudiadas las distancias de enlace entre los centros metálicos de cada uno de los anillos anteriores, ya que muchas de ellas coinciden en distintos anillos entre los mismos átomos de cobalto.

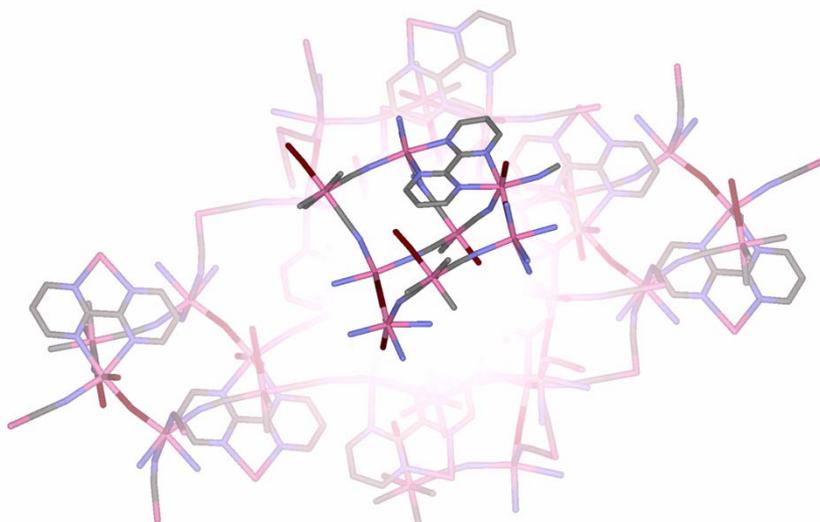


Figura 3.52. Disposición de los anillos de tres, cuatro y seis miembros dentro de la red cristalina.

Finalmente, en las figuras 3.53 y 3.54, se muestran distintas perspectivas de la estructura cristalina tridimensional vistas en las distintas direcciones de los ejes *a* y *c*.

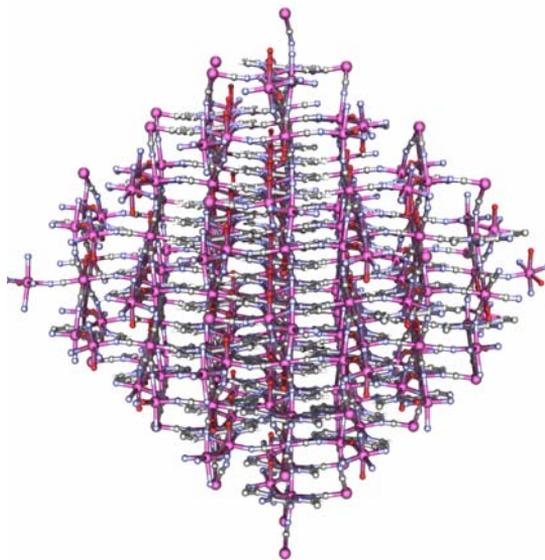


Figura 3.53. Perspectiva a lo largo del eje a.

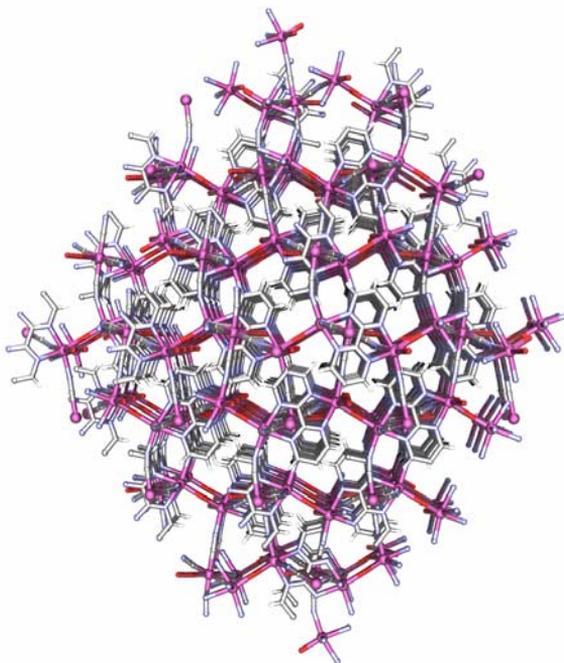


Figura 3.54. Perspectiva a lo largo del eje c.

### 3.3.11.2. Propiedades magnéticas del compuesto 23.

Las propiedades magnéticas del compuesto **23** en la forma de  $\chi_M T$  en función de la temperatura entre 300 y 2 K ( $\chi_M$  es la susceptibilidad magnética por unidad de  $\text{Co}^{\text{II}}_2\text{Co}^{\text{III}}$ ) se indican en la figura 3.55. A temperatura ambiente, el producto  $\chi_M T$  es  $4.2 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ , sensiblemente superior al esperado para dos iones magnéticamente aislados con  $S = 3/2$  y  $g = 2$  de  $3.75 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ , lo cual es debido a la contribución orbital de los iones  $\text{Co}^{\text{II}}$ . A medida que disminuye la temperatura, también lo hace el producto  $\chi_M T$ , primero, gradualmente y, después, más bruscamente hasta alcanzar un valor de  $0.24 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$  a 2 K. este comportamiento está de acuerdo con la presencia simultánea de interacciones antiferromagnéticas entre los iones  $\text{Co}^{\text{II}}$  a través de puentes oxo<sup>32</sup> y bispirimidina<sup>33</sup> y efectos de acoplamiento de espín-órbita. El hecho de que el producto  $\chi_M T$  no alcance valores próximos a cero, se debe a la presencia de una impureza mononuclear, responsable del aumento brusco de  $\chi_M$  en la zona de muy baja temperatura, que enmascara el máximo que se debería observar en la gráfica de  $\chi_M$  en función de la T. Los datos experimentales no se analizaron cuantitativamente, porque no existe ningún modelo teórico que describa este sistema 3D tan complejo.

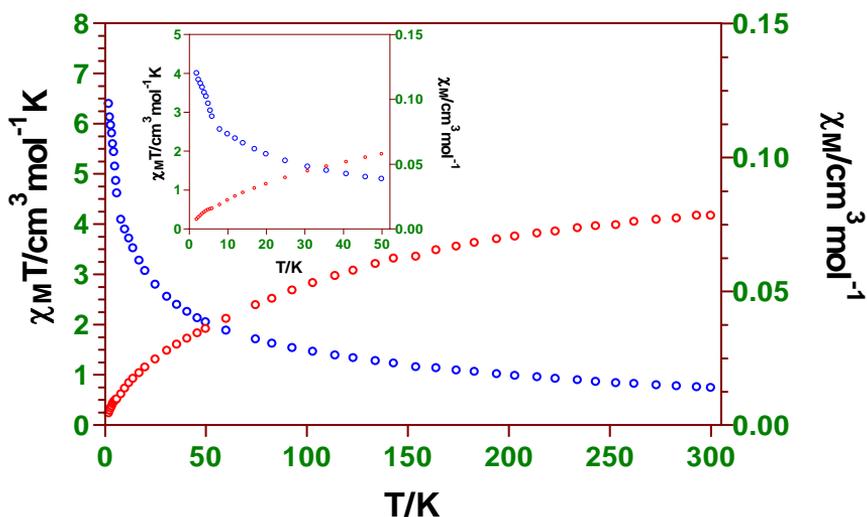


Figura 3.55. Dependencia del valor de  $\chi_M T$  vs T para el compuesto **23**.

### 3.4. BIBLIOGRAFÍA.

1.- R. Robson, B.F. Abraham, S.R. Batten, R.W. Gable, B.F. Hoskins, J. Liu, “*Supramolecular Architecture*”, Capítulo 19, pág. 258, T. Bein (Eds.), American Chemical Society: Washington DC, **1992**. R. Robson, “*Comprehensive Supramolecular Chemistry*”, Capítulo 22, pág. 733, D.D. MacNicol, F. Toda, R. Bishop (Eds.), Pergamon Press: Oxford, **1996**. M.J. Zaworotko, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3052. S. Kitagawa, M. Kondo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, 71, 1739. A.J. Blake, N.R. Champness, P. Hubberstey, W.S. Li, M.A. Withersby, M. Schröder, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 183, 117. S.R. Batten, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2001**, 5, 107.

2.- O.M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature* **1995**, 378, 703. O.M. Yaghi, H. Li, T.L. Groy, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 9096. O.M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 10401. O.M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.*

---

**1996**, 118, 295. H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keefe, O.M. Yaghi, *Nature* **1999**, 402, 276. M. Kondo, T. Okubo, A. Asami, S. Noro, T. Yoshimoto, S. Kitagawa, T. Ishii, H. Matsuzaka, K. Seki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 140. M. Fujita, Y.J. Kwon, S. Washizu, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1151. M. Kondo, T. Yoshimoti, K. Seki, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, *Angew.Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1725. S. Noro, S. Kitagawa, M. Kondo, K. Seki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2082. O. Kahn, "Magnetism: A Supramolecular Function", NATO ASI Series C484, Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, **1996**. E. Coronado, P. Delhaés, G. Gatteschi, J.S. Miller, "Molecular Magnetism: From the Molecular Assemblies to the Devices", pág. 43 y 179, NATO ASI Series E321; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, **1996**. E. Coronado, J.R. Galán-Mascaróss, C.J. Gómez-García, V. Laukhin, *Nature* **2000**, 408, 447.

3.- K.R. Dunbar, R.A. Heintz, *Prog. Inorg. Chem.* **1997**, 45, 283. M. Verdaguer, *Science* **1996**, 272, 698. W. Entley, G.S. Girolami, *Science* **1995**, 268, 397. S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahes, P. Veillet, M. Verdaguer, *Nature* **1995**, 378, 701. M. Verdaguer, A. Bleuzen, V. Marvaud, J. Vaissermann, M. Seuleiman, C. Desplanches, A. Sculler, C. Train, R. Garde, G. Gelly, C. Lomenech, I. Rosenman, P. Veillet, C. Cartier, F. Villain, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 190, 1023. W.P. Fehlhammer, M. Fritz, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1243. M. Ohba, K. Okawa, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 198, 313. A. Marvilliers, S. Parsons, E. Rivière, J.P. Audièrre, M. Kurmoo, T. Mallah, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1287 y las referencias incluidas en él. R.J. Parker, K.D. Lu, S.R. Batten, B. Moubaraki, K.S. Murray, L. Spiccia, J.D. Cashion, A.D. Rae, A. Willis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 3723 y las referencias incluidas en él. J. Čyernák, M. Orendáč, I. Potočňák, J. Chomič, A. Orendáčová, J. Skoršepa, A. Feher, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 224, 51 y las referencias incluidas en él. H.Z. Kou, B.C. Zhou, D.Z. Liao, R.J. Wang, Y. Li, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 25 y las referencias incluidas en él. R. Lescouzec, F. Lloret, M. Julve, J.

---

Vaisserman, M. Verdaguer, R. Llusar, S. Uriel, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2065 y las referencias incluidas en él. A. Figuerola, C. Diaz, M.S. El Fallah, J. Ribas, M. Maestro, J. Mahia, *Chem. Commun.* **2001**, 1204.

4.- D.J. Chesnut, D. Hagrman, P. Zapf, R.P. Hammond, R. Caduca, R.C. Haushalter, J. Zubieta, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190*, 757 y las referencias incluidas en él. J.Y. Lu, B.R. Cabrera, R.J. Wang, J. Li, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4608 y las referencias incluidas en él.

5.- D.J. Chesnut, A. Kusnetzow, R. Birge, J. Zubieta, *J. Chem. Soc. Dalton*, **2001**, 2581. D.J. Chesnut, A. Kusnetzow, R. Birge, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5484. D.J. Chesnut, A. Kusnetzow, J. Zubieta, *J. Chem. Soc. Dalton*, **1998**, 4081. D.J. Chesnut, J. Zubieta, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1998**, 1707.

6.- D.J. Chesnut, D. Plewak, J. Zubieta, *Dalton Trans.* **2001**, 2570.

7.- E. Colacio, A. Debdoubi, A. Romerosa, resultados sin publicar.

8.- H. Oshio, H. Onodera, O. Tamada, H. Mizutani, T. Hikichi, T. Ito, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2523.

9.- H. Oshio, O. Tamada, H. Onodera, T. Ito, T. Ikoma, S. Tero-Kubota, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5686.

10.- V. Niel, M.C. Muñoz, A.B. Gaspar, A. Gadet, G. Levchenko, J.A. Real, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2446. V. Niel, J.M. Martínez-Agudo, M.C. Muñoz, A.B. Gaspar, J.A. Real, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3838.

11.- E. Colacio, J.M. Domínguez-Vera, F. Lloret, J.M. Moreno-Sánchez, R. Kivekäs, A. Rodríguez, R. Sillampää, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4209. E.

---

Colacio, A. Debdoui, R. Kivekäs, A. Rodríguez, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2860.

12.- J.H. Yu, J.Q. Xu, Q.X. Yang, L.Y. Pan, T.G. Wang, C.H. Lü, T.H. Ma, *J. Mol. Struct.* **2003**, 658, 1.

13.- T. Iwamoto, T. Nakano, M. Morita, T. Miyoshi, T. Miyamoto, Y. Sasaki, *Inorg. Chim. Acta*, **1968**, 2, 313.

14.- M. Hashimoto, T. Iwamoto, *Acta Cryst.* **1994**, C50, 496.

15.- L.R. Falvello, R. Garde, G. Tomás, *J. Clust. Science* **2000**, 11, 125.

16.- P.E. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl, *J. Appl. Crystallogr.* **1985**, 18, 367.

17.- Topas-R, Bruker AXS: "General profile and structure analysis software for powder diffraction data".

18.- R.W. Cheary, A.A. Coelho, *J. Appl. Crystallogr.* **1992**, 25, 109.

19.- G.M. Sheldrick, "SADABS Program for Empirical Absorption Correction", University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1996**.

20.- A. March, *Z. Kristallogr.* **1932**, 81, 285. W.A. Dollase, *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, 19, 267.

21.- J. Cernak, K.A. Abboud, *Acta Crystallogr. Sect. C*, **2000**, 56, 783.

22.- I. Muga, J.M. Gutiérrez-Zorrilla, P. Victoria, L. Román, P. Lezama, J.I. Beitia, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 43, 1886. Z. Smekal, Z. Travnicek, J. Mrozinski, J. Marek, *J. Inorg. Chem. Commun.* **2003**, 6, 1395.

- 
- 23.- J.W. Raebiger, J.L. Manson, R.D. Sommer, U. Geiser, A.L. Rheingold, J.S. Miller, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2578.
- 24.- P.M. van der Werff, S.R. Batten, P. Jensen, B. Moubaraki, K.S. Murray, E.H.-K. *Polyhedron*, **2001**, *20*, 1129.
- 25.- B.N. Figgis, J. Lewis, F.E. Maabs, G.A. Webb, *J. Chem. Soc. A*, **1996**, 1411.
- 26.- H. Sakiyama, "MagSaki", Sakiyama Laboratory, **2000**. H. Sakiyama, *J. Chem. Software*, **2001**, *7*, 4, 171.
- 27.- E. Colacio, F. Lloret, I.B. Maimoun, R. Kivekäs, R. Sillapää, J. Suárez-Varela, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2720.
- 28.- J. Telser, R.S. Drago, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4765.
- 29.- C.P. Berlinguette, J.R. Galán-Mascarós, K.R. Dunbar, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3416.
- 30.- C.P. Berlinguette, J.A. Smith, J.R. Galán-Mascarós, K.R. Dunbar, *C.R. Chimie*, **2002**, 665.
- 31.- K.V. Langenberg, D.C.R. Hockless, B. Moubaraki, K.S. Murray, *Synthetic Metal*, **2001**, *122*, 573. A.V. Palii, S.M. Ostrovsky, S.I. Klokishner, B. S. Tsukerblat, C.P. Berlinguette, K.R. Dunbar, J.R. Galán-Mascarós, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16860. C.P. Berlinguette, A. Dragulescu-Andrasi, A. Sieber, J.R. Galán-Mascarós, H.U. Güdel, C. Achim, K.R. Dunbar, , *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6222. C.P. Berlinguette, A. Dragulescu-Andrasi, A. Sieber, H.U. Güdel, C. Achim, K.R. Dunbar, , *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6766.

---

**32.-** P. Jaitner, J. Veciana, C. Sporer, H. Kopacka, K. Wurst, D. Ruiz-Molina, *Organometallics*, **2001**, *20*, 568.

**33.-** G. De Munno, M. Julve, F. Lloret, J. Faus, A. Caneschi, *J. Am. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 1175.

## **4. COMPLEJOS CON LIGANDOS TETRAZOLATO PUENTE.**

El diseño y preparación de polímeros de coordinación multidimensionales ha sido un objetivo muy perseguido dentro de la investigación en los últimos años debido a su gran variedad estructural y sus importantes aplicaciones dentro de campos tan importantes como la conductividad eléctrica, magnetismo molecular, absorción molecular, catálisis, etc. Por lo tanto, existe un gran interés en la búsqueda de nuevos ligandos puente que puedan producir este tipo de materiales magnéticos con interesantes estructuras y propiedades. Los tetrazoles sustituidos han demostrado ser muy buenos ligandos para la formación de polímeros de coordinación multidimensionales, que presentan interesantes propiedades ópticas y una gran diversidad estructural debido a su gran variedad de modos de coordinación (figura 17, capítulo 1).

## 4.1. SÍNTESIS DE LIGANDOS.

### 4.1.1. Síntesis del ligando 2-cyano-pirimidina.

La síntesis de la 2-cyano-pirimidina se llevó a cabo mediante un método previamente descrito en bibliografía.<sup>1</sup>

Se tubo una disolución de 17,6 g. de 2-cloropirimidina y 20 g. de trimetilamina en 120 ml. De benceno seco urante 5 días. El cloruro de 2-pirimidiltrimetilamonio (26 g.) se filtra y se seca a vacío. A la mezcla de 24.5 g. de cianuro potásico y acetamida caliente (80°) se le añadió poco a poco 21 g de la sal cuaternaria. Después de calentar para eliminar gases se enfrió y se disolvió en 156 ml de agua y el residuo se filtró a vacío (6.8 g).

### 4.1.2. Síntesis de la sal sódica del ligando Napmzt · H<sub>2</sub>O (24) (Hpmzt = 5-(pirimidil)tetrazol) (24).

Aunque los tetrazolatos se pueden preparar a partir de la reacción de Demko-Sharpless, utilizando NaN<sub>3</sub> y ZnCl<sub>2</sub> como catalizador;<sup>2</sup> la reacción de 2-cianopirimidina con NaN<sub>3</sub> en MeOH a temperatura ambiente conduce directamente a la sal sódica del ligando 5-(pirimidil)-tetrazol. Básicamente, el esquema para la formación de este ligando es el que se muestra en la figura 4.1.

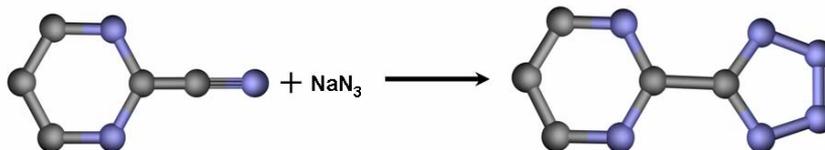


Figura 4.1. Esquema de formación de la sal sódica del ligando.

La insolubilidad de la sal sódica del ligando, como consecuencia de la vasta red de enlaces de hidrógeno, interacciones  $\pi$ - $\pi$  e interacciones N-Na que presenta, es, probablemente la razón principal por la que la reacción se desplaza hacia la formación de Napmzt.

Básicamente, el esquema para la formación de este ligando es el que se muestra en la figura 4.1.

Se pusieron en un vaso de precipitado 5 gramos de 2-cianopirimidina y se disolvió en 25 ml de metanol absoluto. Con agitación continua se le fue añadiendo poco a poco una suspensión de 3.1 gramos de acida sódica en 10 ml de metanol. Quedó una disolución incolora que se dejó reposar a temperatura ambiente. Tras un día cayeron cristales incoloros con forma de puntas de flecha que corresponden con el ligando deseado. Anal. Calc. para  $C_5H_5N_6NaO$ : C, 31.92; H, 2.68; N, 44.67. Experimental: C, 32.27; H, 2.54; N, 44.12.

## 4.2. SÍNTESIS DE COMPLEJOS.

### 4.2.1. Síntesis de $[Cd(pmzt)_2]$ (25).

Se homogeneizó una mezcla de  $CdCl_2$  (0.1 g), ligando Napmzt (0.08 g) en estado sólido y posteriormente se añadió junto con agua (10 ml) en un vaso de teflón, se cerró y se introdujo en una célula de digestión Parr. Se tuvo durante 12 horas a una temperatura de 190 °C bajo presión autógena. Posteriormente, se llevó cabo un enfriamiento de 2 horas hasta que alcanzó la temperatura ambiente y se obtuvieron cristales incoloros de **25**. El rendimiento fue del 70% basado en el ligando pmzt. Anal. Calc. para  $C_{10}H_6N_{12}Cd$ : C, 29.54; H, 1.49; N, 41.33. Experimental: C, 30.05; H, 1.41; N, 41.29.

#### 4.2.2. Síntesis de [Co(pmzt)<sub>2</sub>] (26).

Se agitó una mezcla de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  anhidro (0.233 g), ligando Napmzt (0.144 g) en estado sólido hasta homogeneizarla y posteriormente se añadió junto con agua (10 ml) en un vaso de teflón, se cerró y se introdujo en una bomba de digestión Parr. Se tuvo durante doce horas a una temperatura de 190 °C bajo presión autógena. Posteriormente, se llevó cabo un enfriamiento de dos horas hasta que alcanzó la temperatura ambiente y se obtuvieron cristales amarillos con forma de cubos. El rendimiento fue del 64% basado en el ligando pmzt. Anal. Calc. para  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_{12}\text{Co}$ : C, 34.01; H, 1.71; N, 47.59. Experimental: C, 33.94; H, 1.59; N, 47.46.

#### 4.2.3. Síntesis de [Fe(pmzt)<sub>2</sub>] (27).

Se introdujo una mezcla de  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0.042 g, 0.2 mmol), ligando Napmzt (0.054 g) y agua (10 ml) previamente homogeneizada en estado sólido en un vaso de teflón, se cerró y se introdujo en una célula de digestión Parr. Se tuvo durante 12 horas a una temperatura de 190 °C bajo presión autógena. Posteriormente, se llevó cabo un enfriamiento de dos horas hasta que alcanzó la temperatura ambiente y se obtuvieron cristales prismáticos rojos de **27**. El rendimiento fue del 83% basado en el ligando pmzt. Anal. Calc. para  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_{12}\text{Fe}$ : C, 34.31; H, 1.73; N, 48.01. Experimental: C, 34.23; H, 1.56; N, 46.83.

#### 4.2.4. Síntesis de [Ni(pmzt)<sub>2</sub>] (28)

Se introdujo una mezcla de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.146 g, 0.61 mmol), ligando Napmzt (0.09 g) y agua (10 ml) previamente homogeneizada en

estado sólido en un vaso de teflón, se cerró y se introdujo en una célula de digestión Parr. Se tuvo durante doce horas a una temperatura de 190 °C bajo presión autógena. Posteriormente, se llevó cabo un enfriamiento de 2 horas hasta que alcanzó la temperatura ambiente y se obtuvieron cristales muy pequeños de color rosa de **28**. El rendimiento fue del 50% basado en el ligando pmzt. Anal. Calc. para  $C_{10}H_6N_{12}Ni$ : C, 34.03; H, 1.71; N, 47.62. Experimental: C, 33.64; H, 1.43; N, 46.98.

#### 4.2.5. Síntesis de $[Ni(pmzt)(en)_2](Cl)$ (**29**).

Se añadió una disolución de  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  (0.152 g, 0.64 mmol) sobre una disolución del ligando Napmzt (0.11 g) utilizando ambas como disolvente  $H_2O$ . Conforme se añadía lentamente la disolución de cloruro de níquel, fue formándose un precipitado violeta, que fue disolviéndose hasta que al final quedó un precipitado de color rosa. Entonces, se añadieron 0.39 ml de etilendiamina disolviéndose todo para dar una disolución de color violeta. Tras dos días de reposo a temperatura ambiente cayeron cristales de color violeta correspondiente al compuesto **29**. El rendimiento fue del 40% basado en el ligando pmzt. Anal. Calc. para  $C_9H_{23}N_{10}ClO_2Ni$ : C, 27.19; H, 5.83; N, 35.24. Experimental: C, 26.85; H, 5.62; N, 34.85.

#### 4.2.6. Síntesis del complejo $[Cd(\mu-N,N'-C_5H_3N_6)(\mu-Cl)_{0.5}(\mu-N_3)_{0.5}(H_2O)]_n$ (**30**).

Se añadió una disolución de  $CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$  (0.16 g, 0.7 mmol) sobre una disolución del ligando Napmzt (0.1 g) que contenía  $NaN_3$  (0.04 g) utilizando en ambas como disolvente  $H_2O$ . Conforme se añadía lentamente la disolución de cloruro de cadmio, fue formándose un precipitado blanco. Tras diez minutos de agitación, se filtró un precipitado blanco correspondiente al compuesto **30**. El rendimiento fue del 70%

basado en el ligando pmzt. Anal. Calc. para  $C_{10}H_{10}N_{15}ClO_2Cd_2$ : C, 18.99; H, 1.59; N, 33.21. Experimental: C, 18.23; H, 1.36; N, 32.87.

#### 4.2.7. Síntesis de $[Zn(pmzt)_2](H_2O)_2$ (31).

Se homogeneizó una mezcla de  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (0.19 g), ligando Napmzt (0.1 g) en estado sólido y, posteriormente, se añadió junto con agua (10 ml) en un vaso de teflón, se cerró y se introdujo en una célula de digestión Parr. Se tuvo durante nueve horas a una temperatura de 190 °C bajo presión autógena. Posteriormente, se llevó cabo un enfriamiento de dos horas hasta que alcanzó la temperatura ambiente y se obtuvieron cristales incoloros de **31**. El rendimiento fue del 30% basado en el ligando pmzt. Anal. Calc. para  $C_{10}H_{10}N_{12}O_2Zn$ : C, 30.36; H, 2.55; N, 42.48. Experimental: C, 30.14; H, 2.35; N, 42.07.

#### 4.2.8. Síntesis de $[Mn(pzt)_2](H_2O)_2$ (32).

Se agitó una mezcla de  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  (0.233 g, 0.93 mmol), ligando Naptz (0.144 g) en estado sólido hasta homogeneizarla y posteriormente se añadió junto con agua (10 ml) en un vaso de teflón, se cerró y se introdujo en una célula de digestión Parr. Se tuvo durante doce horas a una temperatura de 190 °C bajo presión autógena. Posteriormente, se llevó cabo un enfriamiento de dos horas hasta que alcanzó la temperatura ambiente y se obtuvieron cristales amarillos de **32** con forma de cubos. El rendimiento fue del 59% basado en el ligando ptz. Anal. Calc. para  $C_{12}H_{12}N_{10}O_2Mn$ : C, 37.61; H, 3.16; N, 36.55. Experimental: C, 37.49; H, 3.04; N, 36.12.

#### 4.2.9. Síntesis de $[Fe(pmtz)_2](H_2O)_2$ (33).

Se agitó una mezcla de  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0.233 g), ligando Napmtz (0.144 g, ) en estado sólido hasta homogeneizarla y, posteriormente, se añadió junto con agua (10 ml) en un vaso de teflón, se cerró y se introdujo en una célula de digestión Parr. Se tuvo durante doce horas a una temperatura de 190 °C bajo presión autógena. Posteriormente, se llevó cabo un enfriamiento de dos horas hasta que alcanzó la temperatura ambiente y se obtuvieron cristales amarillos de **33** con forma de cubos. El rendimiento fue del 36% basado en el ligando pmtz. Anal. Calc. para  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_{10}\text{O}_2\text{Fe}$ : C, 37.52; H, 3.15; N, 36.46. Experimental: C, 37.26; H, 2.91; N, 35.76.

### **4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.**

#### **4.3.1. Sal sódica del ligando Napmtz (24).**

Se diseñó y preparó por primera vez el ligando pmtz debido a su gran variedad potencial de modos de coordinación que puede presentar.

No sólo puede actuar como ligando quelato ( $\text{N}_1$ ,  $\text{N}_7$ ), tal y como hace el 2,2'-bipiridilo, sino que puede hacer de ligando puente ( $\text{N}_1$ ,  $\text{N}_7$ ,  $\text{N}_4$ ,  $\text{N}_{14}$ ) actuando al igual que la 2,2'-bispirimidina o bien coordinándose a centros metálicos a través de los átomos de nitrógeno  $\text{N}_1$  y  $\text{N}_2$  ó  $\text{N}_2$  y  $\text{N}_3$ . Además, tiene la peculiaridad de que podría actuar como ligando espaciador, si se coordina través de los nitrógenos,  $\text{N}_1$ ,  $\text{N}_3$  y  $\text{N}_7$ . Por lo tanto, en principio es un ligando perfectamente válido para tratar de obtener compuestos poliméricos magnéticos, tanto en reacciones de tipo convencional como hidrotermal.

##### **4.3.1.1. Estructura cristalina del compuesto 24.**

La estructura fue resuelta por difracción de rayos X en monocristal. La unidad asimétrica (figura 4.3) consiste en el ligando tetrazolato que queremos obtener unido a un átomo de sodio el cual tiene una molécula de agua coordinada.

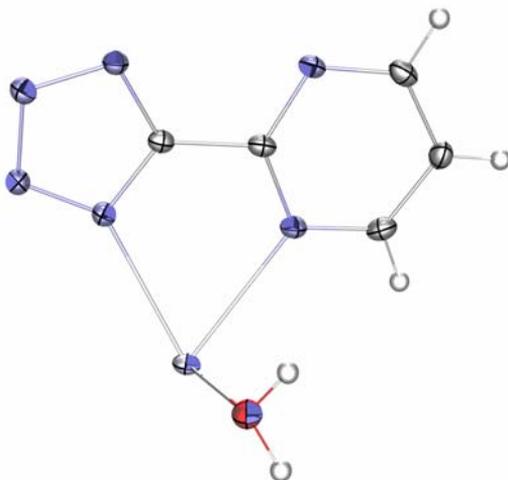


Figura 4.3. Unidad asimétrica del ligando  $[\text{Na}(\text{C}_5\text{N}_6\text{H}_3)(\text{H}_2\text{O})]_n$ .

En la figura 4.4 se muestran las distancias de enlace en cada uno de los enlaces que conforman el ligando. Los ángulos de enlace que involucran los átomos del anillo de 6 miembros tienen valores comprendidos entre  $115.49^\circ$  y  $126.51^\circ$ , mientras que los ángulos de los átomos pertenecientes a los anillos de 5 miembros tienen ángulos que están en el rango  $104.34$ - $112.47^\circ$ . Tanto los ángulos del anillo de 6 como el de 5 miembros son bastante próximos a los ángulos de un hexágono y pentágono regular, es decir,  $120^\circ$  y  $108^\circ$  respectivamente.

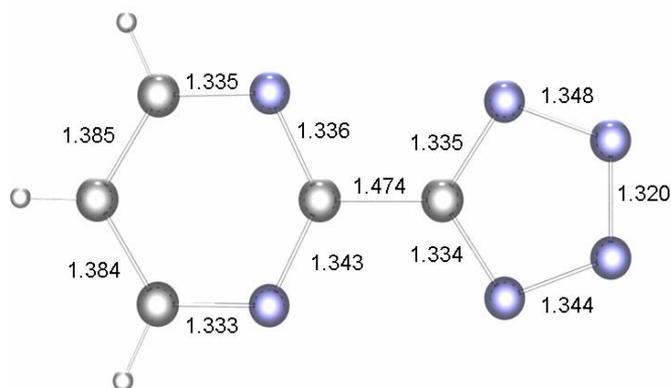


Figura 4.4. Distancias de enlace en el ligando "pmzt".

Este ligando cristaliza en el grupo P 21/c del sistema monoclinico. En la figura 4.5 se puede observar una cadena en la que cada sodio tiene una esfera de coordinación de pirámide de base cuadrada. Los átomos de sodio tienen en posiciones basales dos ligandos "pmzt" coordinados, mientras que en la posición apical tienen una molécula de agua. Cada ligando "pmzt" hace de puente entre dos átomos de sodio con una distancia  $\text{Na}\cdots\text{Na}$  de 6.252 Å.

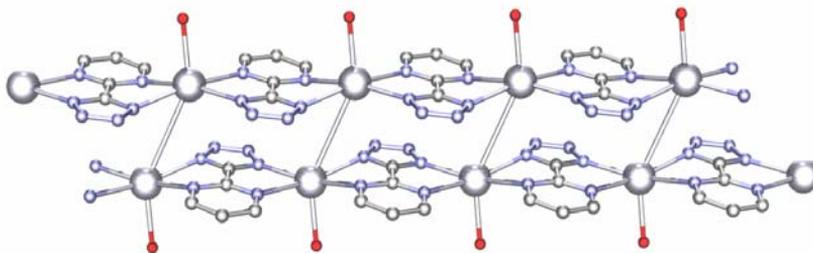


Figura 4.5. Estructura monodimensional del compuesto **24**.

Esta cadena se encuentran enfrentada a otra similar formando ambas una doble cadena que se mantienen "unidas" gracias a que existen interacciones  $\pi$ - $\pi$  (figura 4.6) muy fuertes entre los anillos de 5 y 6 miembros (3.154 Å). En este caso, la distancia  $\text{Na}\cdots\text{Na}$  más cercana entre dos cadenas antepuestas es de 3.943 Å.

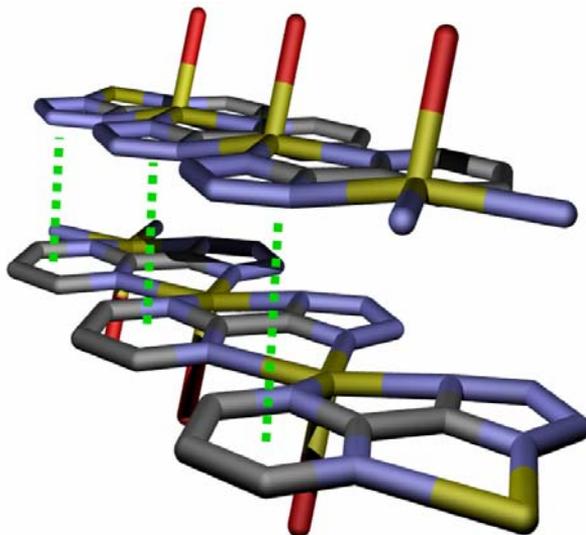


Figura 4.6. Interacciones de "stacking" entre los anillos aromáticos hexagonales y pentagonales en el compuesto  $[\text{Na}(\text{C}_5\text{N}_6\text{H}_3)(\text{H}_2\text{O})]_n$ .

Además de estas interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre los anillos de 5 y 6 miembros, existen enlaces de hidrógeno que hacen que la disposición de las cadenas sea la mostrada en la figura 4.7. En ella se puede observar la forma en que los nitrógenos N2 y N3 forman enlaces de hidrógeno con los oxígenos apicales de otra cadena vecina, con unas distancias de enlace  $\text{N}_2\text{-O}$  y  $\text{N}_3\text{-O}$  de 2.998 y 3.002 Å.

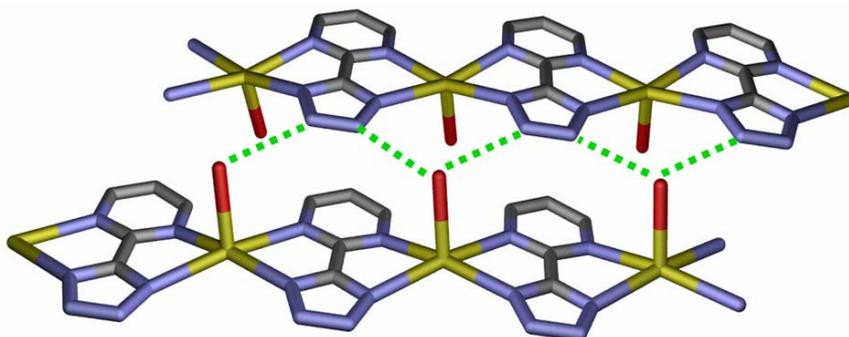


Figura 4.7. Distancias de enlace de hidrógeno  $\text{N}_2\text{-O}$  y  $\text{N}_3\text{-O}$ .

En la figura 4.8. se muestra la red tridimensional del compuesto **24** vista en perspectiva a lo largo del eje “a”, que es la dirección en la que se extienden las cadenas. En ella se observa la colocación de las cadenas para dar lugar de forma simultánea a los dos tipos de interacción que se comentaron con anterioridad.

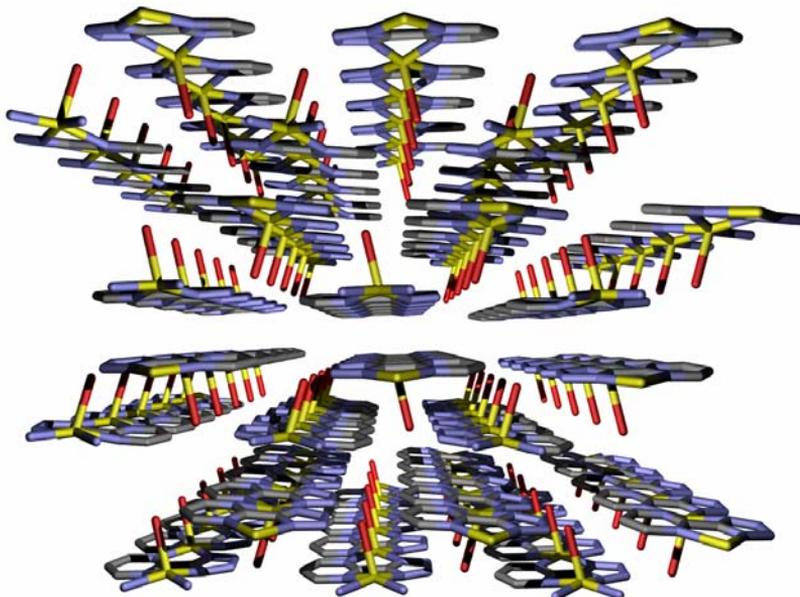


Figura 4.8. Red cristalina del compuesto  $[\text{Na}(\text{C}_5\text{N}_6\text{H}_3)(\text{H}_2\text{O})]_n$  vista a lo largo del eje “a”.

$[\text{Na}(\text{C}_5\text{N}_6\text{H}_3)(\text{H}_2\text{O})]_n$	
Formula	$\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_6\text{NaO}$
FW (g mol <sup>-1</sup> )	188.14
Crystal System	monoclínico
Space Group	$P2_1/c$
a (Å)	6.2520(8)
b (Å)	9.6115(12)
c (Å)	12.8642(16)
$\beta$ (°)	103.816(2)
V (Å <sup>3</sup> )	750.66(16)
Z	3
Temperature (K)	100(2) K
$\lambda$ (Å)	0.71073
$\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )	1.249
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.131
GoF	1.234
R1a [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0546
wR2b [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.1331

Tabla 4.1. Tabla cristalográfica del compuesto **24**.

### 4.3.2. Complejo $[\text{Cd}(\text{pmzt})_2]$ (25).

En principio vamos a utilizar este ligando sintetizado para tratar de obtener complejos poliméricos con cadmio, de forma similar a los obtenidos previamente por otros autores que han utilizado ligandos tetrazolatos diferentes. Aprovecharemos los diferentes modos de coordinación del átomo metálico de cadmio para tratar de obtener distintos tipos de compuestos.

#### 4.3.2.1. Estructura cristalina del compuesto 25.

La estructura de este compuesto consiste en un polímero bidimensional en el que el cadmio tiene coordinación 8 (figura 4.9). Cada átomo de cadmio se une a 4 ligandos desprotonados "pmzt" a través de los nitrógenos  $\text{N}_1$  y  $\text{N}_7$ . A su vez, cada uno de estos ligandos "pmzt" también emplea los nitrógenos  $\text{N}_4$  y  $\text{N}_{11}$  para coordinarse a otro ión  $\text{Cd}(\text{II})$ .

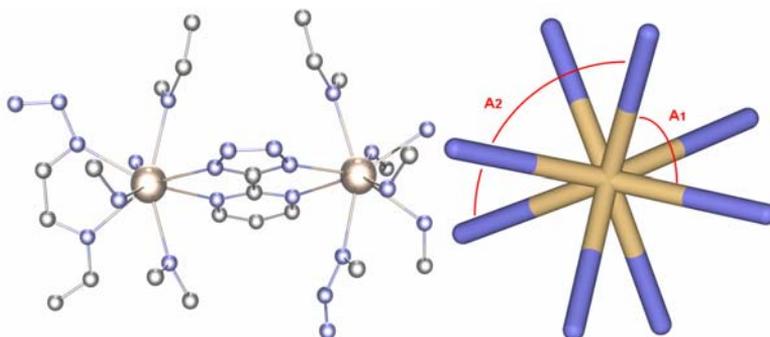


Figura 4.9. Unidad asimétrica del compuesto  $[\text{Cd}(\text{pmzt})_2]$ .

Los átomos de cadmio tienen unos entornos de coordinación con índice 8,  $\text{CdN}_8$ , en los que las distancias  $\text{Cd-N}_{\text{ligando}}$  se encuentran en los rangos 2.446(3)-2.538(3) Å y 2.445(3)-2.538(3) Å, respectivamente para el Cd(1) y el Cd(2). Por otra parte, los ángulos,  $A_1$  y  $A_2$ , mostrados en la

figura 4.9 están comprendidos entre  $68.52(9)$ - $84.17(9)^\circ$  y  $112.69(9)$ - $149.98(9)^\circ$ , respectivamente para el átomo de Cd(1), y  $68.58(9)$ - $84.22(9)^\circ$  y  $112.67(9)$ - $149.95(9)^\circ$  para el Cd(2).

Se forman unos anillos de cuatro miembros generando una cápsula parecida a la de los compuestos tipo calix[4]arenos tal y como se puede observar en la figura 4.10, gracias a la disposición de los ligandos que unen los átomos de cadmio.

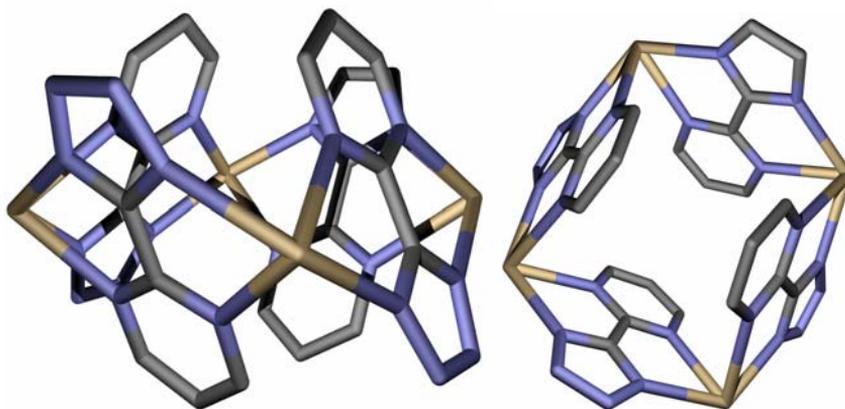


Figura 4.10. Anillos a lo largo del polímero bidimensional en el compuesto **25**.

En estos anillos de cuatro miembros, la distancia Cd(II)-Cd(II) a través del ligando "pmzt" tiene un valor de  $6.403 \text{ \AA}$ , mientras que la distancia larga Cd(II)-Cd(II) correspondiente a la diagonal del cuadrado es de  $9.056 \text{ \AA}$ .

De esta forma se podría decir que se genera una capa en la que se observan estos anillos de cuatro miembros tal y como se puede ver en la figura 4.11.

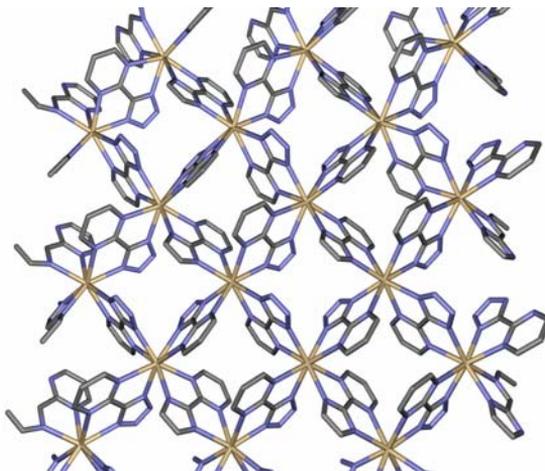
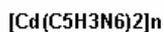


Figura 4.11. Polímero bidimensional correspondiente al compuesto **25**.



<b>Formula</b>	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> N <sub>12</sub> Cd
<b>FW (g mol<sup>-1</sup>)</b>	406.4
<b>Crystal System</b>	ortorrómbico
<b>Space Group</b>	
<b>a (Å)</b>	9.0559(7)
<b>b (Å)</b>	9.0560(7)
<b>c (Å)</b>	15.7800(13)
<b>β (°)</b>	90.00
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	1294.11(15)
<b>Z</b>	6
<b>Temperature (K)</b>	100(2) K
<b>λ (Å)</b>	0.71073
<b>ρ (g cm<sup>-3</sup>)</b>	2.129
<b>μ (mm<sup>-1</sup>)</b>	2.499
<b>GoF</b>	1.098
<b>R1a [I &gt; 2σ(I)]</b>	0.0304
<b>wR2b [I &gt; 2σ(I)]</b>	0.0806

Tabla 4.2. Tabla cristalográfica del compuesto **25**.

#### 4.3.2.2. Propiedades luminiscentes del compuesto **25**.

Debido a la aromaticidad del ligando tetrazolato (pmzt<sup>-</sup>) se llevaron a cabo medidas de luminiscencia en sólido a temperatura ambiente sobre este compuesto polimérico.

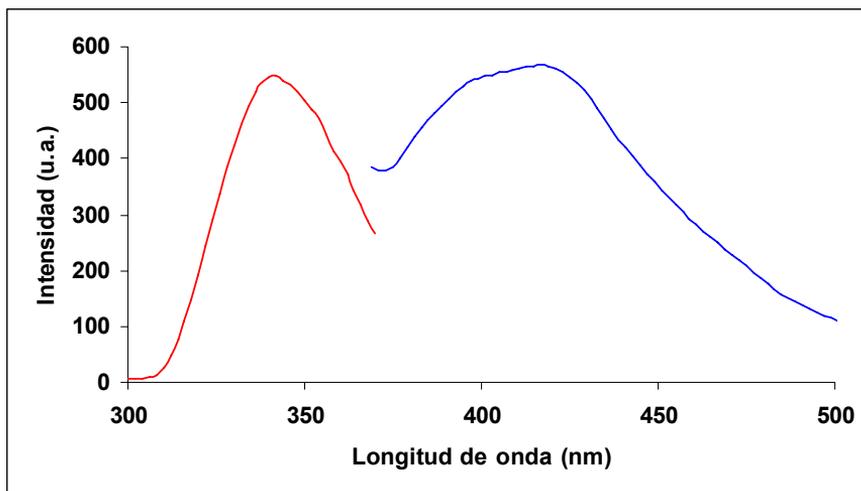


Figura 4.11b. Espectro de luminiscencia del compuesto **25**.

Tal y como se observa en la figura 4.1.b, el compuesto presenta luminiscencia con una longitud de onda de emisión máxima a 416 nm (espectro azul) al ser excitado a 340 nm (espectro rojo).

#### 4.3.3. Complejos [Co(pmzt)<sub>2</sub>] (**26**), [Fe(pmzt)<sub>2</sub>] (**27**) y [Ni(pmzt)<sub>2</sub>] (**28**).

La estructura cristalina de los compuestos [Co(pmzt)<sub>2</sub>] (**26**) y [Fe(pmzt)<sub>2</sub>] (**27**) fue resuelta por difracción de rayos X sobre monocristal, mientras que la estructura cristalina del compuesto [Ni(pmzt)<sub>2</sub>] (**28**) se determinó mediante difracción de rayos X en polvo.

##### 4.3.3.1. Estructuras cristalinas de los compuestos **26** y **27**.

La unidad asimétrica de los compuestos **26** y **27** es la que se muestra en la figura 4.12.

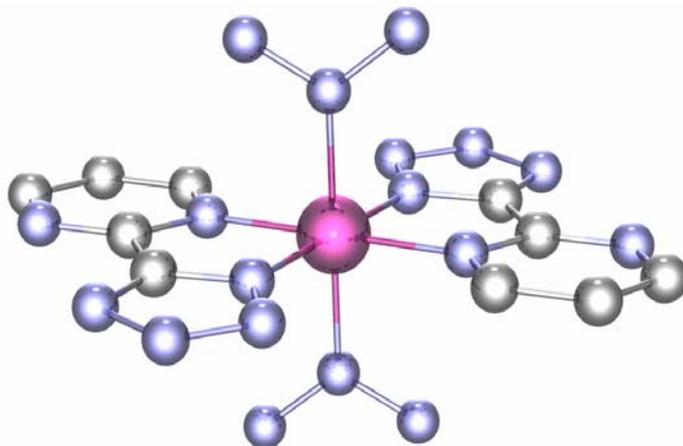


Figura 4.12. Unidad asimétrica de los compuestos  $[M(\text{pmzt})_2]$  (donde  $M = \text{Co}^{\text{II}}$  (**26**) o  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (**27**)).

Su estructura consiste en capas neutras paralelas construidas a partir de iones  $M^{\text{II}}$  (donde  $M^{\text{II}} = \text{Co}^{\text{II}}$  (**26**),  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (**27**)) y ligandos puente  $\text{pmzt}^-$  en proporción estequiométrica 1:2. En la estructura, cada ión  $M^{\text{II}}$  está localizado en un centro de inversión y muestran una geometría octaédrica distorsionada ( $\text{MN}_6$ ) donde los 6 átomos de nitrógeno pertenecen a cuatro ligandos tridentados desprotonados (figura 4.13).

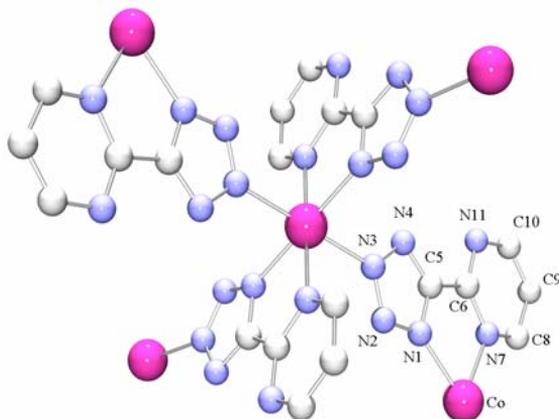


Figura 4.13. Modo de coordinación del ligando tridentado a los centros metálicos.

Cuatro posiciones en el plano están ocupadas por dos ligandos  $\text{pmzt}^-$ , los cuales adoptan una disposición trans. Cada uno de estos

ligandos está coordinado al ión  $M^{II}$  a través de uno de los nitrógenos pirimidínicos ( $N_7$ ) y el nitrógeno tetrazólico en posición cis ( $N_1$ ), dando lugar a un anillo de cinco miembros. Dos átomos de nitrógeno tetrazólicos ( $N_3$ ) pertenecen a dos unidades vecinas  $[M(\text{pmzt})_2]$  completando la geometría octaédrica ligeramente achatada, con los ejes cortos definidos por los dos nitrógenos tetrazólicos  $N_1$ . Esta es la primera vez que se observa este modo de coordinación tridentado de  $N_1$ ,  $N_3$  y  $N_7$  en complejos con tetrazolatos-5-sustituídos puente (ver figura 4.13).

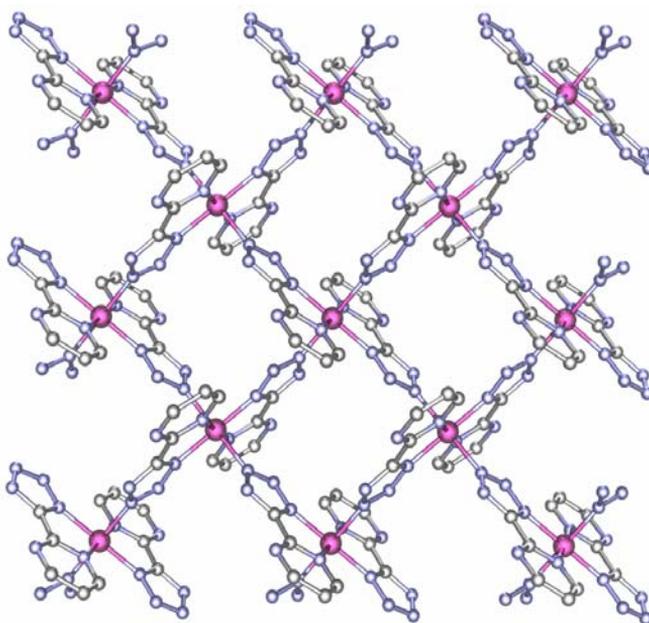


Figura 4.14. Capa polimérica correspondientes a los compuestos **26** y **27**.

Las distancias de enlace  $M^{II}-N$  están en el rango 2.0902(15)-2.1493(15) Å (**26**) y 1.9574(11)-1.9945(11) Å (**27**), mientras que los ángulos  $N_{cis}-M^{II}-N$  tienen un valor de 77.70(6)-102.30(6)° (**26**) y 80.82(5)-99.18(5)° (**27**). La distorsión del poliedro de coordinación del  $M^{II}$  se debe principalmente al pequeño “ángulo de mordedura” del ligando  $\text{pmzt}^-$ . Cada ligando puente tridentado ( $\text{pmzt}^-$ ) está unidos a dos iones metálicos y cada ión metálico está ligado a otros cuatro iones metálicos (figura 4.14) a través de cuatro ligandos  $\text{pmzt}^-$ , generando de esta forma capas,

con forma de rejilla de cuadrados, paralelas al plano *ab* (figura 4.15). Las separaciones  $M \cdots M$  intra-capas a través de los anillos tetrazolatos tienen un valor de 6.2274(3) Å (**26**) y 5.9469(3) Å (**27**), mientras que las distancias  $M \cdots M$  a través de las diagonales son de 8.2299(6) y 9.3483(7) Å para **26**, y 8.0193(5) y 8.7837(5) Å para **27**.

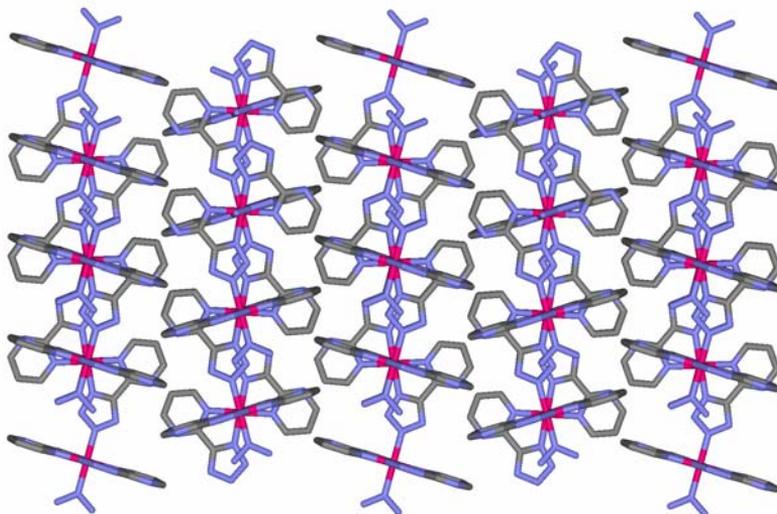


Figura 4.15. Red cristalina de los compuestos **3** y **4** vista en la dirección de la bisectriz de los ejes "a" y "b".

El plano formado por la capa forma un ángulo diedro de 71.79(2)° para **26** y 72.13(2)° para **27** con el plano del ligando  $\text{pmzt}^-$  coplanar. Los ejes  $\text{N}_3\text{-M}^{\text{II}}\text{-N}_3$  en dos puentes adyacentes  $\text{M}^{\text{II}}\text{-pmzt}^-$  no son colineales pero forman ángulos de 84.03° (**26**) y 87.37° (**27**).

	[Co(C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> N <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	[Fe(C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> N <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>
<b>Formula</b>	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> N <sub>12</sub> Co	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> N <sub>12</sub> Co
<b>FW (g mol<sup>-1</sup>)</b>	353.20	350.12
<b>Crystal System</b>	ortorrómbico	ortorrómbico
<b>Space Group</b>	Pbca	Pbca
<b>a (Å)</b>	8.2299(6)	8.0193(5)
<b>b (Å)</b>	9.3483(7)	8.7837(5)
<b>c (Å)</b>	17.8999(14)	18.0385(11)
<b>β (°)</b>	90.00	90.00
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	1377.14(18)	1270.62
<b>Z</b>	4	4
<b>Temperature (K)</b>	293(2) K	100(2) K
<b>λ (Å)</b>	0.71073	0.71073
<b>ρ (g cm<sup>-3</sup>)</b>	1.704	1.830
<b>μ (mm<sup>-1</sup>)</b>	1.268	1.210
<b>GoF</b>	1.051	1.092
<b>R1a [I &gt; 2σ(I)]</b>	0.0326	0.0279
<b>wR2b [I &gt; 2σ(I)]</b>	0.0752	0.0790

Tabla 4.3. Tabla cristalográfica de los compuestos **26** y **27**.

#### 4.3.3.2. Estructura cristalina del compuesto **28**.

Indexando los datos obtenidos con la ayuda de TREOR90<sup>3</sup> se obtuvo la siguiente celdilla ortorrómbica,  $a = 17.95$ ,  $b = 9.14$ ,  $c = 8.25$  Å,  $V = 1354.5$  Å<sup>3</sup>,  $M(18)^4 = 12$ ,  $F(18)^5 = 18(0.18, 59)$ . Las ausencias sistemáticas y el isomorfismo estricto con las especies análogas de cobalto (**26**) y hierro (**27**) llevaron a pensar que el grupo espacial más probable sería el grupo *Pbca*. Posteriormente se confirmó tras exitosas soluciones y refinamientos. La solución final fue representada empleando la técnica annealing<sup>6</sup> simulada complementada con TOPAS-R. El ligando C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N<sub>6</sub> fue tratado como un cuerpo rígido asignando las distancias y ángulos de enlace encontrados en la determinación estructural del monocristal en la especie isoestructural [Co(C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N<sub>6</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (**26**). Los refinamientos finales fueron llevados a cabo por el método Rietveld utilizando TOPAS-R, manteniendo la descripción del cuerpo rígido. Las formas de los picos fueron descritas por aproximaciones a los parámetros fundamentales<sup>7</sup>. El fondo experimental fue descrito con una función

polinomial. Los errores sistemáticos fueron modelados con cambios angulares en el desplazamiento de la muestra y ensanchando la forma del pico anisotrópico. A los átomos metálicos se les aplicó un refinado y un parámetro de desplazamiento isotrópico ( $B_M$ ), mientras que a los átomos más ligeros se les asignó un valor común  $B = B_M + 2.0 \text{ \AA}^2$ . Los factores de “escaterin”, corregidos para términos de dispersión anómala reales e imaginarios, fueron tomados de la librería interna del TOPAS-R.

En la figura 4.16 se muestran los resultados para el refinamiento Rietveld para el compuesto  $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_6)_2]_n$  (**28**), apreciándose los modelos de difracción experimentales (azul), calculados (rojo) y la diferencia (gris). Los tres picos a 12.14, 14.50 y 22.28 grados pertenecen a una impureza no conocida.

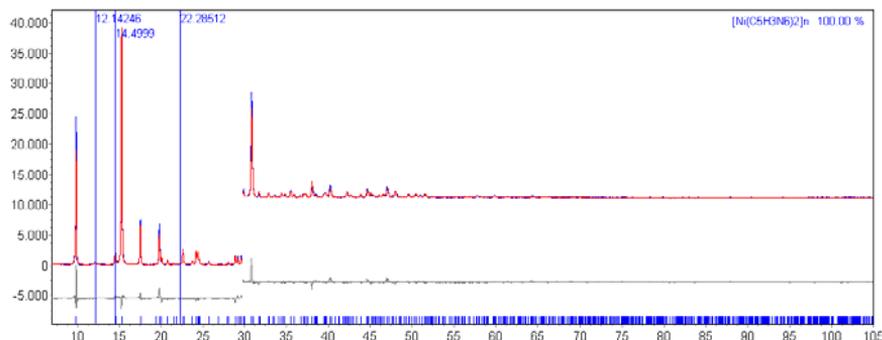


Figura 4.16. Refinamiento Rietveld para el compuesto  $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_6)_2]_n$  (**6**). Modelos de difracción experimental (azul), calculado (rojo) y diferencia (gris).

Por lo tanto, la estructura de **28** es isoestructural con **26** y **27**. Las distancias de enlace  $\text{Ni}^{\text{II}}-\text{N}$  están en el rango 2.044-2.066 Å, mientras que los ángulos  $\text{Ncis}-\text{Ni}^{\text{II}}-\text{N}$  tienen un valor de 80.69-99.31°. Cada ligando puente tridentado ( $\text{pmzt}^-$ ) está unidos a dos iones metálicos y cada ión metálico está ligado a otros cuatro iones metálicos a través de cuatro ligandos  $\text{pmzt}^-$ , generando de esta forma capas, con forma de rejilla de cuadrados, paralelas al plano  $ab$  (figura 4.16b). Las separaciones  $\text{M}\cdots\text{M}$  intra-capas a través de los anillos tetrazolatos tienen un valor de 6.151(

Å, mientras que las distancias  $M \cdots M$  a través de las diagonales son de 8.248() y 9.127() Å.

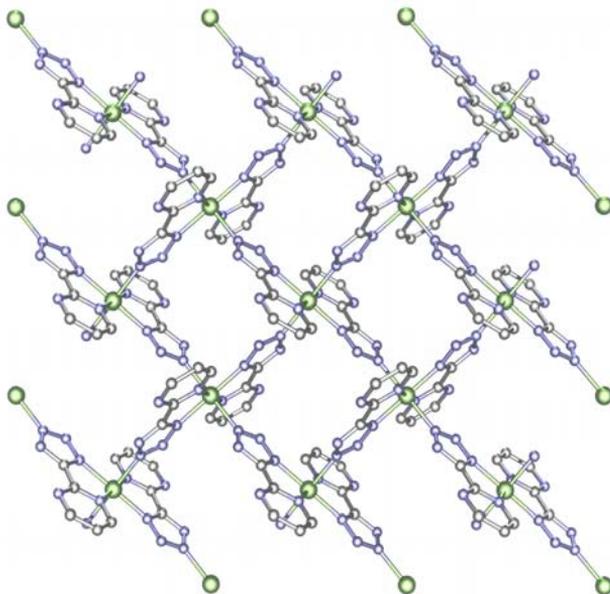


Figura 4.16b. Red en forma de rejilla del compuesto  $[Ni(pmzt)_2]_n$ .

<b><math>[Ni(C_5H_3N_6)_2]_n</math></b>	
Indexing Method	TREOR90
Indexing FoM	$M(18) = 12, F(18) = 18(0.18, 59)$
System	Orthorhombic
SPGR	$Pbca$
$a, \text{Å}$	8.2479(5)
$b, \text{Å}$	9.1265(6)
$c, \text{Å}$	17.9180(7)
$V, \text{Å}^3$	1348.7(1)
$Z$	4
$fw, \text{g mol}^{-1}$	352.0
$\rho_{calc}, \text{g cm}^{-3}$	1.738
$F(000)$	664
$m(Cu-K\alpha), \text{cm}^{-1}$	22.97
Diffractometer	Bruker D8 Advance
$T, \text{K}$	298(2)
$2\theta \text{ range}, ^\circ$	5-105
$N_{data}$	5001
$N_{obs}$	784
$R_p, R_{wpa}$	0.113, 0.155
$R_{Bragg}$	0.071
$c^2/a$	2.771
$V/Z, \text{Å}^3$	337.2
Pref. Orient. Pole	0 0 1

Tabla 4.4. Tabla cristalográfica del compuesto **28**.

#### 4.3.3.3. Propiedades magnéticas de [Co(pmzt)<sub>2</sub>] (26).

En la figura 4.17 se han representado las propiedades magnéticas de este complejo, [Co(pmzt)<sub>2</sub>], dadas en  $\chi_M T$  frente a T para dos valores distintos de campo magnético aplicado. El valor de  $\chi_M T$  a temperatura ambiente de 2.58 cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>K es mayor que el valor de espín de 1.875 cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>K para un ión octaédrico de alto espín de cobalto(II) desacoplado ( $S=3/2$ ,  $g=2$ ), y esto está de acuerdo con la contribución orbital de los iones Co<sup>II</sup> octaédricos. Conforme se baja la temperatura decrece el valor de  $\chi_M T$  hasta que llega a un valor mínimo ( $\chi_M T = 0.95$  cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>K) a una temperatura de 20 K, entonces muestra un incremento muy fuerte hasta un valor máximo (35 cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>K a 300 G) antes de volver a decrecer en la región de temperatura muy bajas. La susceptibilidad magnética en el rango 100-300 K obedece la ley de Curie-Weiss con un valor de constante de Curie de  $C=2.86$  cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>K y  $\theta=-36$  K. El descenso continuo en el valor de  $\chi_M T$  de temperatura ambiente a 20 K puede ser atribuido al acoplamiento espín-órbita de los iones octaédricos Co<sup>II</sup> con términos <sup>4</sup>T<sub>1g</sub> y los acoplamientos antiferromagnéticos entre los centros Co<sup>II</sup> a través de los ligandos puente tetrazolato. Por debajo de 20 K, se produce un incremento brusco en el valor de  $\chi_M T$  la susceptibilidad llega a ser dependiente del campo, sugiriendo por lo tanto una transición de fase ferromagnética.

Las señales de susceptibilidad ac, en fase ( $\chi_M'$ ) y fuera de fase ( $\chi_M''$ ), ambas independientes de la frecuencia, muestran un pico agudo por debajo de una  $T_c = 15$  K ( $T_c$ =Temperatura de Curie), confirmando la presencia de una magnetización en la red. A 2 K, este compuesto muestra un ciclo de histéresis magnético (interior figura 4.17) con un campo coercitivo de 0.4 T y una magnetización remanente de 0.024 Nβ.

La magnetización isotérmica muestra una dependencia lineal con el campo y logra el valor más alto a 2 K y 5 T de  $2353 \text{ cm}^3\text{Gmol}^{-1}$ , que es bastante inferior al valor teórico de la magnetización de saturación ( $16755 \text{ cm}^3\text{Gmol}^{-1}$ ).

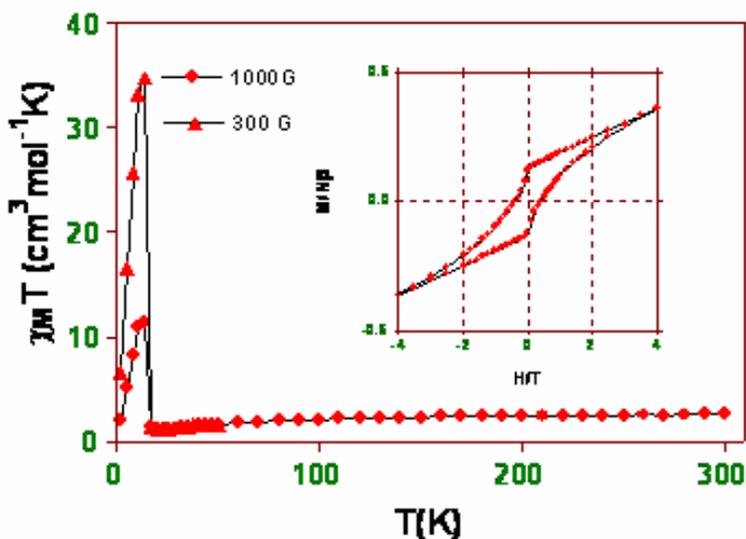


Figura 4.17. Dependencia de  $\chi_M T$  frente a  $T$ . En el interior se muestra un ciclo de histéresis magnético con un campo coercitivo de  $0.4 \text{ T}$  y una magnetización remanente de  $0.024 \text{ N}\beta$ .

Todas estas propiedades magnéticas (Constante de Weiss negativa, señales agudas en las susceptibilidades ac (figura 4.17.b), dependencia lineal de la magnetización isotérmica en el estado ordenado y límite de no saturación) son características de antiferromagnetismo de “espín-canting” desembocando en un ferromagnetismo débil. Dos mecanismo pueden conducir al “espín-canting”, teniendo en cuenta la anisotropía magnética y el intercambio magnético antisimétrico. En este caso, el “canting” no se deriva del mecanismo de intercambio antisimétrico debido a que el grupo espacial de este compuesto es centrosimétrico. Por lo tanto, el “espín-canting” observado puede ser atribuido a la anisotropía magnética del ión  $\text{Co}^{\text{II}}$  octaédrico y a la

alternación sistemática de la orientación relativa del metal adyacente cromóforo (ver arriba). Esto último llega a ser una característica típica de algunos de estos sistemas “canted”. El ordenamiento 3D de largo rango en este compuesto es posible sólo a través de interacciones dipolares y otras interacciones agudas entre capas y esta es la razón por la que  $T_c$  es relativamente baja.

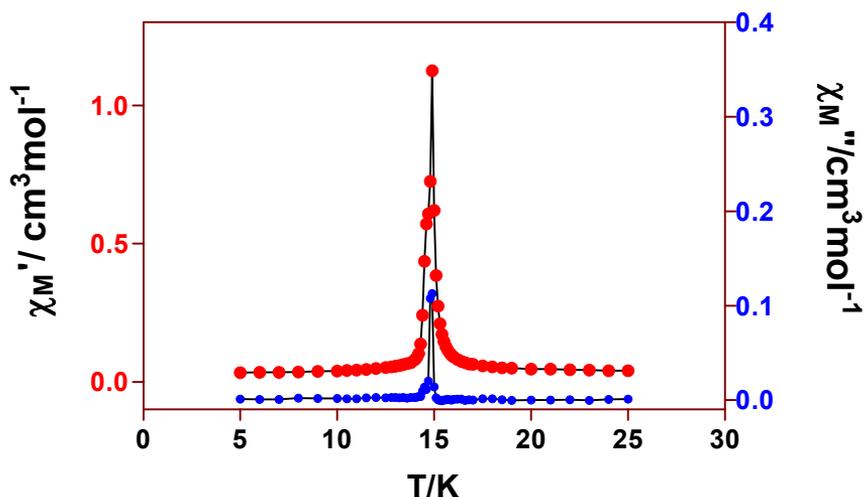


Figura 4.17.b. Señal AC para el compuesto **26**.

Estos resultados muestran que se pueden obtener nuevos e interesantes materiales magnéticos al ensamblar metales paramagnéticos y ligandos puente tetrazolatos.

#### 4.3.3.4. Propiedades magnéticas de $[\text{Fe}(\text{pmtz})_2]$ (**27**)

En este complejo, los iones  $\text{Fe}^{\text{II}}$  octaédricos están en un estado de bajo espín ( $S=0$ ) y por lo tanto este compuesto muestra un comportamiento diamagnético.

#### 4.3.3.5. Propiedades magnéticas de $[\text{Ni}(\text{pmtz})_2]$ (**28**)

Las propiedades magnéticas del compuesto **28** en la forma  $\chi_M T$  vs T y  $\chi_M$  vs T (donde  $\chi_M$  es la susceptibilidad por átomo de níquel a 0.5 T) se indican en la figura 4.17.c.

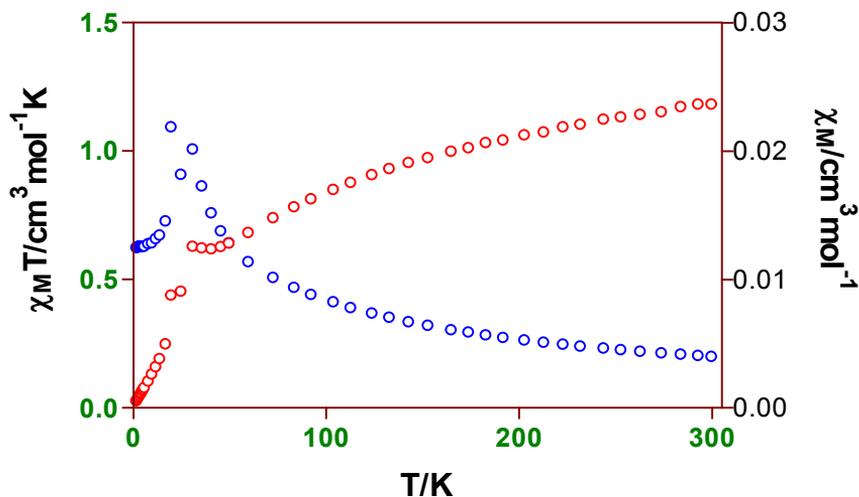


Figura 4.17.c. Dependencia de  $\chi_M T$  frente a T (valores rojos) y  $\chi_M$  vs T (valores azules) para el compuesto **28**.

A temperatura ambiente el producto  $\chi_M T$  tiene un valor de  $1.18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , que está de acuerdo con el calor calculado para Ni(II) aislado con  $S = 1$  y  $g = 2.17$ . A medida que disminuye la temperatura,  $\chi_M T$  disminuye gradualmente hasta alcanzar un mínimo a 41 K ( $\chi_M T = 0.6150 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ). Por debajo de esta temperatura  $\chi_M T$  aumenta hasta alcanzar un máximo a 31 K ( $\chi_M T = 0.6250 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ) y posteriormente disminuye hasta un valor de  $0.0248 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a 2 K. La curva de  $\chi_M$  en función de la temperatura muestra un máximo a 31 K ( $0.0201 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ) y por debajo de esta temperatura disminuye hasta alcanzar un valor de  $0.0124 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  a 2 K. Hay que señalar que la posición del máximo en la curva  $\chi_M T$  y  $\chi_M$  vs T no depende del campo aplicado. La disminución de  $\chi_M T$  en la zona de alta temperatura se debe a una interacción antiferromagnética a través de los ligandos puente  $\text{pmtz}^-$ . La pequeña subida en  $\chi_M T$  a partir de 41 K y el aumento a 20 K pueden ser debidos a las impurezas del compuesto

que se observa en el espectro de RX en polvo. El hecho de que la  $\chi_M$  a 2 K sea aproximadamente 2/3 del valor del máximo, está de acuerdo con la existencia de un ordenamiento tridimensional antiferromagnético. De acuerdo con esto, la susceptibilidad en fase muestra una señal. Por último, cabe destacar en este punto que las demás muestras preparadas por el mismo procedimiento muestran el mismo comportamiento magnético..

#### 4.3.4. Complejo [Ni(pmzt)(en)<sub>2</sub>](Cl)·2H<sub>2</sub>O (29)

Con objeto de cuantificar la interacción magnética que transmite el ligando puente pmzt<sup>-</sup>, se intentó preparar un compuesto de baja nuclearidad utilizando para ello un ligando que cortara la propagación de la estructura. Sin embargo, la reacción entre NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Napmzt y etilendiamina no condujo al compuesto polinuclear esperado.

##### 4.3.4.1. Estructura cristalina del compuesto 6.

La estructura de este complejo consiste en cationes [Ni(pmzt)(en)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, aniones Cl<sup>-</sup> y dos moléculas de agua, todos ellos involucrados en una extensa red de enlaces de hidrógeno. En el catión [Ni(pmzt)(en)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, el ión níquel(II) presenta una esfera de coordinación octaédrica distorsionada, en la que dos de sus posiciones están ocupadas por un ligando pmzt<sup>-</sup> mientras que las otras cuatro están ocupadas por cuatro nitrógenos pertenecientes a dos ligandos etilendiamina (figura 4.18). Los cationes son quirales, pero, como hay un centro de simetría en la estructura, ambos enantiómeros ( $\Lambda$  y  $\Delta$ ) están presentes en el cristal y el compuesto es racémico.

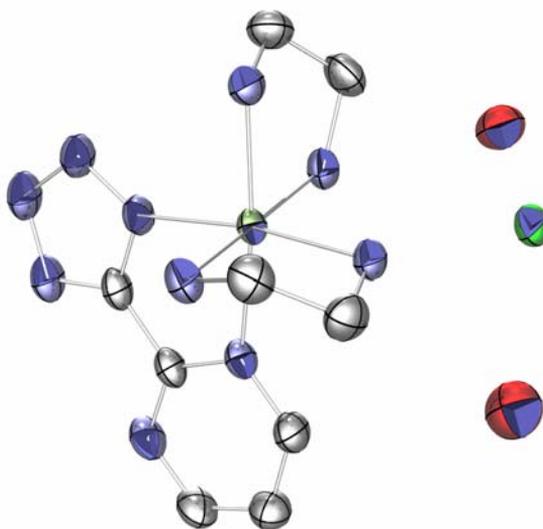


Figura 4.18. Unidad asimétrica del compuesto  $[\text{Ni}(\text{pmzt})(\text{en})_2](\text{Cl}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Las distancias de enlace Ni-N<sub>pmzt</sub> tienen valores de 2.100(1) y 2.180(2) Å, mientras que las distancias Ni-N<sub>en</sub> están comprendidas en el rango 2.102(2)-2.123(2) Å. Por otro lado los ángulos de enlace N-Ni-N tienen valores comprendidos entre 77.15(6) y 96.17(6)° para el ángulo cis y 170.66(6)-172.71(6)° para el trans.

En la figura 4.19 se recoge los enlaces de hidrógenopresentes en la estructura, que involucran a las moléculas de H<sub>2</sub>O, al átomo de nitrógeno N(2) del ligando tetrazolato y al anión Cl<sup>-</sup>, con distancias O(1)-O(2), N(2)-O(1) y Cl(1)-O(1) que tienen valores de 2.856, 2.900 y 3.231 Å, respectivamente.

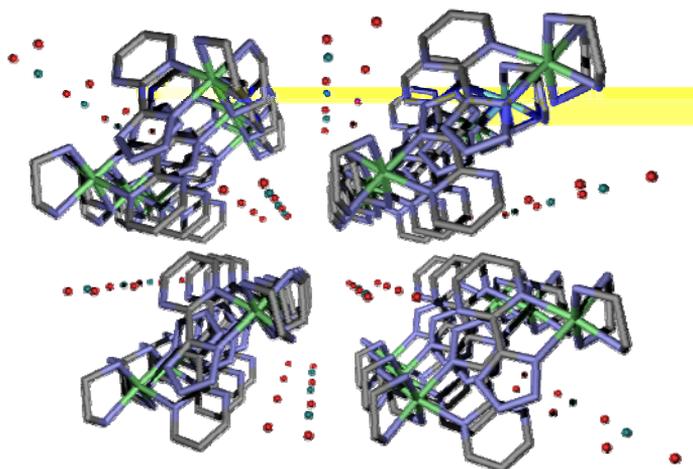


Figura 4.19. Red cristalina del compuesto 6.

<b>[Ni(pmzt)(en)2](Cl)(H2O)</b>	
<b>Formula</b>	C12H14 Cl N14 Ni O2
<b>FW (g mol-1)</b>	480.53
<b>Crystal System</b>	triclinico
<b>Space Group</b>	P-1
<b>a (Å)</b>	8.5310(6)
<b>b (Å)</b>	8.8431(6)
<b>c (Å)</b>	12.5231(8)
<b>α</b>	94.7750(10)
<b>β (°)</b>	108.3070(10)
<b>σ</b>	105.4230(10)
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	850.15(10)
<b>Z</b>	2
<b>Temperature (K)</b>	297(2) K
<b>λ (Å)</b>	0.71073
<b>ρ(g cm-3)</b>	1.877
<b>μ (mm-1)</b>	1.349
<b>GoF</b>	1.043
<b>R1a [I &gt; 2σ(I)]</b>	0.0290
<b>wR2b [I &gt; 2σ(I)]</b>	0.0825

Tabla 4.5. Tabla cristalográfica del compuesto 6.

#### 4.3.5. Complejo [Cd(μ-N,N'-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N<sub>6</sub>)(μ-Cl)<sub>0.5</sub>(μ-N<sub>3</sub>)<sub>0.5</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sub>n</sub> (7)

Se pensó en añadir en la síntesis del compuesto **2** acida sódica con la intención de obtener un compuesto con dos tipos de ligandos distintos, uno quelato (tetrazolato) y otro puente( acida). Así, la reacción hidrotermal entre  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{Napmtz}$  y  $\text{NaN}_3$  condujo al compuesto **30**, que tiene los ligandos puente cloruro, azida y tetrazolato.

#### 4.3.5.1. Estructura cristalina del compuesto **7**.

Este compuesto cristaliza en el grupo puntual  $C2/c$  dentro del sistema monoclinico. La unidad asimétrica (figura 4.20) está constituida por un átomo de cadmio con coordinación octaédrica distorsionada en la que dos posiciones están ocupadas por los nitrógenos N(1) y N(7) pertenecientes al mismo ligando  $\text{pmtz}^-$ , otra posición está ocupada por un nitrógeno N(2) de otro ligando  $\text{pmtz}^-$ , la cuarta posición la ocupa un átomo de nitrógeno de un grupo azida puente “end to end” ( $\mu\text{-N}_{1,3}$ ); en la quinta posición de coordinación se sitúa un átomo de cloro puente entre los dos mismos átomos metálicos que une la azida anterior y, por último, en la posición restante hay una molécula de agua coordinada.

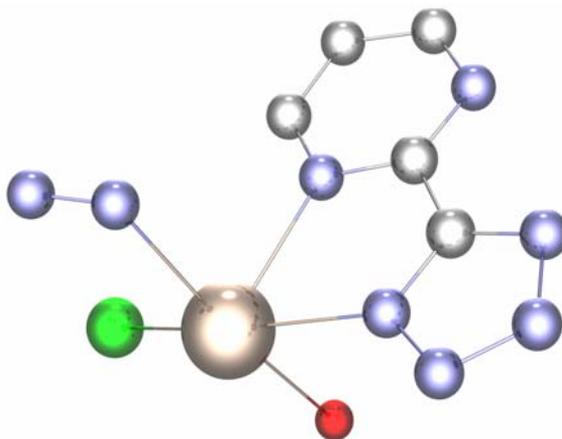


Figura 4.20. Unidad asimétrica del compuesto  $[\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_6)(\text{Cl})_{0.5}(\text{N}_3)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})]_n$ .

Las distancias de enlace  $\text{Cd-N}(1)$ ,  $\text{Cd-N}(7)$  y  $\text{Cd-N}(2)$  tienen valores de 2.413(), 2.400() y 2.292() Å. Por otro lado la distancia  $\text{Cd-N}_{\text{acida}}$

es de 2.425 Å. La distancia Cd-O<sub>agua</sub> es de 2.506 Å, mientras que la distancia Cd-Cl<sub>punte</sub> tienen un valor de 2.607 Å. Los ángulos de enlace del entorno de coordinación del cadmio tienen valores comprendidos entre 67.10 y 100.50° para el ángulo *cis*, y entre 160.79 y 169.67° para el ángulo *trans*. El ángulo 67.10° corresponde al ángulo de mordedura del ligando actuando como quelato.

Dos átomos de Cd vecinos pueden estar unidos por dos ligandos pmz<sup>-</sup> o bien por un cloruro y un grupo acida puente (figura 4.21) con distancias Cd...Cd a través de los puentes pmz<sup>-</sup> y de los puentes acida/Cl de 4.541 y 4.576 Å, respectivamente.

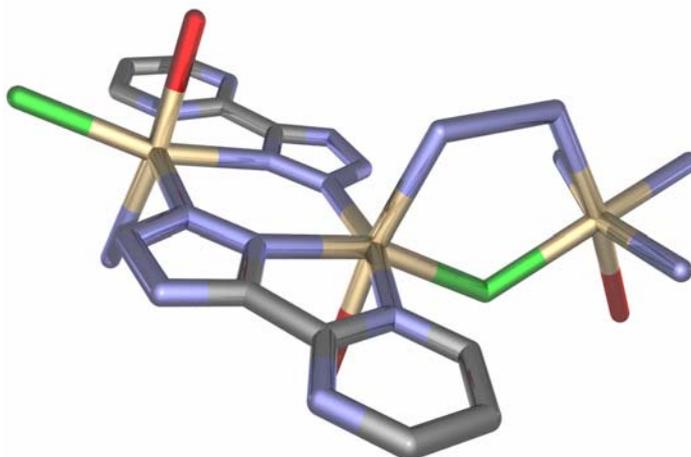


Figura 4.21. Los átomos metálicos pueden estar unidos por dos ligandos pmz<sup>-</sup> o bien por un cloruro y un grupo acida puente.

Así, se forma una cadena como la que se muestra en la figura 4.22 en la que se alternan unidades de cadmio puenteados por dos ligandos pmz<sup>-</sup> o bien por un cloro y una acida. Se observa también que dentro del mismo tipo de unidades, varía la orientación de los planos de los ligandos pmz<sup>-</sup>, que se alternan a lo largo de la cadena formarían un ángulo diedro (figura 4.22). Debido a la presencia de un centro de simetría en el centro de la línea que une los dos Cd puenteados por los ligandos pmz<sup>-</sup>, los dobles puentes N<sub>3</sub><sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup> y las moléculas de agua están invertidos en unidades

alternas a lo largo de la cadena, con un ángulo diedro entre los planos  $N_3/Cl$ .

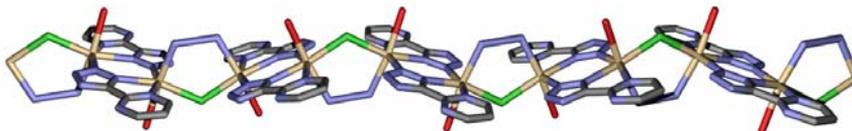


Figura 4.22. Cadena polimérica correspondiente al compuesto 7.

Las cadenas se encuentran unidas por enlaces de hidrógeno e interacciones de tipo  $\pi$ - $\pi$ . Los enlaces de hidrógeno que se establecen entre la molécula de agua y los átomos de nitrógeno terminales del ligando azida puente (distancia  $O(1)-N(211) = 2.934 \text{ \AA}$ ), dando lugar a una capa de cadenas en el plano  $ab$ .

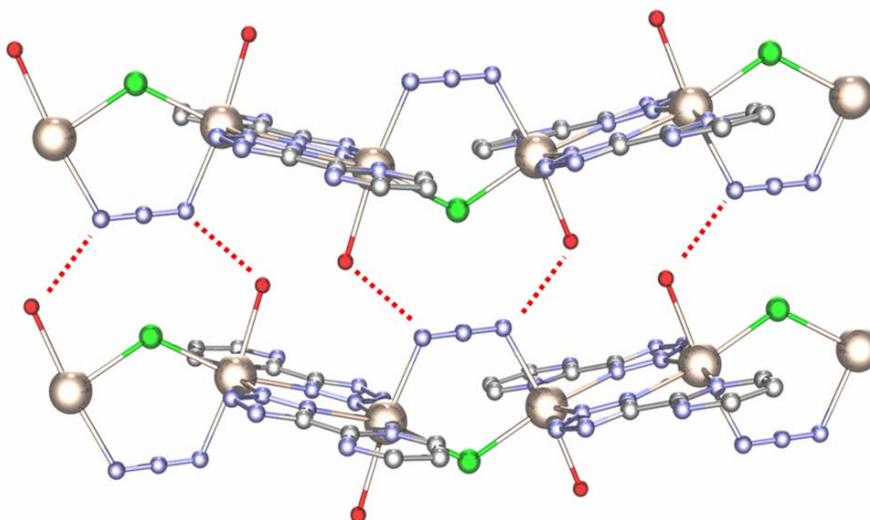


Figura 4.23. Interacciones de enlace de hidrógeno en el compuesto 7.

El enlace de hidrógeno muy fuerte que se establece entre la molécula de agua y el átomo  $N(11)$  del grupo tetrazolato de una cadena vecina (figura 4.24), genera una red tridimensional (figura 4.25). Los ligandos  $pmtz^-$  de una capa se colocan en los huecos cuales por las capas vecinas, produciendo interacciones de tipo  $\pi$ - $\pi$  con distancias entre

los planos medios de los anillo de pmtz<sup>-</sup> que oscilan entre 3.191 y 3.383 Å. Debido a estas interacciones, las capas vecinas se encuentran desplazadas una con respecto a otras generando un empaquetamiento de tipo ABAB.

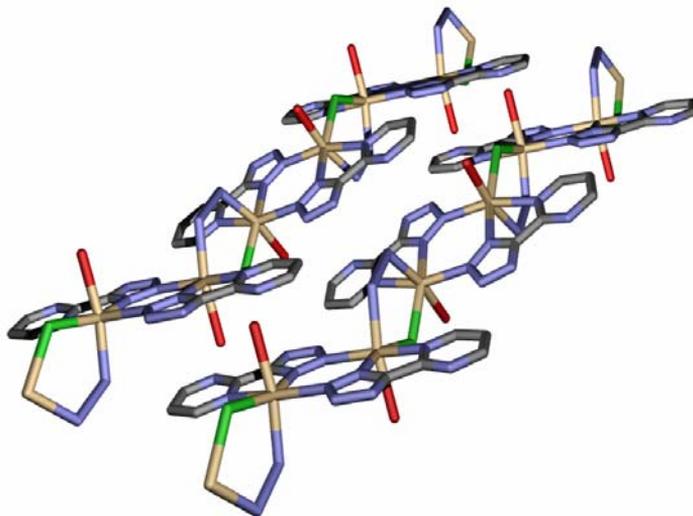


Figura 4.24. Interacciones de enlace de hidrógeno fuertes O(1)-N(11) en el compuesto 7.

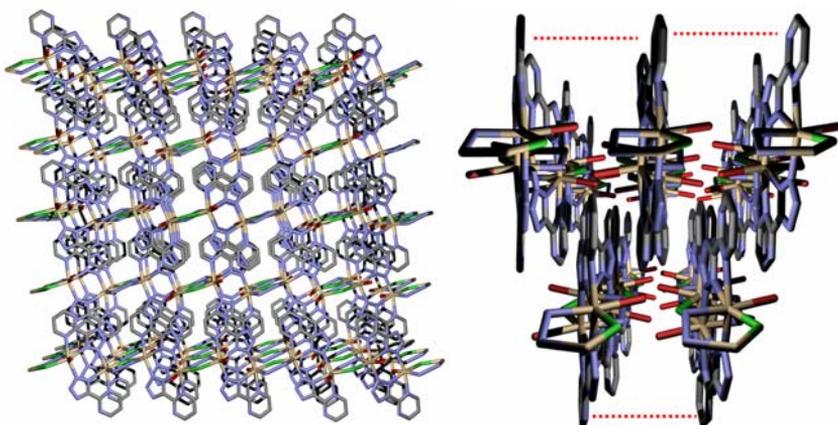


Figura 4.25. Red cristalina del compuesto 7 vista en perspectiva en la dirección de los ejes "b" (izquierda) y "c" (derecha).

Estas interacciones de tipo  $\pi$ - $\pi$  hacen que los átomos de los ligandos tetrazolatos estén a unas distancias comprendidas en el rango 3.191-3.383 Å.

<b>[Cd(m-N,N'-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N<sub>6</sub>)(m-Cl)0.5(m-N<sub>3</sub>)0.5(H<sub>2</sub>O)]<sub>n</sub></b>	
Indexing Method	SVD
Indexing FoM	M(18) = 52
System	Monoclinic
SPGR	C2/c
<i>a</i> , Å	16.1021(7)
<i>b</i> , Å	6.5981(3)
<i>c</i> , Å	17.2411(8)
$\beta$ , °	95.177(3)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1824.3(1)
<i>Z</i>	8
<i>fw</i> , g mol <sup>-1</sup>	314.5
<i>rho<sub>c</sub></i> , g cm <sup>-3</sup>	2.288
<i>F</i> (000)	1216
<i>m</i> (Cu-K $\alpha$ ), cm <sup>-1</sup>	204.7
Diffractometer	Bruker D8 Advance
<i>T</i> , K	298(2)
2 $\theta$ range, °	5-105
<i>N<sub>data</sub></i>	5001
<i>N<sub>obs</sub></i>	1044
<i>R<sub>p</sub></i> , <i>R<sub>w</sub>p<sub>a</sub></i>	0.112, 0.146
<i>R<sub>Bragg</sub></i>	0.047
<i>c<sub>2</sub> a</i>	1.567
<i>V/Z</i> , Å <sup>3</sup>	228.0
Pref. Orient. Pole	none

Tabla 4.6. Tabla cristalográfica del compuesto 7.

#### 4.3.6. Complejo [Zn(pmtz)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (31)

La reacción hidrotermal entre ZnCl<sub>2</sub> y Na(pmtz) (**24**) en las mismas condiciones utilizadas para preparar el compuesto **25**, no produjo cristales. Sin embargo, cuando se utiliza Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O en lugar de ZnCl<sub>2</sub>, se obtuvieron cristales del compuesto mononuclear **31**.

##### 4.3.6.1. Estructura cristalina del compuesto 31.

La estructura de este complejo se muestra en la figura 4.26 y consiste en moléculas mononucleares en las que el átomo de zinc, que

se encuentra en un centro de inversión, tiene coordinación octaédrica distorsionada axialmente. En esta descripción, las posiciones ecuatoriales están ocupadas por cuatro átomos de nitrógeno pertenecientes a dos ligandos  $\text{pmzt}^-$  que adoptan una conformación de tipo *trans* y las posiciones axiales están ocupadas por dos moléculas de agua.

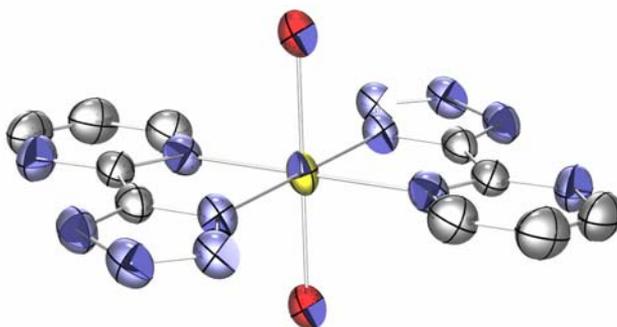


Figura 4.26. Monómero correspondiente a  $[\text{Zn}(\text{pmzt})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

Las distancias de enlace  $\text{Zn-N}_{\text{pmzt}}$  son de 2.109(18) y 2.177(18) Å, mientras que la distancia  $\text{Zn-O}$  tiene un valor de 2.166(19) Å. Los ángulos de enlace  $\text{N}_{\text{pmzt}}-\text{Zn}-\text{N}_{\text{pmzt}}$  son 77.55(7) y 102.45(7)°, mientras que los ángulos de enlace  $\text{O}-\text{Zn}-\text{N}_{\text{pmzt}}$  tienen valores comprendidos entre 89.41(7) y 90.59(7)°. Todos los ángulos de enlace *trans* tienen valores de 180° impuestos cristalográficamente. Por otro lado, estas moléculas mononucleares están unidas entre sí por medio de enlaces de hidrógeno (ver figura 4.27).

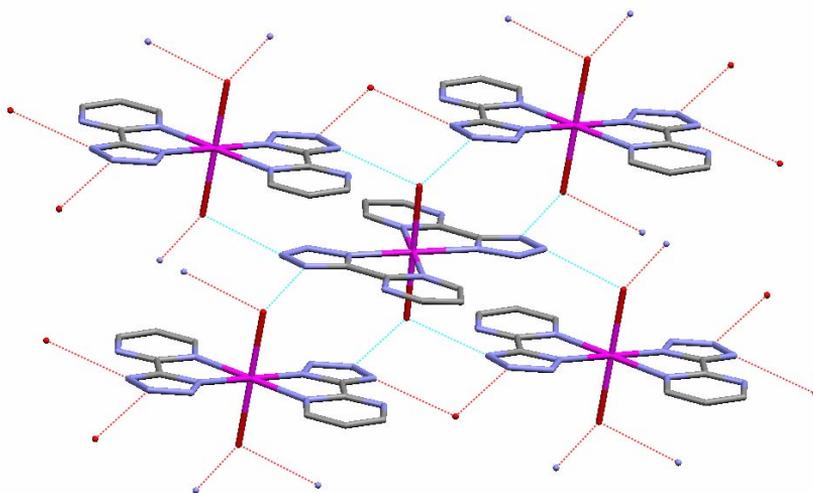


Figura 4.27. Enlaces de hidrógeno entre los oxígenos apicales y dos de los nitrógenos tetrazólicos.

Estos enlaces de hidrógeno que se producen entre los oxígenos de las moléculas de agua apicales y entre los átomos de nitrógeno  $N_3$  y  $N_4$  pertenecientes a los ligandos  $pmzt^-$ , de forma que las distancias O-N(3) y O-N(4) tienen valores de 2.823 y 2.780 Å, respectivamente.

Si se observa la red cristalina a lo largo del eje "c", figura 4.28, se puede contemplar que gracias a estos enlaces de hidrógeno y a la existencia de interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre los anillos asimétricos de moléculas vecinas (distancia media entre los anillos aromáticos de 3.190 Å) se forman capas en el plano  $ab$ .

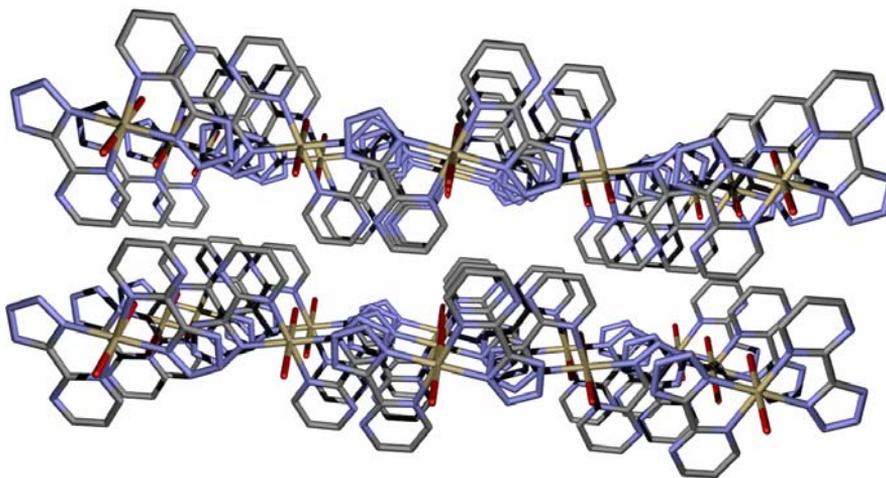


Figura 4.28. Apilamiento de capas en la estructura cristalina del compuesto **8**.

Entre capas vecinas no hay ningún tipo de interacciones, dando lugar a una secuencia de empaquetamiento AAA.

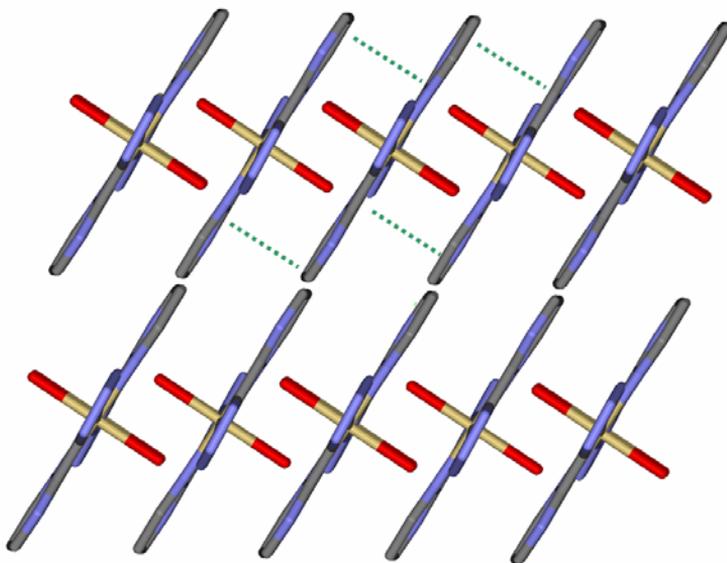


Figura 4.29. Interacciones (verde) en capas de la estructura cristalina del compuesto **8** vista en perspectiva a lo largo del eje b.

<b>[Zn(pmtz)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]</b>	
<b>Formula</b>	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> N <sub>24</sub> O <sub>4</sub> Zn <sub>2</sub>
<b>FW (g mol<sup>-1</sup>)</b>	787.31
<b>Crystal System</b>	monoclínico
<b>Space Group</b>	P2 <sub>1</sub> /c
<b>a (Å)</b>	8.0100(16)
<b>b (Å)</b>	12.890(3)
<b>c (Å)</b>	7.2500(14)
<b>β (°)</b>	97.22(3)
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	742.6(3)
<b>Z</b>	1
<b>Temperature (K)</b>	293(2) K
<b>λ (Å)</b>	0.71073
<b>ρ (g cm<sup>-3</sup>)</b>	1.760
<b>μ (mm<sup>-1</sup>)</b>	1.691
<b>GoF</b>	1.118
<b>R1a [I &gt; 2σ(I)]</b>	0.0313
<b>wR2b [I &gt; 2σ(I)]</b>	0.0877

Tabla 4.7. Tabla cristalográfica del compuesto **8**.

#### 4.3.7. bis-*N,N'*-(C<sub>6</sub>N<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)-bisaquo-manganeso(ii) (**9**) y bis-*N,N'*-(C<sub>6</sub>N<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)-bisaquo-hierro(ii) (**10**).

Hemos empleado el ligando Na(ptz) [donde ptz = 5-(2-piridiltetrazolato)] con objeto de comprobar si al llevar a cabo la reacción en síntesis hidrotermal con iones paramagnéticos se obtenían compuestos similares al [Co(pmtz)<sub>2</sub>] (**26**), [Fe(pmtz)<sub>2</sub>] (**27**) y [Ni(pmtz)<sub>2</sub>] (**28**), ya que en estos compuestos los átomos metálicos se coordinaban por los nitrógenos N1, N3 y N7 del ligando pmtz<sup>-</sup>, y esos nitrógenos están también en este nuevo ligando sintetizado. Sólo obtuvimos cristales de los compuestos que contienen Mn(II) y Fe(II), pero, al contrario de los obtenidos con el ligando pmtz<sup>-</sup>, no presentan estructura polimérica.

La síntesis del ligando se llevó a cabo de la misma forma que para el ligando Na(pmtz).

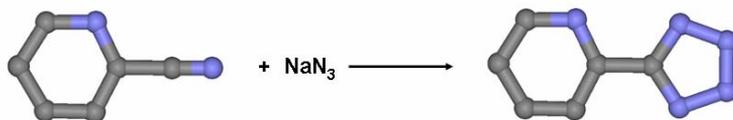


Figura 4.30. Esquema básico de formación de la sal del Na(ptz).

#### 4.3.7. Estructura cristalina de los compuestos **9** y **10**.

Los compuestos **9** y **10** son isoestructurales entre sí y tienen la misma estructura que la del compuesto **8**, de forma que cada átomo metálico [M=Mn(II) o Fe(II), donde M se encuentra situado en un centro de simetría] se une a dos ligandos tetrazolatos (figura 4.31) y a dos moléculas de agua en *trans*.

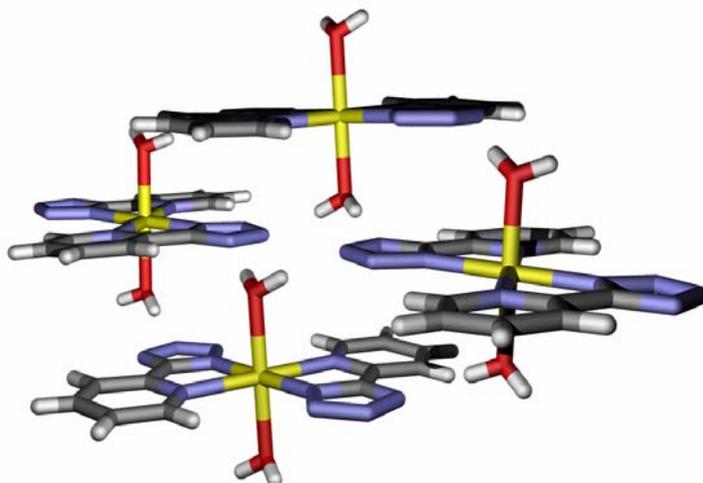


Figura 4.31. Monómeros correspondientes a los compuestos  $[M(\text{pmzt})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , donde M = Mn<sup>II</sup> (**9**) o Fe<sup>II</sup> (**10**).

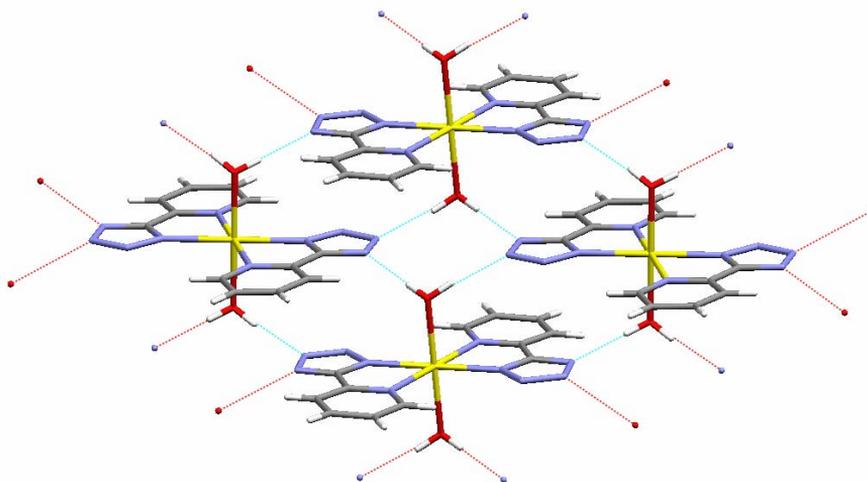


Figura 4.32. Enlaces de hidrógenos entre los monómeros en los compuestos **9** y **10**.

Las distancias de enlace  $M(II)-N_{pmzt}$  son de 2.210() y 2.262() Å para (**9**) y de 2.151() y 2.201() Å para (**10**), mientras que la distancia Zn-O tiene un valor de 2.213() Å para (**9**) y 2.134() Å para (**10**). Los ángulos de enlace  $N_{pmzt}-Zn-N_{pmzt}$  son 75.05(7) y 104.95(7)° para (**9**), y 76.61(7) y 103.39(7)° para (**10**), mientras que los ángulos de enlace O-Zn- $N_{pmzt}$  tienen valores comprendidos entre 89.52(7) y 90.39(7)° para (**9**) y entre 89.97(7) y 90.37(7)° para (**10**). Todos los ángulos de enlace trans tienen valores de 180° impuestos cristalográficamente.

En estos compuestos las distancias entre dador-aceptor O-N(3) y O-N(4) son 2.828 y 2.768 Å (figura 4.32), respectivamente, mientras que las interacciones de tipo  $\pi-\pi$  son más débiles, con distancias medias entre los planos de los ligandos ptz de 3.6 Å. En este caso, las capas que se generan por las interacciones anteriores se sitúan en el plano *bc* (figura 4.33).

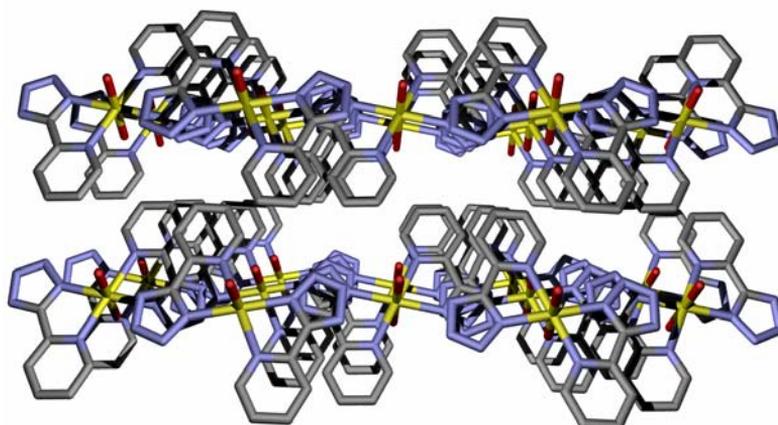


Figura 4.33. Vista en perspectiva a lo largo del eje a.

	[Co(C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	[Fe(C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]
<b>Formula</b>	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> Mn <sub>1</sub> N <sub>1</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> Fe <sub>1</sub> N <sub>1</sub> O <sub>2</sub>
<b>FW (g mol<sup>-1</sup>)</b>	383.23	384.14
<b>Crystal System</b>	Monoclinic	Monoclinic
<b>Space Group</b>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>a</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>a</i>
<b>a (Å)</b>	7.415(1)	7.338(2)
<b>b (Å)</b>	13.086(4)	12.902(7)
<b>c (Å)</b>	8.102(1)	8.103(4)
<b>β (°)</b>	96.36(1)	96.02(3)
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	781.3(3)	762.9(6)
<b>Z</b>	4	4
<b>F(000)</b>	780	784
<b>D<sub>c</sub> (Mg m<sup>-3</sup>)</b>	1.629	1.672
<b>m(Mo Kα) (mm<sup>-1</sup>)</b>	0.877	1.021
<b>Temperature (K)</b>	298(2)	298(2)
<b>Crystal Morphology</b>	Colourless platelet	yellow platelet
<b>Measured Reflections</b>	1410	1387
<b>Unique Reflections</b>	1410	1387
<b>R<sub>int</sub></b>	0	0
<b>R<sub>s</sub></b>	0.043	0.012
<b>I &gt; 2s(I) Reflections</b>	977	1205
<b>Data/Restr./Param.</b>	1410/0/	1387/0/122
<b>GoF</b>	S(F <sup>2</sup> ) = 1.066	S(F <sup>2</sup> ) = 1.049
<b>FOM for I &gt; 2s(I)</b>	R(F) = 0.037	R(F) = 0.026
	wR(F <sup>2</sup> ) = 0.071	wR(F <sup>2</sup> ) = 0.063
<b>FOM for all data</b>	R(F) = 0.072	R(F) = 0.033
	wR(F <sup>2</sup> ) = 0.082	wR(F <sup>2</sup> ) = 0.066
<b>Diff. Peak, Hole (e Å<sup>-3</sup>)</b>	0.20, -0.24	0.20, -0.24

Tabla 4.8. Tabla cristalográfica de los compuestos 9 y 10.

#### 4.4. BIBLIOGRAFÍA.

---

- 1.- F.H. case y E. Koft. **1959**, 81, 905.
- 2.- Z.P. Demko, K.B. Sharpless, *J. Inorg. Chem.* **2001**, 66, 7945.
- 3.- P.E. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl, M. *J. Appl. Crystallogr.* **1985**, 18, 367.
- 4.- P.M. Wolff, *J. Appl. Crystallogr.* **1968**, 1, 108.
- 5.- G.S. Smith, R.L. Snyder, *J. Appl. Crystallogr.* **1979**, 12, 60.
- 6.- A.A. Coelho, *J. Appl. Crystallogr.* **2000**, 33, 899.
- 7.- R.W. Cheary, A.A. Coelho, *J. Appl. Crystallogr.* **1992**, 25, 109.

## **5. COMPLEJOS CON LIGANDOS OXALATO-CARBOXILATO PUENTE**

Actualmente, las estructuras de policarboxilatos metálicos son de gran interés no sólo por su gran variedad estructural, sino por sus potentes aplicaciones en áreas tan interesantes como el magnetismo, óptica no lineal, conductividad eléctrica y química donador-dador.<sup>1</sup> En este capítulo se han sintetizado estructuras moleculares bi- y tridimensionales en las que se pretende poner especial atención a la descripción de las diferentes topologías de iones metálicos de transición ensamblados con ligandos oxalato y carboxilato bidentados. Además, se abarcará el estudio de las propiedades físicas de las estructuras moleculares debido a que existen compuestos de este tipo en bibliografía que poseen magnetización espontánea por debajo de cierta temperatura crítica.<sup>2</sup>

### **5.1. SÍNTESIS DE LIGANDOS.**

#### **5.1.1. Síntesis del ligando 2-cyano-pirimidina.**

La preparación de este ligando se explicó en el apartado 4.1.1, se lleva a cabo siguiendo el procedimiento explicado en bibliografía.<sup>3</sup>

### **5.1.2. Síntesis del ligando 2-amido-pirimidina.**

Este ligando se obtuvo llevando a cabo la hidrólisis de la 2-cianopirimidina.

### **5.1.3. Síntesis del ligando 2-carboxi-pirimidina.**

Este ligando se obtiene in situ dentro del autoclave de reacción al llevar a cabo la síntesis hidrotermal. Para ello se parte de la 2-cianopirimidina y, debido a las condiciones críticas que se dan dentro del reactor hidrotermal, se produce su hidrólisis.

## **5.2. SÍNTESIS DE COMPLEJOS.**

### **5.2.1. Síntesis del complejo $[\text{Cu}(\text{2-apym})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{Cl})_2$ (34).**

Se añadió una disolución de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.048 g) a otra del ligando 2-amidopirimidina (0.05 g) utilizando como disolvente agua. Se obtuvo una disolución de color azul que se filtró y de la que tras dos días de reposo se recogieron cristales azules correspondientes al compuesto  $[\text{Cu}(\text{2-apym})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{Cl})_2$ . El rendimiento fue del 68 % basado en el cobalto. Anal. Calc. para  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_3\text{Cl}_2\text{Cu}$ : C, 39.27; H, 2.69; N, 18.69. Experimental: C, 39.07; H, 2.54; N, 18.21.

### **5.2.2. Síntesis del complejo $[\text{Co}_2(\text{2-cpym})_3(\text{OH})]$ (35).**

Este compuesto se obtuvo como cristales rojos tras realizar la reacción hidrotermal entre  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.113 g), 2-cianopirimidina (0.050 g) junto con  $\text{H}_2\text{O}$  (10 ml) en un autoclave, ser calentado a  $190\text{ }^\circ\text{C}$  bajo presión autógena durante doce horas y llevar a cabo un enfriamiento de dos horas. Al abrir el vaso de teflón aparecieron directamente los cristales de color rojo del compuesto  $\{[\text{Co}_2(2\text{-cpym})_3(\text{OH})]\}$ . El rendimiento fue del 72% basado en el cobalto. Anal. Calc. para  $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{N}_6\text{O}_7\text{Co}_2$ : C, 35.11; H, 3.73; N, 16.38. Experimental: C, 35.29; H, 3.82; N, 16.35.

### 5.2.3. Síntesis del complejo $[\text{Fe}_2(2\text{-cpym})_3(\text{OH})]$ (36).

Una mezcla de  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0.120 g), 2-cianopirimidina (0.062 g) y agua (8 ml) se añadió en un vaso de teflón y se introdujo en un autoclave de digestión Parr. Se calentó a  $180\text{ }^\circ\text{C}$  durante 9 horas bajo presión autógena. Posteriormente se enfrió hasta temperatura ambiente y se obtuvieron cristales rojos oscuros del compuesto  $[\text{Fe}_2(2\text{-cpym})_3(\text{OH})]$ . El rendimiento fue del 85% basado en el hierro. Anal. Calc. para  $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{N}_6\text{O}_7\text{Fe}_2$ : C, 35.53; H, 3.78; N, 16.57. Experimental: C, 35.46; H, 3.53; N, 16.48.

### 5.2.4. Síntesis del complejo $[\text{Ni}_2(2\text{-cpym})_3(\text{OH})]$ (37).

Una mezcla de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.160 g), 2-cianopirimidina (0.070 g) y agua (8 ml) se añadió en un vaso de teflón y se introdujo en un autoclave de digestión Parr. Se calentó a  $180\text{ }^\circ\text{C}$  durante 9 horas bajo presión autógena. Posteriormente se enfrió hasta temperatura ambiente y se obtuvieron cristales rosas amorfos del compuesto  $[\text{Ni}_2(2\text{-cpym})_3(\text{OH})]$ . El rendimiento fue del 45% basado en el hierro. Anal. Calc. para  $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{N}_6\text{O}_7\text{Ni}_2$ : C, 35.14; H, 3.74; N, 16.39. Experimental: C, 35.85; H, 3.64; N, 16.12.

### 5.2.5. Síntesis del complejo $[\text{Co}_2(\text{ox})(\text{pmzt})_2]$ (38).

Se obtuvieron cristales rojos cúbicos tras realizar la reacción hidrotermal entre  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.113 g), 2-cianopirimidina (0.050 g), acida sódica (0.03 g) junto con  $\text{H}_2\text{O}$  (10 ml) en un autoclave, ser calentado a  $190\text{ }^\circ\text{C}$  bajo presión autógena durante doce horas y llevar a cabo un enfriamiento de otras dos horas. Al abrir el vaso de teflón aparecieron dos tipos de cristales, los cubos rojos pertenecientes al compuesto AB862 y rombos rojos que se correspondían con el compuesto  $\{[\text{Co}_2(2\text{-cpym})_3(\text{OH})]\}$ . El rendimiento fue del 30% basado en el cobalto.  $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_{12}\text{O}_4\text{Co}_2$ : C, 28.82; H, 1.21; N, 33.61. Experimental: C, 28.95; H, 1.13; N, 33.35.

### 5.2.6. Síntesis del complejo $\text{K}[\text{Co}_3(\text{CN})_6(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (39).

Se homogeneizó una mezcla de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.100 g), 2-amidopirimidina (0.058 g),  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  (0.14 g) en estado sólido y posteriormente se añadió junto con agua (8 ml) en un vaso de teflón, se cerró y se introdujo en una célula de digestión Parr. Se tuvo durante 48 horas a una temperatura de  $180\text{ }^\circ\text{C}$  bajo presión autógena. Posteriormente se llevó cabo un lento enfriamiento hasta que se alcanzó la temperatura ambiente y se obtuvieron cristales rojos de AB677. El rendimiento fue del 35% basado en el cobalto. Anal. Calc. para  $\text{C}_8\text{H}_2\text{N}_6\text{O}_5\text{KCo}_3$ : C, 20.10; H, 0.42; N, 17.58. Experimental: C, 19.89; H, 0.51; N, 17.16.

### 5.2.7. Síntesis del complejo $\text{NH}_4[\text{Cd}(2\text{-cpym})(\text{Cl})_2] \cdot \text{MeOH}$ (40).

El tratamiento hidrotermal de  $\text{CdCl}_2 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (0.108 g), 2-cianopirimidina (0.05 g), y metanol (8 ml) se calentó a  $180\text{ }^\circ\text{C}$  durante 12

horas bajo presión autógena. Posteriormente se enfrió hasta temperatura ambiente y se obtuvieron cristales incoloros del compuesto AB900. El rendimiento fue del 25% basado en el cadmio. Anal. Calc. para  $C_{10}H_6N_6Cd_2$ : C, 35.61; H, 1.79; N, 24.92. Experimental: C, 35.22; H, 1.71; N, 24.48.

#### 5.2.8. Síntesis del complejo $[Mn_2(ox)(Cl)_2]$ (41).

Se obtuvieron cristales rojos de AB925 de la reacción hidrotermal entre  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  (0.094 g), 2-cianopirimidina (0.05 g), y agua (8 ml) se calentó a 180 °C durante 5 días bajo presión autógena y llevando a cabo posteriormente un lento enfriamiento hasta que se alcanzó la temperatura ambiente. El rendimiento fue del 47% basado en la 2-cianopirimidina. Anal. Calc. para  $C_2O_4Cl_2Mn_2$ : C, 8.93. Experimental: C, 8.81.

#### 5.2.9. Síntesis del complejo $[Cd_2(ox)(Cl)_2(bpym)(H_2O)_2]$ (42).

Una mezcla de  $CdCl_2 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$  (0.100 g), 2-cianopirimidina (0.045 g), bispirimidina (0.069 g) y agua (10 ml) se añadió en un vaso de teflón y se introdujo en un autoclave de digestión Parr. Se calentó a 180 °C durante 24 horas bajo presión autógena. Posteriormente se enfrió hasta temperatura ambiente y se obtuvieron cristales color crema del compuesto A826. El rendimiento fue del 45% basado en el cadmio.  $C_{10}H_{10}N_4O_6Cl_2Cd_2$ : C, 20.78; H, 1.74; N, 9.69. Experimental: C, 20.54; H, 1.69; N, 9.46.

#### 5.2.10. Síntesis del complejo $[Mn_3(2-cpym)(CN)(OH)_4]$ (43).

Una mezcla de  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  (0.091 g, 0.46 mmol), KCN (0.030 g), 2-cianopirimidina (0.048 g) se agitó en estado sólido y posteriormente se

introdujo junto con H<sub>2</sub>O (10 ml) en un autoclave de teflón y se calentó hidrotermalmente a 180 °C bajo presión autógena. Después de 30 minutos de calentamiento, el recipiente de reacción se deja enfriar durante otras dos horas. Se obtuvieron cristales cúbicos de color caramelo claro. El rendimiento fue del 25% basado en el manganeso. C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>Mn<sub>3</sub>: C, 18.87; H, 1.85; N, 11.00. Experimental: C, 18.94; H, 1.65; N, 10.62.

#### 5.2.11. Síntesis del complejo [Zn<sub>2</sub>(ox)(pmzt)<sub>2</sub>] (44).

Se introdujo una mezcla de ZnCl<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O (0.143 g), ligando Hpmzt (5-(pirimidil)tetrazol) (0.200 g) y H<sub>2</sub>O (10 ml) en un autoclave. Se calentó hidrotermalmente a 180 °C bajo presión autógena durante doce horas y se dejó durante otras dos horas. Se obtuvieron cristales incoloros del compuesto AB5050. El rendimiento fue del 85% basado en el cinc. Anal. Calc. para C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>N<sub>12</sub>O<sub>4</sub>Zn<sub>2</sub>: C, 28.09; H, 1.18; N, 32.76. Experimental: C, 28.23; H, 1.34; N, 32.15.

### 5.3. RESULTADOS Y DISCUSIONES.

#### 5.3.1. Complejo [Cu(2-apym)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](Cl)<sub>2</sub> (34).

En este capítulo, en primer lugar se obtuvo el compuesto [Cu(2-apym)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](Cl)<sub>2</sub> empleando el ligando 2-amidopirimidina. Posteriormente se decidió ir más lejos, llevando a cabo la hidrólisis de los dos grupos empleando para ello la síntesis hidrotermal gracias a las drásticas condiciones que se alcanzan en ella.

##### 5.3.1.1. Estructura cristalina del compuesto 34.

La unidad asimétrica de este complejo se muestra en la figura 5.1 y los datos cristalográficos están expuestos en la tabla 5.1.

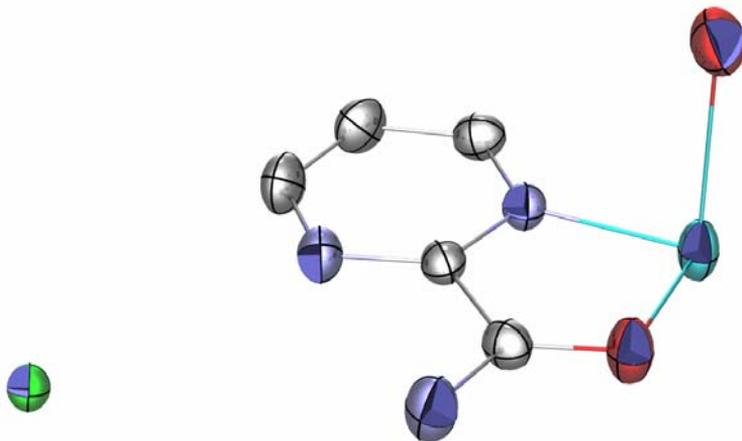


Figura 5.1. Unidad asimétrica del compuesto  $[\text{Cu}(\text{2-apym})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{Cl})_2$ .

Este complejo consiste en monómeros de cobre(II) cuyo entorno de coordinación es octaédrico distorsionado,  $\text{CuN}_2\text{O}_4$ , en el que las posiciones ecuatoriales están ocupadas por dos nitrógenos y dos oxígenos pertenecientes al ligando hidrolizado, mientras que las dos posiciones apicales están ocupadas por dos moléculas de agua (figura 5.2). La carga positiva del complejo se compensa con dos átomos de cloruro que se encuentran en la red cristalina.

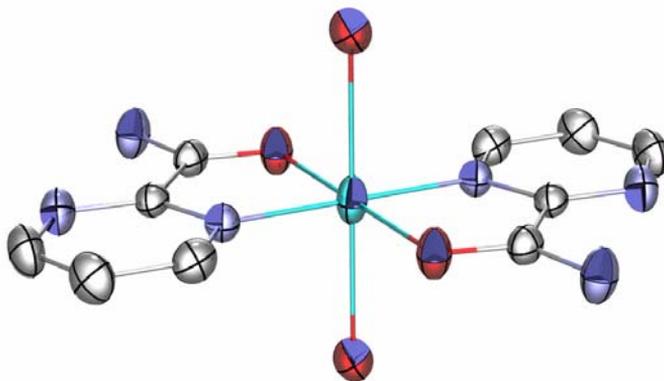


Figura 5.2. Monómero catiónico correspondiente al compuesto 1.

<b>[Cu(2-apym)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](Cl)<sub>2</sub> (34)</b>	
Fórmula	C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ClCu <sub>0.5</sub>
M <sub>r</sub> (g mol <sup>-1</sup> )	208.36
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P21/n
<i>a</i> [Å]	6.2560(8)
<i>b</i> [Å]	10.2240(12)
<i>c</i> [Å]	12.1340(15)
<i>β</i> [°]	94.540(3)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	773.67(16)
<i>Z</i>	4
<i>T</i> (K)	293(2)
<i>λ</i> (Å)	0.71069
<i>ρ</i> <sub>calcd</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.789
<i>μ</i> (mm <sup>-1</sup> )	1.786
GoF	0.850
R1a [ <i>I</i> > 2σ ( <i>I</i> )]	0.0331
wR2b [ <i>I</i> > 2σ ( <i>I</i> )]	0.0720

Tabla 5.1. Tabla cristalográfica del compuesto **34**.

Las distancias de enlace entre el átomo metálico y los átomos de nitrógeno y oxígeno pertenecientes al ligando, Cu-N<sub>apym</sub> y Cu-O<sub>apym</sub>, tienen valores de 1.965(2) y 1.992(2) Å, mientras que la distancia Cu-O<sub>agua</sub> es de 2.381(3) Å. Por otra parte, los ángulos de enlace *cis* del entorno de coordinación del Cu<sup>II</sup> están comprendidos entre 82.69(8)-97.31(8)°. Hay que destacar que el ángulo *cis* más pequeño corresponde con el ángulo de mordedura del ligando quelato con el átomo metálico. Los ángulos de enlace *trans* tienen un valor de 180° que viene impuesto cristalográficamente.

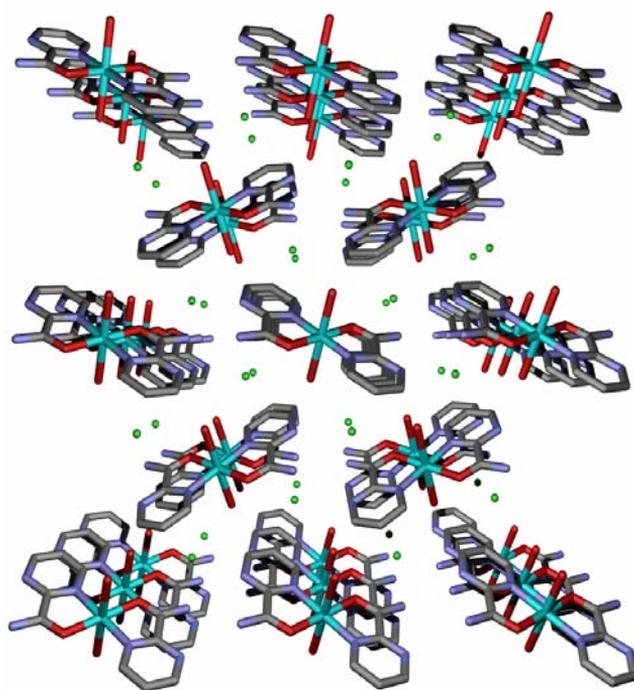


Figura 5.3. Red cristalina del compuesto 34.

En la figura 5.3 se muestra la red cristalina del complejo junto con las posiciones de los átomos de cloruro. Éstos, junto con las moléculas de agua coordinadas al  $\text{Cu}^{\text{II}}$  y con los nitrógenos de los grupos amido pertenecientes al ligando forman una complicada red de enlaces de hidrógeno (figura 5.4) que hace que los monómero se coloquen por capas en distinta orientación. Estas distancias de enlace de hidrógeno, O(1)-Cl(1) y N(4)-Cl(1) tienen valores de 3.237 y 3.160 Å, para la primera y 3.241 Å para la segunda.

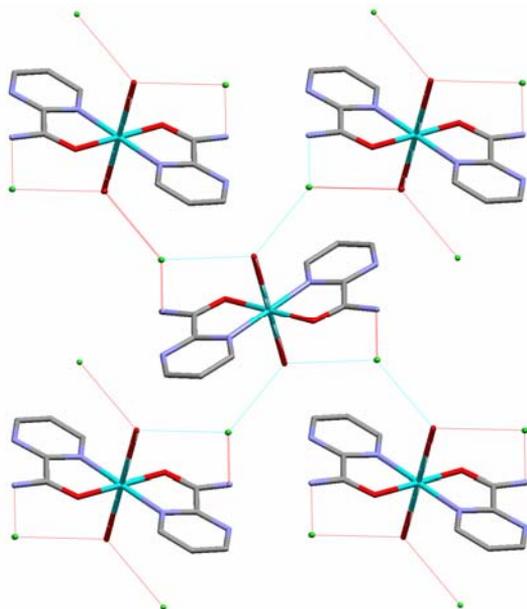


Figura 5.4. Red de enlaces de hidrógeno en la estructura del compuesto **34**.

### 5.3.2. Complejos $[\text{Co}_2(2\text{-cpym})_3(\text{OH})]$ (**35**) y $[\text{Fe}_2(2\text{-cpym})_3(\text{OH})]$ (**36**).

Estos compuestos consisten en unos polímeros bidimensionales catiónicos y poseen la peculiaridad de compensar la carga del complejo debido a la presencia de aniones  $\text{OH}^-$  que tienen dentro de los huecos generados en su estructura. Ambos compuestos cristalizan en el grupo P31m del sistema hexagonal, son isoestructurales y poseen el mismo motivo de repetición por lo que los analizaremos juntos.

#### 5.3.2.1. Estructura cristalina de los compuestos **35** y **36**.

El entorno del átomo metálico de este compuesto se muestra en la figura 5.5, mientras que en la tabla 5.2 se recogen los datos

cristalográficos de ambos compuestos. En ella se puede observar que un metal ( $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ) tiene una esfera de coordinación octaédrica distorsionada,  $\text{CoN}_3\text{O}_3$ , en la que sus 6 posiciones de coordinación están ocupadas por 3 ligandos 2-carboxi-pirimidina, de forma que cada ligando se une al metal a través de un nitrógeno de la pirimidina y un oxígeno del grupo carboxilato.

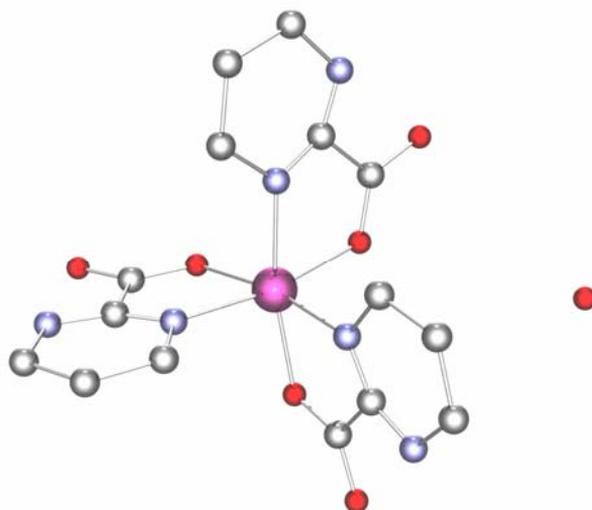


Figura 5.5. Entorno de coordinación del  $\text{Co}(\text{II})$  en el compuesto  $[\text{Co}_2(2\text{-cpym})_3(\text{OH})]$ .

Se podría decir que tanto los tres nitrógenos, como los tres oxígenos ocupan posiciones *fac* en la esfera octaédrica del metal. Las distancias de enlace  $\text{M}^{\text{II}}\text{-O}$  tienen unos valores comprendidos entre 2.096-2.097 Å para **35** y 2.097-2.101 Å para **36**, donde  $\text{M} = \text{Co}^{\text{II}}$  (**35**) o  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (**36**), mientras que las distancias  $\text{M}^{\text{II}}\text{-N}$  tienen unos valores que se encuentran en el rango 2.097-2.098 Å para **35** y 2.157-2.161 Å para **36**. Para el compuesto **35**, los ángulos de enlace cis O-Co-N, O-Co-O y N-Co-N tienen unos valores de 78.4(2), 94.1(5) y 94.2(4)°, mientras que los ángulos de enlace trans O-Co-N tienen el valor 169.1(2)°. Por otra parte, para el compuesto **36**, los ángulos de enlace cis O-Co-N, O-Co-O y N-Co-N tienen unos valores de 78.4(2), 94.1(5) y 94.2(4)°, mientras que los ángulos de enlace trans O-Co-N tienen el valor 169.1(2)°. Se forman unos

anillos de 6 miembros con forma hexagonal,<sup>4</sup> tal y como se observa en al figura 5.6.

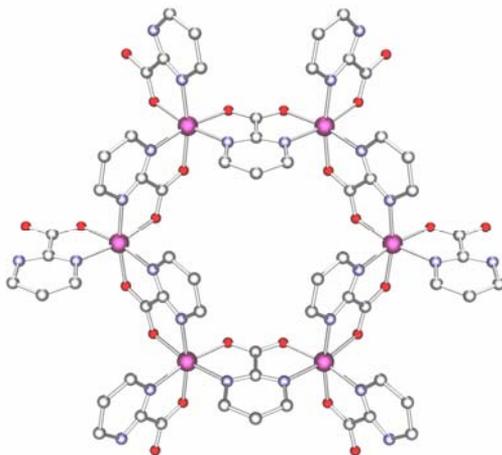


Figura 5.6. Anillos hexagonales formados en los compuestos **35** y **36**.

Debido a que este ligando bisdientado tiene un anillo aromático, éstos hacen que el hexágono parezca una cápsula (figura 5.7) que favorece la colocación del anión  $\text{OH}^-$  entre capas dentro de la estructura.

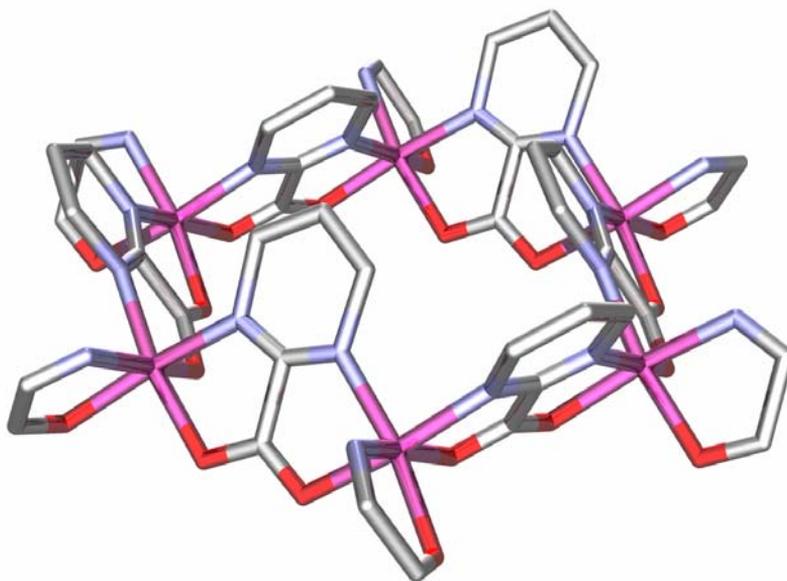


Figura 5.7. Similitud del anillos de 6 miembros con una cápsula.

En este anillo la distancia M-M (donde M = Co<sup>II</sup> o Fe<sup>II</sup>) en la arista del hexágono es de 5.514 Å para **35** y 5.597 Å para **36**, mientras que en la diagonal, la distancia M-M es de 11.026 Å para **35** y 11.196 Å para **36**. De esta forma se generan grandes huecos en la red cristalina en los que se introducen aniones OH<sup>-</sup> (figura 5.8), los cuales están colocados dentro de estos anillos y entre las capas poliméricas del complejo.

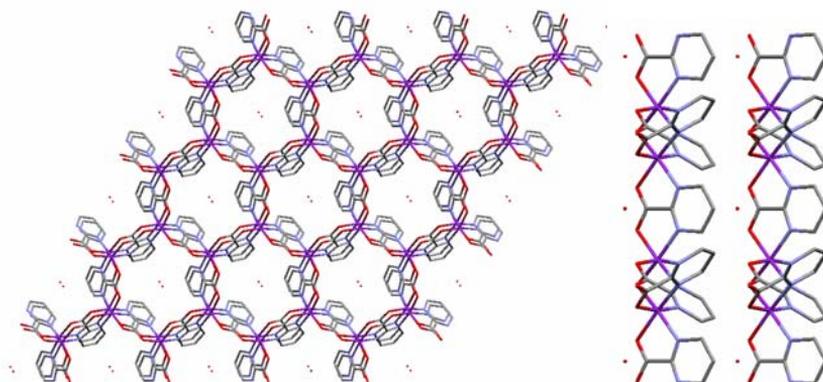


Figura 5.8. Vista de la red cristalina a lo largo del eje *c* (izquierda) y *b* (derecha) para los compuestos **35** y **36**.

Entre los huecos de la estructura se encuentran aniones OH<sup>-</sup>. Esto se dedujo de la densidad electrónica encontrada para estos átomos al llevara cabo la resolución cristalina de las estructuras. Además, para estar totalmente seguros de que los aniones eran OH<sup>-</sup> y no cloruros, se realizó sobre las muestras análisis por termogravimetría (TG), en los cuales (figura 5.8.b) se puede observar perfectamente que sobre los 100-120 °C hay una caída correspondiente a la pérdida de una molécula de OH<sup>-</sup> de aproximadamente un 3 %, lo que concuerda con la estructura propuesta.

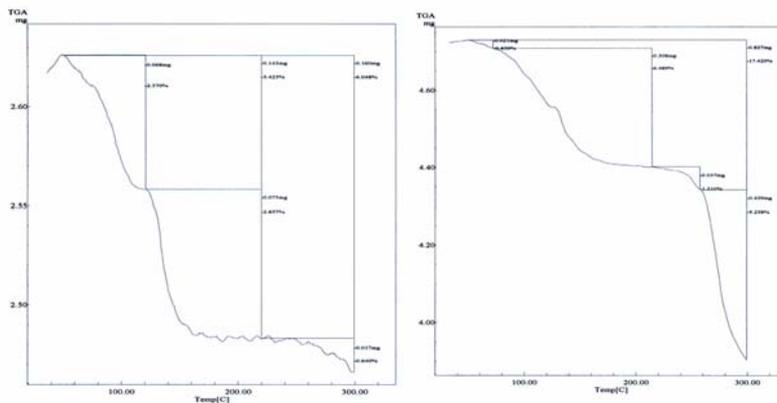


Figura 5.8.b. Espectros TG de los compuestos **35** y **36**.

	<b>[Co<sub>2</sub>(2-cpym)<sub>3</sub>(OH)] (35)</b>	<b>[Fe<sub>2</sub>(2-cpym)<sub>3</sub>(OH)] (36)</b>
Fórmula	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> N <sub>6</sub> O <sub>7</sub> Co <sub>2</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> N <sub>6</sub> O <sub>7</sub> Fe <sub>2</sub>
M <sub>r</sub> (g mol <sup>-1</sup> )	505.16	498.96
Sistema cristalino	Hexagonal	Hexagonal
Grupo espacial	P31m	P31m
a [Å]	9.548(5)	9.6956(14)
b [Å]	9.548(5)	9.6956(14)
c [Å]	6.077(5)	6.0530(12)
γ [°]	120	120
V [Å <sup>3</sup> ]	479.8(5)	492.78(14)
Z	1	1
T (K)	293(2)	293(2)
λ (Å)	0.71073	0.71073
ρ <sub>calcd</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.748	2.107
μ (mm <sup>-1</sup> )	1.781	1.757
GoF	1.168	1.105
R1a [I > 2σ (I)]	0.0747	0.0877
wR2b [I > 2σ (I)]	0.2067	0.2437

Tabla 5.2. Tabla cristalográfica del compuesto **35** y **36**.

### 5.3.2.2. Propiedades magnéticas del compuesto 35.

En la figura 5.9 se muestra el comportamiento magnético de esta muestra.

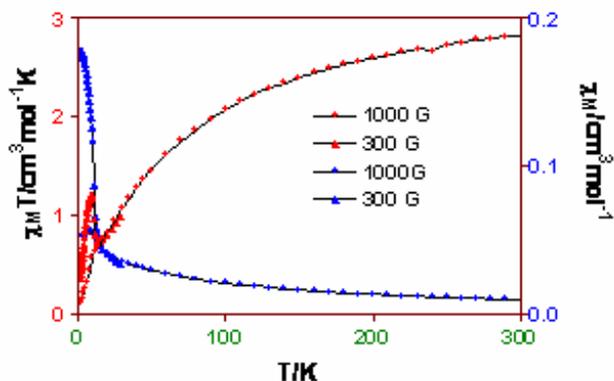


Figura 5.9. Dependencia del valor  $\chi_M T$  frente a  $T$  (valores en rojo) y variación de  $\chi_M$  con la  $T$  (valores azules) para el compuesto 35.

### 5.3.2.3. Propiedades magnéticas del compuesto 36.

En la figura 5.10 se muestra el comportamiento del compuesto.

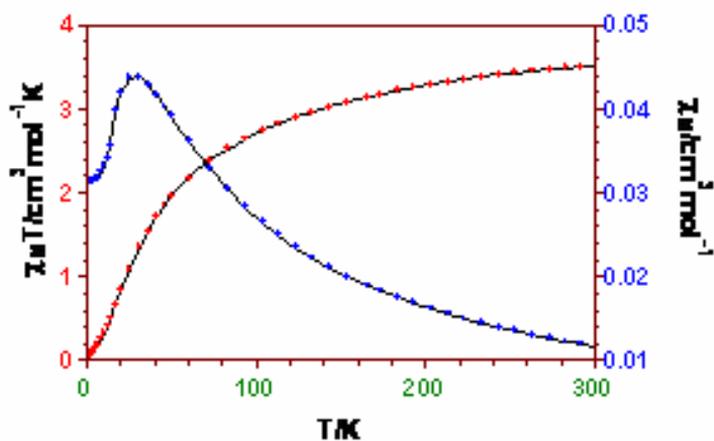


Figura 5.10. Dependencia del valor  $\chi_M T$  frente a  $T$  (valores en rojo) y variación de  $\chi_M$  con la  $T$  (valores azules) para el compuesto 36.

### 5.3.3. Complejo $[\text{Ni}_2(2\text{-cpym})_3(\text{OH})]$ (37).

Este compuesto no pudo aislarse en forma de monocristal para poder llevar a cabo la difracción de rayos X sobre cristal único. Sólo pudo obtenerse en forma de polvo microcristalino. De igual forma que en el caso de los compuestos **26**, **27** y **28** del capítulo anterior (apartado **4.3.3**), en este caso los compuestos **35**, **36** y **37** de  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{II}}$  y  $\text{Ni}^{\text{II}}$ , respectivamente, son isoestructurales. Sobre el compuesto  $[\text{Ni}_2(2\text{-cpym})_3(\text{OH})]$  (**37**) se han realizado medidas de análisis elemental, análisis por termogravimetría y se ha recogido su espectro de difracción de rayos X en polvo. No se ha resuelto su espectro de rayos X en polvo, sino que en este caso simplemente se ha recogido y comparado con los espectros teóricos de los compuestos **35** y **36** (isoestructurales) para observar la similitud entre ambos. Este es el motivo por el que no se puede presentar su estructura cristalina aunque gracias a otras técnicas se puede afirmar que es isoestructural con los anteriores y esto sirve para poder estudiar sus propiedades magnéticas.

#### 5.3.3.1. Estructura cristalina del compuesto **37**.

La estructura cristalina de este compuesto es isoestructural con la de los compuestos **35** y **36**. Esto se confirma tras analizar sus análisis elemental, el análisis termogravimétrico y compara su espectro de rayos X en polvo con un espectro teórico en polvo de los compuestos **35** y **36**.

En el análisis elemental experimental se obtuvo: C, 35.85; H, 3.64; N, 16.12. Esto está de acuerdo con el calculado para la fórmula  $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{N}_6\text{O}_7\text{Ni}_2$ : C, 35.14; H, 3.74; N, 16.39.

En la figura 5.11 se muestra el espectro TG del compuesto  $[\text{Ni}_2(2\text{-cpym})_3(\text{OH})]$  y en él se puede observar una pérdida de  $\text{OH}^-$  a unos 100-120 °C que concuerda perfectamente con lo obtenido en el caso de los compuestos **35** y **36**. Teóricamente se debería encontrar una pérdida de peso de 3.3 % y la encontrada experimentalmente es del 4.2 %, lo que concuerda aproximadamente.

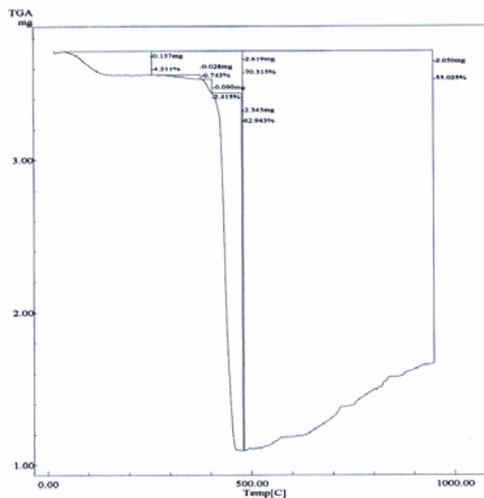


Figura 5.11. Espectro TG del compuesto **37**.

Por último se realizó un diagrama en polvo (figura 5.12) a la muestra del compuesto **37**.

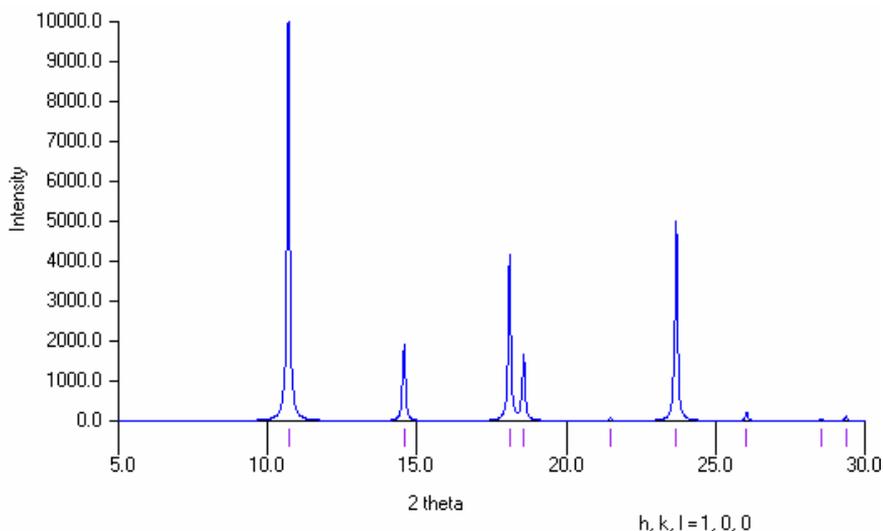


Figura 5.12. Diagrama en polvo de la muestra **37**.

### 5.3.4. Complejo $[\text{Co}_2(\text{ox})(\text{pmzt})_2]$ (**38**).

Este compuesto se obtuvo llevando a cabo una síntesis parecida a la que se realizó para obtener el compuesto  $\{[\text{Co}_2(2\text{-cpym})_3(\text{OH})]\}$  (**1**), pero en este caso se le añadió también acida sódica con el objetivo de llegar a obtener cristales del compuesto  $[\text{Co}(\text{pmzt})_2]$  (**3**) generando el ligando *pmzt* en el seno del reactor hidrotermal. En este caso se obtuvo cristales de **3**, cristales de **1** y cristales correspondientes al compuesto  $[\text{Co}_2(\text{ox})(\text{pmzt})_2]$ .

#### 5.3.4.1. Estructura cristalina del compuesto **38**.

La unidad asimétrica de este compuesto se muestra en a figura 5.13 y los datos cristalográficos se muestran en la tabla 5.3. Su estructura consiste en un polímero monodimensional de cobalto que utiliza el oxalato como ligando puente y el ligando tetrazolato como ligando quelato.

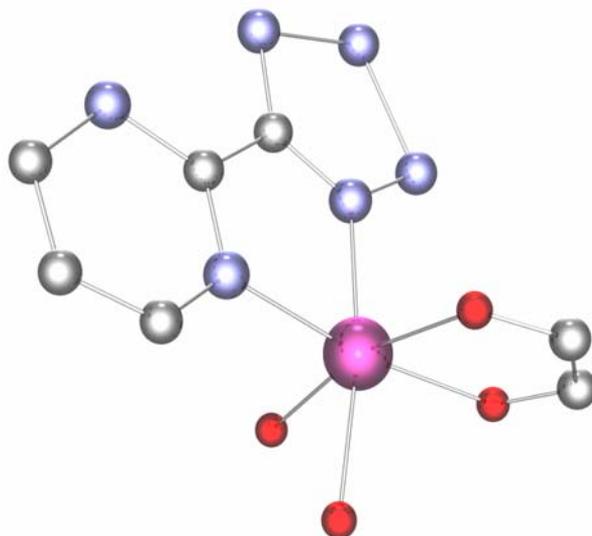


Figura 5.13. Unidad asimétrica del compuesto  $[\text{Co}_2(\text{ox})(\text{pmzt})_2]$ .

El cobalto tiene una geometría de coordinación octaédrica distorsionada,  $\text{CoN}_2\text{O}_4$ , en la que dos posiciones están ocupadas por dos nitrógenos pertenecientes al ligando tetrazolato que actúa cortando la propagación del complejo en esta dirección, mientras que las otras cuatro posiciones están ocupadas por 4 oxígenos pertenecientes a ligandos oxalato puente. Las distancias de enlace  $\text{Co-N}_{\text{ligando}}$  son de 2.086(8) y 2.104(10) Å, mientras que las distancias  $\text{Co-O}_{\text{oxalato}}$  tienen valores comprendidos en el rango 2.054(6)-2.108(8) Å. Los ángulos de enlace *cis* y *trans* en el octaedro tienen unos valores comprendidos entre 77.4(4)-96.9(3)° y 165.5(2)-171.3(3)°.

Según lo anterior, se forma una cadena monodimensional en zigzag<sup>5</sup> que se extiende en la dirección del eje *a* de la forma que se muestra en la figura 5.14.

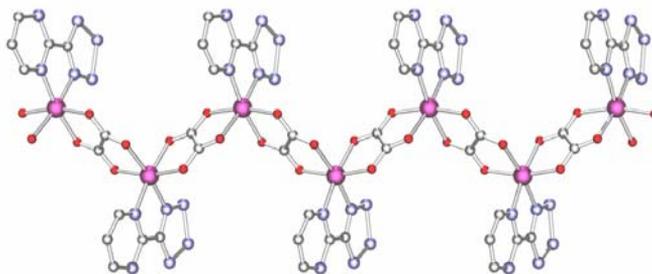


Figura 5.14. Cadena polimérica correspondiente al compuesto **10**.

La distancia  $\text{Co}\cdots\text{Co}$  a través del puente oxalato tiene un valor de 5.423(5) Å. Las cadenas están interpenetradas gracias a las interacciones  $\pi$ - $\pi$  que existen entre los ligandos tetrazolatos, tal y como se puede ver en la figura 5.15. Aunque los ligandos están separados por una distancia de 3.844 Å, las interacciones son bastante considerables ya que cada ligando tetrazolato interactúa mediante  $\pi$ - $\pi$  con otros dos ligandos que lo rodean de una cadena vecina.

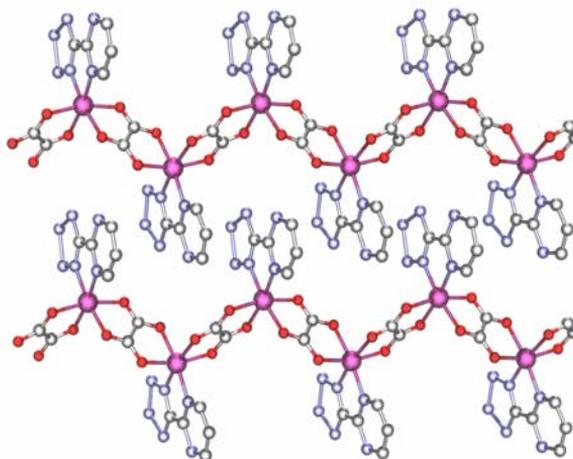


Figura 5.15. Apilamiento de cadena generando capas.

Según este apilamiento, las distancias entre cadenas tienen un valor de 9.518(6) Å. Se podría decir que el apilamiento entre cadenas interpenetradas genera una capa. Por lo tanto, la distancia que separa las capas entre las cuales ya no hay interacción  $\pi$ - $\pi$  es de 7.022 Å, ya que el

apilamiento de estas capas sería del tipo ABAB y la distancia entre dos capas de tipo A es de 14.044 Å. Esto se puede observar en la figura 5.16, en la que se muestra la separación entre capas (en vertical, 7.022 Å).

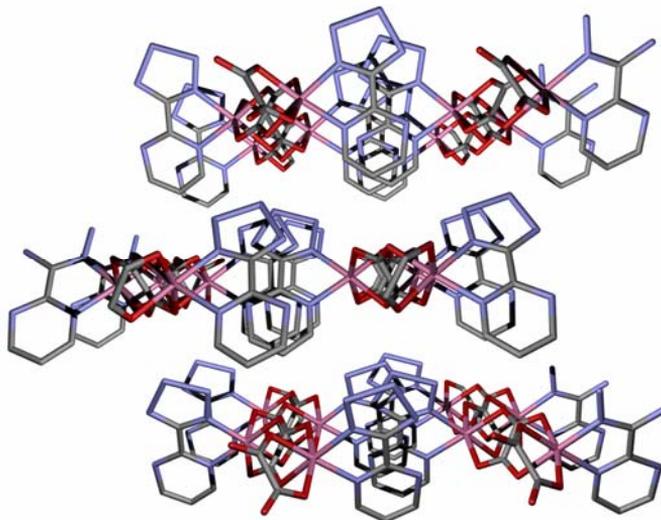


Figura 5.16. Apilamiento ABAB de las capas en el compuesto 10.

<b>[Co<sub>2</sub>(ox)(pmzt)<sub>2</sub>] (38)</b>	
Fórmula	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> N <sub>12</sub> O <sub>4</sub> Co <sub>2</sub>
M <sub>r</sub> (g mol <sup>-1</sup> )	499.8
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	Pna21
a [Å]	8.962(2)
b [Å]	9.518(2)
c [Å]	14.043(3)
β [°]	90
V [Å <sup>3</sup> ]	1197.8(4)
Z	3
T (K)	293(2)
λ (Å)	0.71073
ρ <sub>calcd</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.609
μ (mm <sup>-1</sup> )	1.444
GoF	0.977

R1a [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0768
wR2b [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.1969

Tabla 5.3. Tabla cristalográfica del compuesto **38**.

### 5.3.5. Complejo $K[Co_3(CN)_6(ox)]$ (**39**).

La estructura de este complejo es una red tridimensional polimérica aniónica formada por átomos de cobalto de valencia mixta. La carga aniónica del polímero está compensada por átomos de potasio existentes dentro del mismo.

#### 5.3.5.1. Estructura cristalina del compuesto **39**.

La unidad asimétrica de este complejo consiste en tres átomos de cobalto, de los cuales, el primero, Co(1), tiene un entorno octaédrico distorsionado en el que todas sus posiciones están ocupadas por grupos cianuro puente (figura 5.17). Los datos cristalográficos se recogen en la tabla 5.4.

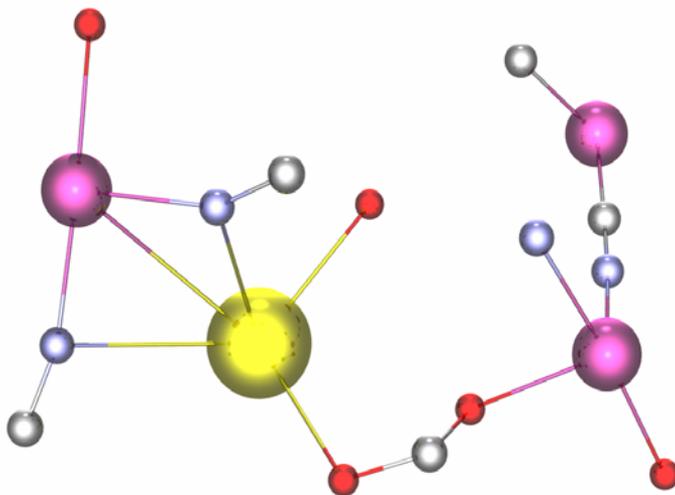


Figura 5.17. Unidad asimétrica del compuesto  $K[Co_3(CN)_6(ox)]$ .

Cada Co(1) se une, gracias a los cianuros, a tres átomos de Co(2) y tres átomos de Co(3). Los átomos de Co(3) también tienen una esfera de coordinación octaédrica distorsionada en la que tres posiciones están ocupadas por cianuros puente en disposición *mer*, dos posiciones están ocupadas por oxígenos pertenecientes al ligando oxalato puente y la última posición está ocupada por una molécula de agua. En este caso, los tres cianuros unen a un Co<sub>3</sub> con tres Co(1), mientras que el oxalato puente une el Co(3) al Co(2). Por último, existe un Co(2) que, al igual que los anteriores, tiene una esfera de coordinación octaédrica distorsionada en la que sus posiciones están ocupadas de igual forma que el átomo Co(3), es decir, tiene tres cianuros puente que lo unen con tres Co(1), tiene un oxalato que lo une con un Co(3) y tiene una molécula de agua. Aunque el entorno de coordinación de Co(3) es muy parecido a Co(3), son átomos cristalográficamente independientes. De esta forma se construye una red tridimensional de átomos de cobalto de valencia mixta (figuras 5.18 y 5.19).

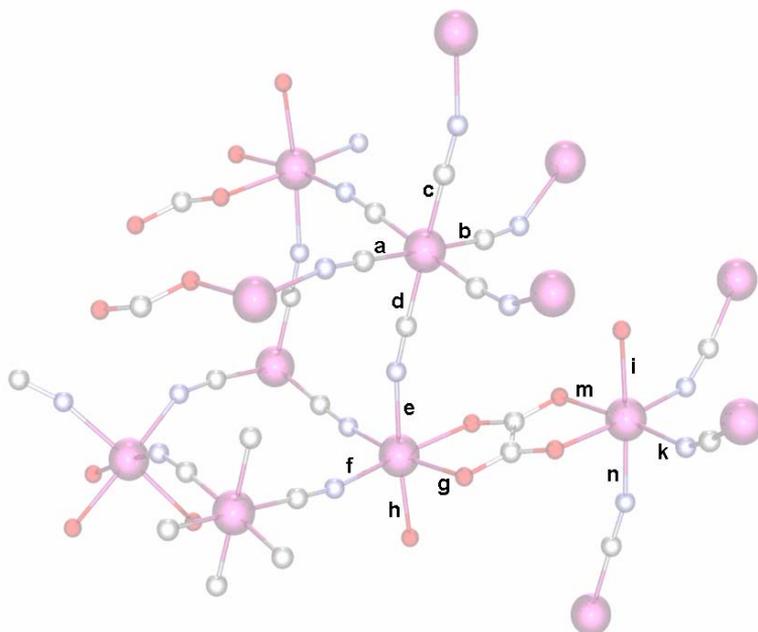


Figura 5.18. Distancias de enlace en los entornos de coordinación de los cobaltos. Cada letra indica un enlace. Mostrado en la siguiente figura.

	enlace	$d_{\text{enl}} (\text{Å})$
a	Co(1) - C(4)	1.900
b	Co(1) - C(5)	1.884
c	Co(1) - C(3)	1.867
d	Co(1) - C(1)	1.885
e	Co(3) - N(1)	2.085
f	Co(3) - O(2)	2.143
g	Co(3) - O(6)	2.112
h	Co(3) - N(2)	2.103
i	Co(2) - O(4)	2.181
k	Co(2) - N(6)	2.082
l	Co(2) - N(7)	2.087
m	Co(2) - O(1)	2.108

Figura 5.19. Códigos, enlaces y valor de las distancias de enlace mostrados en la figura anterior.

Para el átomo Co(1), las distancias de enlace  $\text{Co}^{\text{III}}\text{-C}_{\text{ciano}}$  tienen valores comprendidos entre 1.860(11)-1.888(8) Å. Los ángulos de enlace *cis* y *trans*  $\text{Co}^{\text{III}}\text{-C}_{\text{ciano}}$  tienen valores comprendidos entre 88.0(3)-91.7(3)° y 178.7(3)-179.6(5)° respectivamente.

Para el átomo Co(3), las distancias  $\text{Co-N}_{\text{ciano}}$  tiene valores comprendidos entre 2.089(6) y 2.095(10) Å, la distancia  $\text{Co-O}_{\text{oxalato}}$  es de 2.113(5) Å, mientras que la distancia  $\text{Co-O}_{\text{agua}}$  tiene un valor de 2.180(10) Å. Los ángulos de enlace *cis* y *trans* para el entorno del  $\text{Co}_2$  tienen valores comprendidos entre 79.1(3)-94.3(3)° y 172.4(2)-177.0(4)°.

Por último, para el Co(2), las distancias de enlace  $\text{Co}_2\text{-N}_{\text{ciano}}$  se encuentran en el rango 2.081(6)-2.111(11) Å, la distancia  $\text{Co}_2\text{-O}_{\text{oxalato}}$  es de 2.143(5) Å y la distancia  $\text{Co}_2\text{-O}_{\text{agua}}$  tiene un valor de 2.104(9) Å. Los ángulos de enlace *cis* y *trans* están comprendidos entre 77.7(3)-93.2(2)° y 170.5(2)-174.4(3)° respectivamente. Tanto en el  $\text{Co}_2$  como en el  $\text{Co}_3$  el menor ángulo *cis* se corresponde con el ángulo  $\text{O}_{\text{oxalato}}\text{-Co-O}_{\text{oxalato}}$ .

En la figura 5.20 se muestra una en perspectiva una vista a lo largo del eje *b* de la red tridimensional de este compuesto.

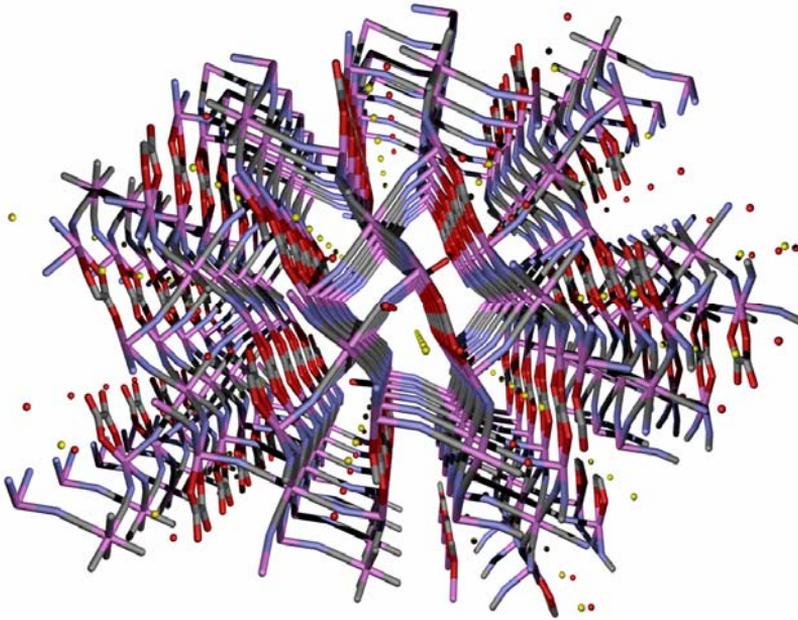
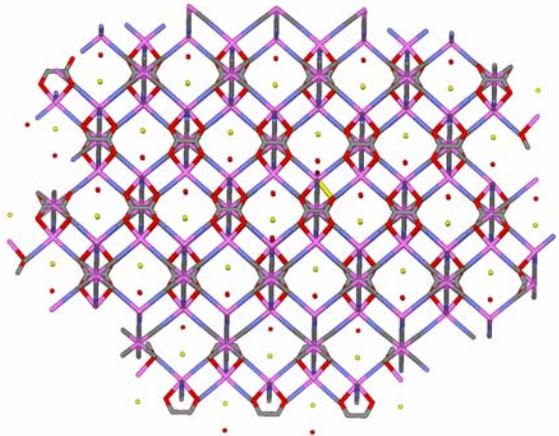


Figura 5.20. Vista en perspectiva de la red tridimensional a lo largo del eje *b*.

Sin embargo, en la dirección del eje *a* se observan canales con forma de cuadrados. Esto es debido a que la estructura está formada por unidades de cubanos en los que los átomos de cobalto son los vértices de los



mismos.

Figura 5.21. Vista en perspectiva de la red tridimensional a lo largo del eje *a*.

Si se observa con detenimiento la red tridimensional se puede observar la existencia de unidades “casi” cúbicas (cubanos) como la que se muestra en la figura j.

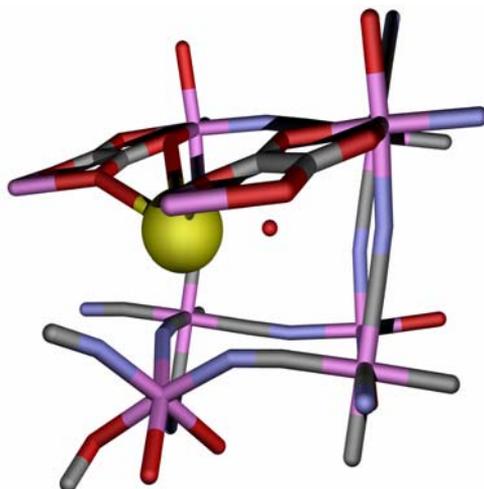


Figura 5.22. Cubano perteneciente a la red tridimensional del compuesto 3.

En esta figura se puede contemplar perfectamente un cubano al que le falta uno de los vértices superiores. Dentro de estos cubanos se encuentran localizados átomos de potasio que compensan la carga aniónica del polímero tridimensional estudiado. Este átomo de potasio juega un papel muy importante en la formación de esta estructura debido a que existe interacción entre él y algunos átomos de la estructura como por ejemplo los oxígenos pertenecientes al ligando oxalato puente.

<b>K[Co<sub>3</sub>(CN)<sub>6</sub>(ox)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (39)</b>	
Fórmula	C <sub>32</sub> N <sub>24</sub> O <sub>28</sub> K <sub>4</sub> Co <sub>12</sub>
M <sub>r</sub> (g mol <sup>-1</sup> )	2031.2
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	Pnma
a [Å]	23.064(5)
b [Å]	7.442(2)
c [Å]	9.846(2)

$\beta$ [°]	90
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	
$Z$	
$T$ (K)	
$\lambda$ (Å)	
$\rho_{\text{calcd}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	
GoF	
R1a [ $ I  > 2\sigma(I)$ ]	
wR2b [ $ I  > 2\sigma(I)$ ]	

---

Tabla 5.4. Tabla cristalográfica del compuesto **39**.

### 5.3.5.2. Propiedades magnéticas del compuesto **39**.

Este compuesto presenta un claro comportamiento ferromagnético. Sus valores se expresan en la gráfica 5.23. Posteriormente se hizo un cálculo para obtener los valores teóricos.

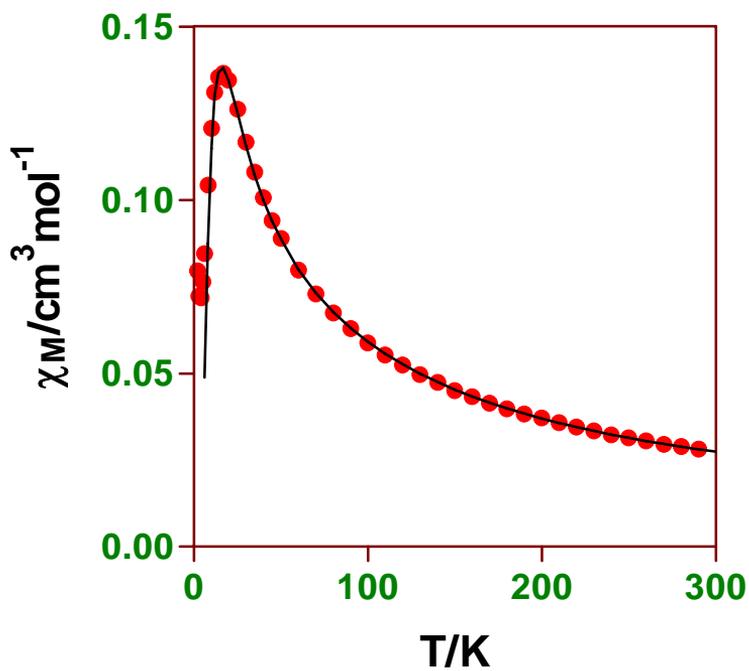
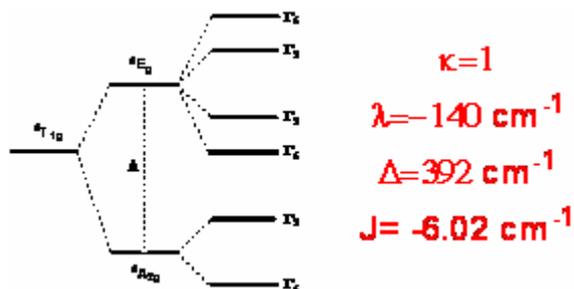
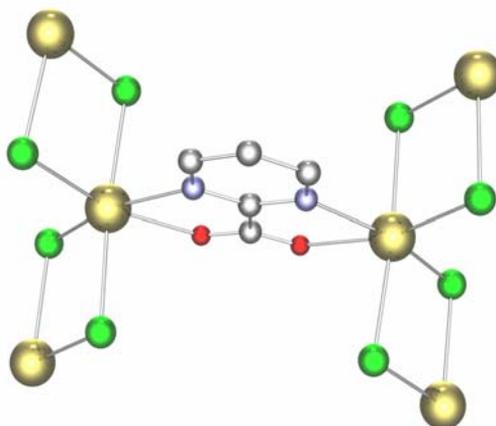


Figura 5.23. Dependencia de  $\chi_M$  frente a T para el compuesto **39**.

### 5.3.6. Complejos $\text{NH}_4[\text{Cd}(\text{2-cpym})(\text{Cl})_2] \cdot \text{MeOH}$ (**40**).

La estructura cristalina de este compuesto consiste en capas bidimensionales formadas por iones  $\text{Cd}^{\text{II}}$ , el ligando 2-carboxipirimidina que actúa como ligando bidentado entre dos cadmios, y átomos cloro puente que unen iones cadmio. En la figura 5.24 se puede observar un crecimiento de la unidad asimétrica de entorno a un ligando 2-carboxipirimidina. Los datos cristalográficos se muestran en la tabla 5.5.

Figura 5.24. Unidad asimétrica del compuesto  $\text{NH}_4[\text{Cd}(\text{2-cpym})(\text{Cl})_2] \cdot \text{MeOH}$ .

Los átomos de  $\text{Cd}^{\text{II}}$  tienen una esfera de coordinación octaédrica distorsionada en la que dos de sus posiciones de coordinación están ocupadas por un nitrógeno y un oxígeno pertenecientes a un ligando 2-carboxipirimidina, mientras que las otras 4 están ocupadas por 4 átomos

de cloro, siendo dos de ellos independientes cristalográficamente. Estos dos átomos de cloro unen dos átomos de  $\text{Cd}^{\text{II}}$ . La distancia de enlace  $\text{Cd}^{\text{II}}-\text{N}_{\text{ligando}}$  es de 2.356(5) Å, la distancia  $\text{Cd}^{\text{II}}-\text{O}_{\text{ligando}}$  tiene un valor de 2.365(4), mientras que las distancias  $\text{Cd}^{\text{II}}-\text{Cl}$  tienen valores comprendidos en el rango 2.534(15)-2.684(16) Å. Los ángulos de enlace cis y trans en el entorno octaédrico de  $\text{Cd}^{\text{II}}$  tienen unos valores comprendidos entre 70.53(15)-98.02(5)° y 162.56(11)-174.50(5)° respectivamente. Por otro lado también cabe destacar que los ángulos generados por los átomos de cloro puente,  $\text{Cd}^{\text{II}}-\text{Cl}-\text{Cd}^{\text{II}}$ , tienen unos valores de 91.80(4) y 92.55(5)°.

Atendiendo al modo de coordinación del cadmio y a los ligandos puente existentes en la estructura, la red cristalina formada para este complejo tiene la forma que se muestra en la figura 5.26.

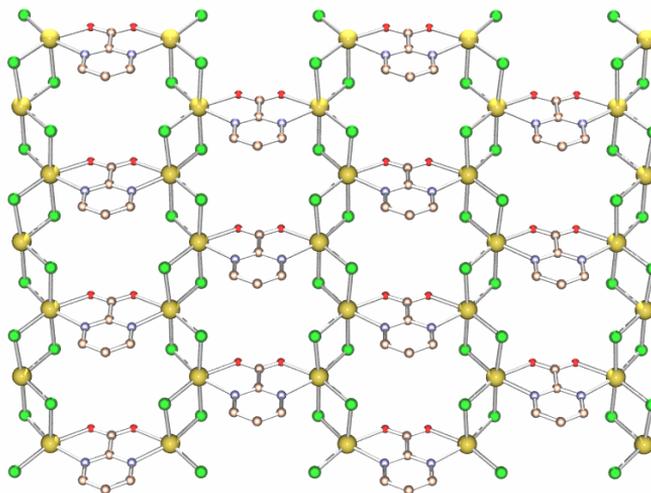


Figura 5.25. Capa correspondiente al compuesto 40.

En esta figura se puede observar que el polímero es bidimensional y que dentro de una misma capa se forma anillos de 6 miembros (5.26) formados por 6 cadmios puenteados por 2 ligandos 2-carboxipirimidina y 4 átomos de cloro.

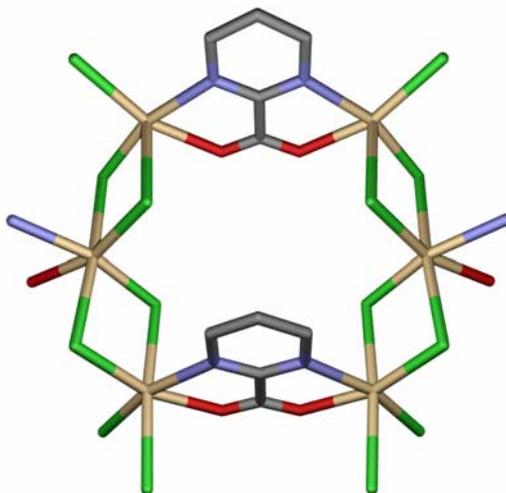


Figura 5.26. Anillo de seis átomos metálicos.

<b>[Cd(2-cpym)(Cl)<sub>2</sub>](H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) (40)</b>	
Fórmula	
M <sub>r</sub> (g mol <sup>-1</sup> )	
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	Cmcm
a [Å]	15.175(1)
b [Å]	6.909(5)
c [Å]	27.353(2)
β [°]	90
V [Å <sup>3</sup> ]	2867.8(4)
Z	16
T (K)	297(2)
λ (Å)	0.71073
ρ <sub>calcd</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	2.82
μ (mm <sup>-1</sup> )	3.73
GoF	1.104
R1a [I > 2σ (I)]	0.0385
wR2b [I > 2σ (I)]	0.1063

Tabla 5.5. Tabla cristalográfica del compuesto **40**.

Dentro de este anillo de 6 miembros, la distancia  $\text{Cd}^{\text{II}}\cdots\text{Cd}^{\text{II}}$  a través del ligando 2-carboxipirimidina es de 6.133 Å, mientras que la distancia  $\text{Cd}^{\text{II}}\cdots\text{Cd}^{\text{II}}$  a través del átomo de cloro puente es de 3.748 Å. Por lo tanto, los anillos hexagonales formados no serán hexágonos perfectos y tendrán unas distancias  $\text{Cd}^{\text{II}}\cdots\text{Cd}^{\text{II}}$ , de vértices a vértices en el anillo, de 9.042 y 9.238 Å.

### 5.3.7. Complejo $[\text{Mn}_2(\text{ox})(\text{Cl})_2]$ (41).

La estructura cristalina de este compuesto consiste en un polímero tridimensional formado por iones manganeso, ligandos oxalato y cloro puentes.

#### 5.3.7.1. Estructura cristalina del compuesto 41.

La unidad asimétrica se puede observar en la figura 5.27, mientras que si se hace crecer un poco (figura 5.28) se puede observar que tanto el ligando oxalato como el átomo de cloro hacen de puente entre el mismo átomo metálico de manganeso(II) ajustándose de esta forma las cargas en el polímero. Los datos cristalográficos de este compuesto se recogen en la tabla 5.6.

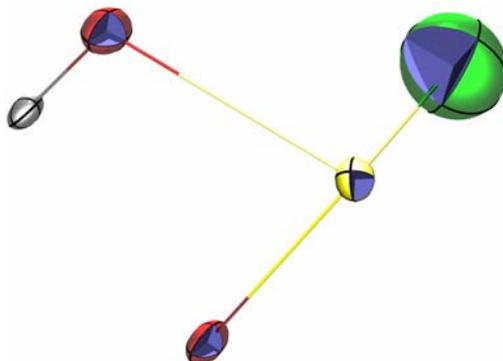


Figura 5.27. Unidad asimétrica del compuesto  $[\text{Mn}_2(\text{ox})(\text{Cl})_2]$ .

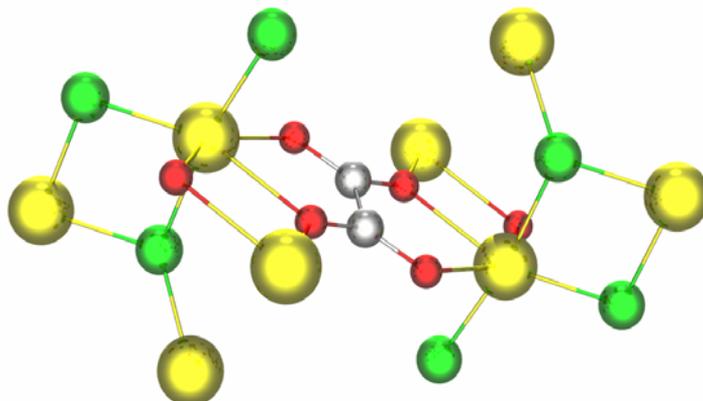


Figura 5.28. Formas de unión de los átomos de Mn(II) a través de los oxalato y cloro puentes.

En la figura 5.28 se observa que el átomo de manganeso tiene una esfera de coordinación octaédrica bastante distorsionada en la que tres posiciones están ocupadas por oxígenos pertenecientes a ligandos oxalato en posición *mer* y las otras tres posiciones restantes están ocupadas por átomos de cloro puente. Estos átomos de cloro hacen de puente entre tres átomos de manganeso(II). Las distancias de enlace Mn-O<sub>oxalato</sub> tienen valores de 2.276(7) y 2.296(6) Å, mientras que las distancias Mn-Cl tienen valores comprendidos en el rango 2.119(6)-2.1885(6) Å. Los ángulos de enlace cis y trans para el entorno octaédrico de coordinación tienen valores comprendidos en los rangos 71.9(2)-124.9(2)° y 146.5(2)-170.5(3)°, respectivamente. Por otra parte, el ángulo de enlace O-Mn<sup>II</sup>-O correspondiente a la mordedura del ligando oxalato tiene un valor de 71.9(2)°, mientras que el ángulo correspondiente al puente Cl-Mn<sup>II</sup>-Cl tiene un valor comprendido entre 98.4(2) y 123.1(3)°.

Si se observa la red cristalina a lo largo del eje *b* (figura 5.29) se ve claramente cómo los átomos de cloro (verde) hacen de puente entre tres átomos de manganeso, mientras que se puede distinguir en perspectiva que los oxalatos hacen de puente entre Mn(II) en la dirección del eje *a*.

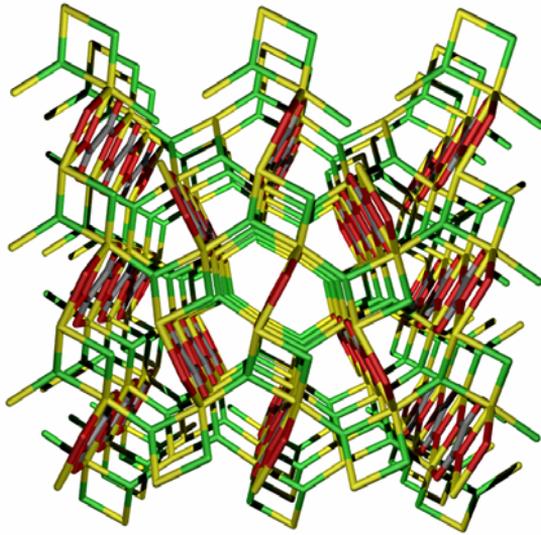


Figura 5.29. Perspectiva de la red tridimensional a lo largo del eje *b*.

En la dirección del eje *b* se observa mejor cómo unen los ligandos oxalato a los átomos de manganeso (figura 5.30).

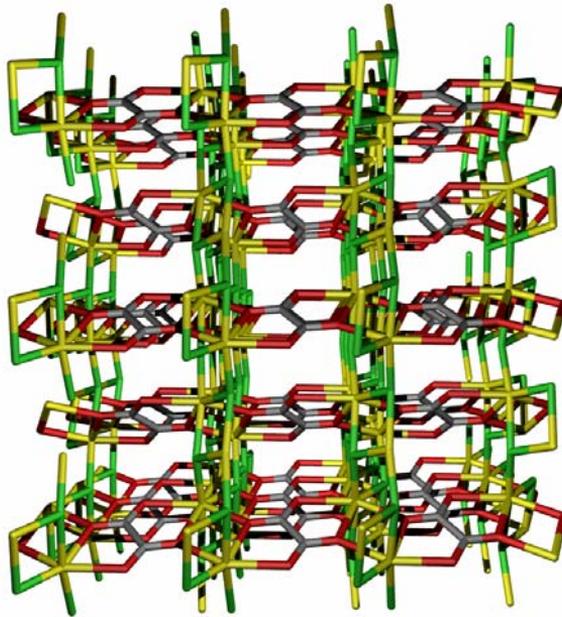


Figura 5.30. Perspectiva de la red tridimensional a lo largo del eje *a*.

Según esta perspectiva se podría decir que los átomos de cloro unen “cadenas de oxalatos-manganeso”. Si aislamos una de las “cadenas” se puede concretar que un oxalato es capaz de unir cuatro átomos metálicos de manganeso, de forma que uno de los átomos de oxígeno del oxalato se coordina a dos átomos de manganeso mientras que el otro oxígeno lo hace a tres.

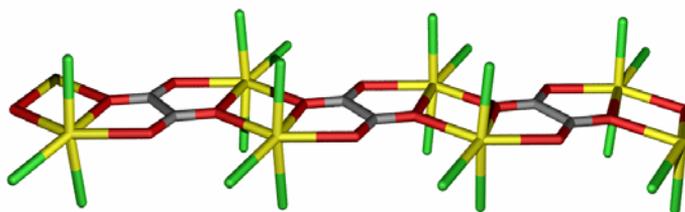


Figura 5.31. Cadena correspondiente al compuesto 41.

<b>[Mn<sub>2</sub>(ox)(Cl)<sub>2</sub>] (41)</b>	
Fórmula	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> Mn <sub>2</sub>
M <sub>r</sub> (g mol <sup>-1</sup> )	268.8
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P21/c
<i>a</i> [Å]	5.926(8)
<i>b</i> [Å]	5.695(7)
<i>c</i> [Å]	7.501(10)
<i>β</i> [°]	91.117(2)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	253.09(6)
<i>Z</i>	1
<i>T</i> (K)	297(2)
<i>λ</i> (Å)	0.71073
<i>ρ</i> <sub>calcd</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	0.961
<i>μ</i> (mm <sup>-1</sup> )	1.496
GoF	1.222
R1a [ <i>I</i> > 2σ ( <i>I</i> )]	0.0809
wR2b [ <i>I</i> > 2σ ( <i>I</i> )]	0.2578

Tabla 5.6. Tabla cristalográfica del compuesto 41.

### 5.3.8. Complejo $[\text{Cd}_2(\text{ox})(\text{Cl})_2(\text{bpym})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (42).

Este complejo consiste en un polímero bidimensional formado por átomos de cadmio, ligandos oxalato puente, ligandos bispirimidina puente, átomos de oxígeno terminales pertenecientes a moléculas de agua y átomos de cloro terminales. La unidad asimétrica se muestra en la figura 5.32. Los datos cristalográficos se recogen en la tabla 5.7.

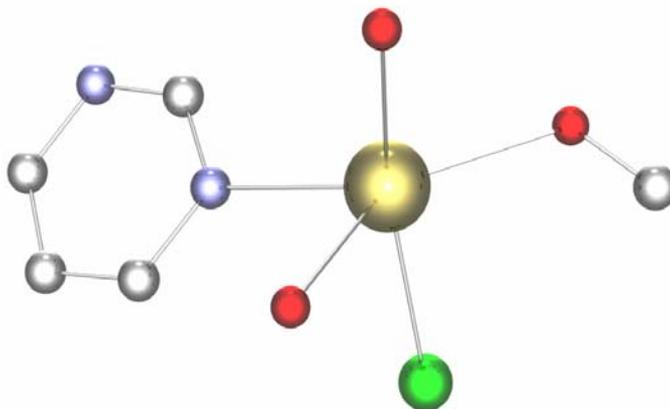


Figura 5.32. Unidad asimétrica del compuesto  $[\text{Cd}_2(\text{ox})(\text{Cl})_2(\text{bpym})(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

Al aplicar las operaciones de simetría correspondientes sobre la unidad asimétrica se observa que el cadmio tiene una geometría de coordinación de bipirámide pentagonal con un índice de coordinación siete en el que el átomo de cadmio tiene tres posiciones ocupadas por tres oxígenos correspondientes a dos ligandos oxalato puente distintos (uno coordina por 2 oxígenos en forma quelato, mientras que el otro lo hace sólo por uno), dos posiciones están ocupadas por dos nitrógenos correspondientes al mismo ligando bispirimidina y en las dos posiciones apicales restantes tiene una molécula de agua y un cloro respectivamente. Las distancias de enlace  $\text{Cd}-\text{O}_{\text{oxalato}}$  tienen valores comprendidos entre de 2.340(2) y 2.428(2) Å, las distancias de enlace  $\text{Cd}-\text{N}_{\text{bispy}}$  son de 2.424(2) y 2.444(2) Å, mientras que las distancias apicales  $\text{Cd}-\text{O}_{\text{agua}}$  y  $\text{Cd}-\text{Cl}$  tienen valores de 2.319(3) y 2.615(8) Å,

respectivamente. Los ángulos de enlace en el plano ecuatorial tienen los valores expuestos en la figura 5.33, cercanos a los  $72^\circ$  esperados en principio en un plano con cinco ángulos iguales.

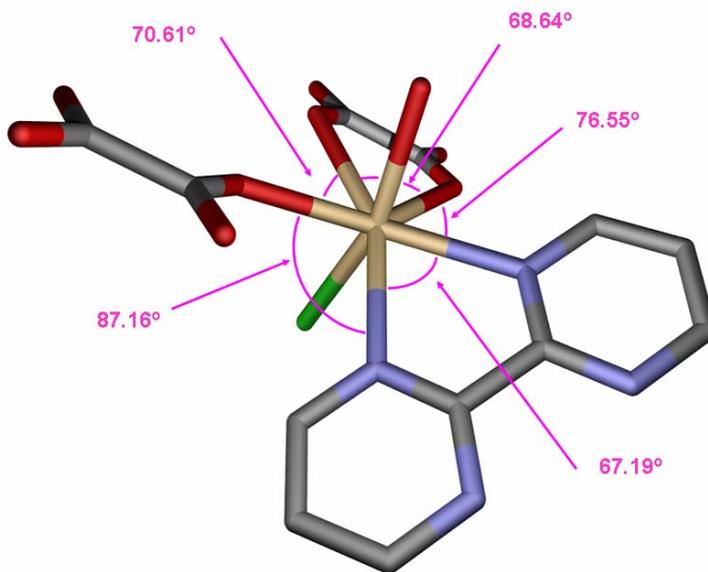


Figura 5.33. Ángulos de enlace en el plano ecuatorial del compuesto.

Por otra parte, los ángulos de enlace *cis* Cl-Cd-X (donde X es cualquier posición ecuatorial) tienen valores comprendidos entre  $83.81(5)$  y  $118.51(6)^\circ$ , mientras que el ángulo *trans* Cl-Cd-O<sub>agua</sub> está bastante alejado de la linealidad con un valor de  $161.78(8)^\circ$ .

En la figura 5.34 se muestra la capa bidimensional del compuesto, basándonos en ella se puede describir el compuesto como “cadenas de oxalato” unidas por ligandos bispirimidina que generan una capa. Las cadenas de oxalato son parecidas a las formadas en el complejo **6**, en las que un oxalato hace de puente entre cuatro átomos metálicos.

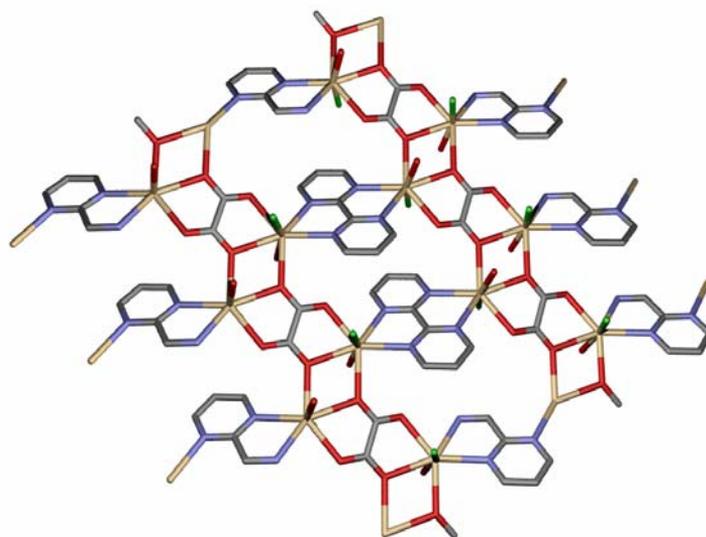


Figura 5.34. Capa bidimensional correspondiente al compuesto 7.

En este caso, la distancia Cd...Cd a través de un oxalato es de 5.925 (línea naranja) y 6.065 (línea verde) Å, mientras que la distancia Cd...Cd a través de dos ligandos oxalato es de 3.891 (línea celeste) Å. En este último caso, los dos cadmios junto con dos oxígenos de distintos oxalatos forman un rombo perfecto. Por otra parte, la distancia Cd...Cd a través del ligando bispirimidina puente es de 6.417 (línea azul) Å.

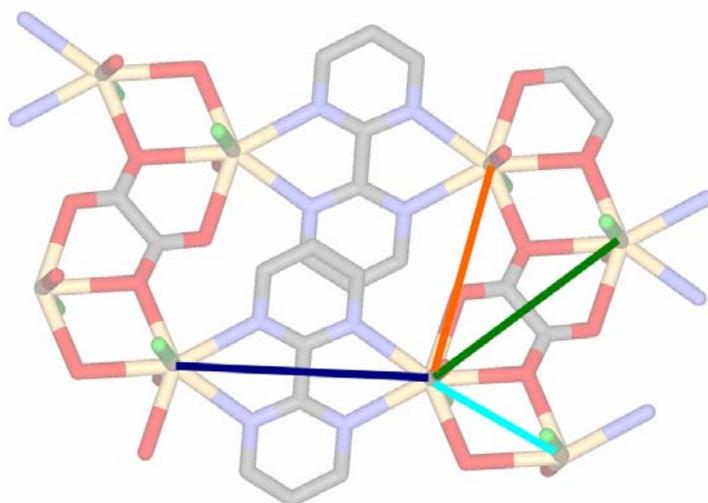


Figura 5.35. Distancias de enlace entre átomos metálicos.

En la figura 5.36 se muestra la red cristalina del complejo A826 vista a lo largo del eje *c*.

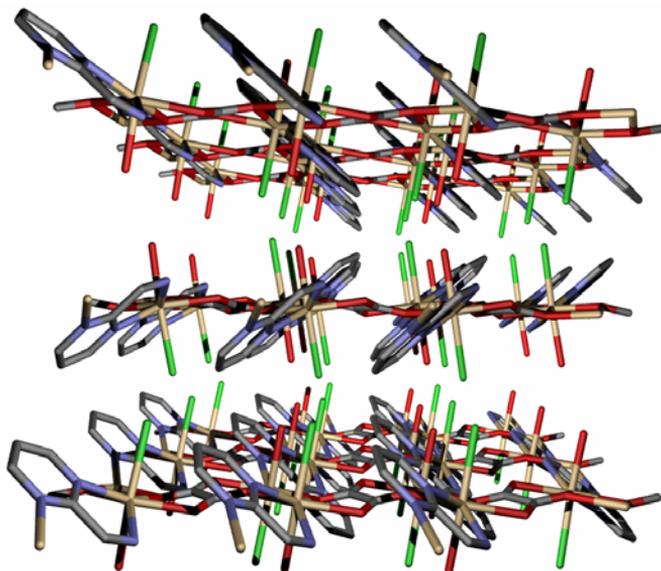


Figura 5.36. Apilamiento de capas en el compuesto 7.

Esta forma de apilamiento (ABAB) de las capas se da gracias a una complicada red de enlace de hidrógeno que involucran átomos de oxígeno y cloro apicales (figura 5.37).

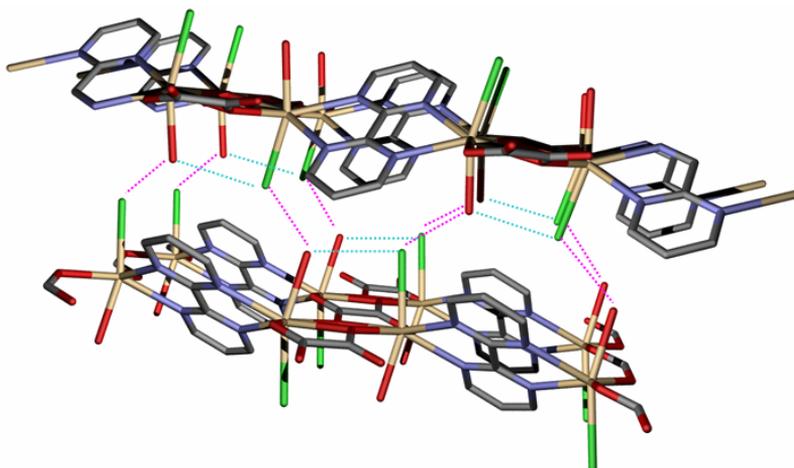


Figura 5.37. Enlaces de hidrógeno entre capas.

En la figura anterior se observan los dos tipos de enlace de hidrógeno que se pueden formar entre los átomos de oxígeno y cloro de una misma capa (3.208 Å, línea azul) y distintas capas (3.119 Å, línea roja).

<b>[Cd<sub>2</sub>(ox)(Cl)<sub>2</sub>(bpym)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (42)</b>	
Fórmula	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> Cd <sub>2</sub>
M <sub>r</sub> (g mol <sup>-1</sup> )	465.4
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P21/c
a [Å]	5.925(5)
b [Å]	13.347(1)
c [Å]	9.960(8)
β [°]	92.056(1)
V [Å <sup>3</sup> ]	787.19(11)
Z	4
T (K)	297(2)
λ (Å)	0.71073
ρ <sub>calcd</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	2.349
μ (mm <sup>-1</sup> )	3.382
GoF	1.061
R1a [I > 2σ (I)]	0.0242
wR2b [I > 2σ (I)]	0.0554

Tabla 5.38. Tabla cristalográfica del compuesto 42.

### 5.3.9. Complejo [Mn<sub>3</sub>(2-cpym)(CN)(OH)<sub>4</sub>] (43).

Este complejo posee una estructura tridimensional en la coexisten átomos de manganeso(II), grupos cianuros puente, átomos de oxígeno puente y ligandos 2-carboxipirimidina que también actúan como puente entre dos átomos metálicos.

### 5.3.9.1. Estructura cristalina del compuesto 9.

En la figura 5.39 se muestra la unidad asimétrica de este compuesto. Sus datos cristalográficos se recogen en la tabla 5.8.

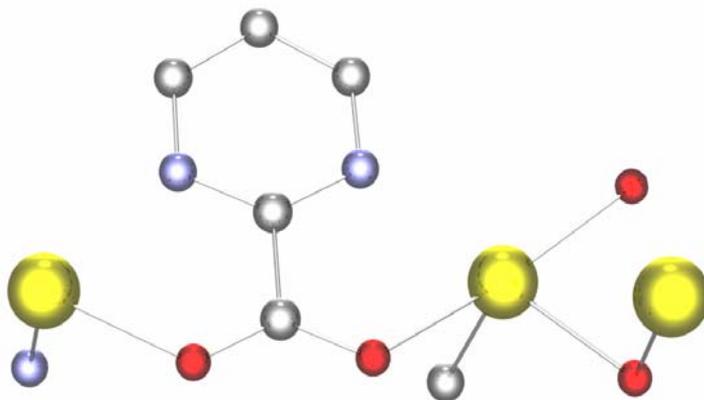


Figura 5.39. Unidad asimétrica del compuesto  $[\text{Mn}_3(2\text{-cpym})(\text{CN})(\text{OH})_4]$ .

En esta figura se puede observar que en la red cristalina existen 3 átomos de manganeso independientes cristalográficamente. Los tres átomos de Mn(II) tienen una geometría de coordinación octaédrica distorsionada.

El átomo de Mn(1) tiene dos posiciones ocupadas por un nitrógeno y un oxígeno pertenecientes al ligando puente 2-carboxipirimidina, el cual actúa de puente entre el Mn(1) y el Mn(2). Una posición está ocupada por un carbono de un grupo cianuro que hace de puente entre este Mn(1) y un Mn(29). Las tres posiciones restantes están ocupadas por tres oxígenos que hacen de puentes entre Mn(1) y Mn(3). En la figura 5.40 se muestra que entre los Mn(1), Mn(3) y los O puente se forman cubos, mientras que entre los Mn(1), Mn(2) y los grupos cianuro que los unen se forman cuadrados. En el cubo, las distancias Mn(1)···Mn(1) a través de un puente de oxígeno en las caras tienen un valor de 3.380 Å, mientras que las distancias Mn(1)···Mn(3) a través de otro puente de oxígeno en otra de las caras son de 3.224 Å. Los ángulos de enlace Mn(1)-Mn(3)-Mn(1) tienen valores en el cubo de 63.22(2) y

116.78(2)°. Por otro lado en el cuadrado formado por Mn1 y Mn2, las distancias Mn(1)···Mn(2) son 5.549 Å a través del grupo cianuro y 5.861 Å a través de la 2-carboxipirimidina. Los ángulos de enlace Mn(1)-Mn(2)-Mn(1) y Mn(2)-Mn(1)-Mn(2) tienen valores en el cubo de 99.47(2) y 80.53(2)°. Además los Mn(1) y Mn(2) que forman el cuadrado son coplanares con un ángulo de torsión de 0°.

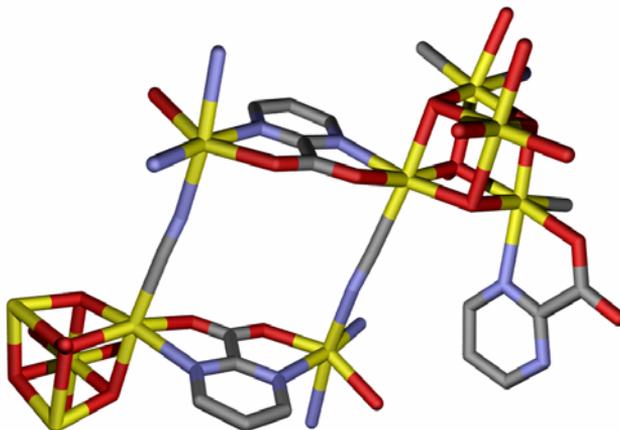


Figura 5.40. Cubos y cuadrados contenidos dentro de la estructura del compuesto 8.

El átomo de Mn2 tiene un entorno de coordinación octaédrico distorsionado en el que 4 posiciones están ocupadas por dos ligandos 2-carboxipirimidina, mientras que en las dos restantes se sitúan dos nitrógenos correspondientes a los grupos cianuro con los que forma el cuadrado visto anteriormente. El Mn3 está rodeado en su entorno octaédrico distorsionado por 6 átomos de oxígeno puente que lo unen con seis Mn1 formando de esta forma un cubo. Por lo tanto, el Mn3 es el vértice que se comparte entre los dos cubos. Esto se puede observar en la figura 5.41 el átomo de Mn3 es el vértice en común entre los dos cubos, mientras que los átomos Mn1 son los seis restantes.

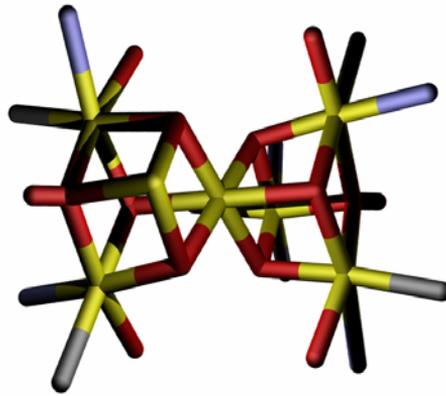


Figura 5.41. Cubos unidos por un vértice (Mn(3)).

Por otra parte si vemos a lo largo del eje *c* la estructura tridimensional formada (figura 5.42), se puede observar que parece formarse motivos de repetición hexagonales.

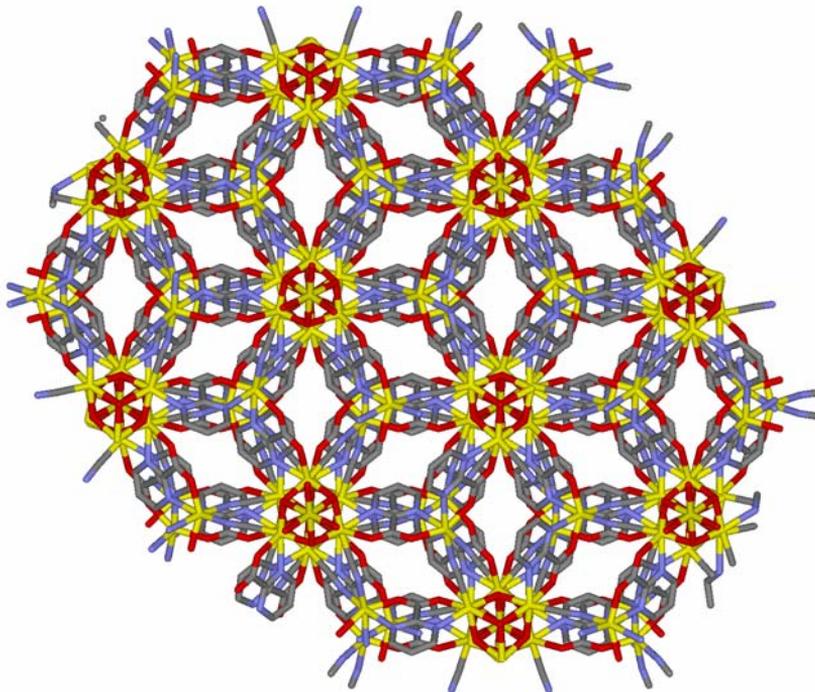


Figura 5.42. Red tridimensional del compuesto **8** vista a lo largo del eje *c*.

A continuación se verán las distancias y ángulos de enlace de los entornos de coordinación de cada uno de los tres manganesos existentes en la unidad asimétrica.

<b>[Mn<sub>3</sub>(2-cpym)(CN)(OH)<sub>4</sub>] (43)</b>	
Fórmula	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub> Mn <sub>3</sub>
M <sub>r</sub> (g mol <sup>-1</sup> )	381.7
Sistema cristalino	Hexagonal
Grupo espacial	R-3c
<i>a</i> [Å]	21.237(7)
<i>b</i> [Å]	21.237(7)
<i>c</i> [Å]	22.657(1)
γ [°]	120
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	8849.1(6)
<i>Z</i>	18
<i>T</i> (K)	100(2)
λ (Å)	0.71073
ρ <sub>calcd</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.456
μ (mm <sup>-1</sup> )	0.972
GoF	1.239
R1a [ <i>I</i> > 2σ ( <i>I</i> )]	0.0613
wR2b [ <i>I</i> > 2σ ( <i>I</i> )]	0.1525

Tabla 5.8. Tabla cristalográfica del compuesto **43**.

El Mn(1) tiene un entorno de coordinación octaédrico distorsionado en el que las distancias Mn(1)-O<sub>ligando</sub> y Mn(1)-N<sub>ligando</sub> son de 2.197(4) y 2.328(4) Å. La distancia Mn(1)-O<sub>punte</sub> está comprendida entre los valores 2.101(3) y 2.212(8) Å. La distancia Mn(1)-C<sub>ciano</sub> es de 2.228(5) Å. Los ángulos de enlace *cis* y *trans* están comprendidos entre 73.78(14)-107.50(3)° y 166.9(3)-174.98(16)° respectivamente.

En el Mn(2) las distancias de enlace Mn(2)-O<sub>ligando</sub> y Mn(2)-N<sub>ligando</sub> tienen valores de 2.140(4) y 2.341(4) Å, mientras que la distancia Mn(2)-N<sub>ciano</sub> es de 2.203(5) Å. Los ángulos de enlace *cis* y *trans* en el entorno

del Mn(2) tienen valores comprendidos entre 73.42(14)-102.20(17)° y 153.20(2)-170.38(17)° respectivamente.

Por último, para el átomo Mn<sub>3</sub>, las distancias Mn<sub>3</sub>-O<sub>punte</sub> tienen un valor de 2.183(3) Å, mientras que los ángulos de enlace *cis* y *trans* O-Mn<sub>3</sub>-O tienen valores comprendidos en los rangos 80.93(13)-99.07(13)° y 179.99(1)-180.00(13)°. El valor de 180° viene impuesto cristalográficamente.

### 5.3.10. Complejo [Zn<sub>2</sub>(ox)(pmzt)<sub>2</sub>] (44).

La estructura de este complejo consiste en un polímero bidimensional en el que existen átomos de Cinc, el ligando tetrazolato, y polímeros monodimensionales de oxalato no definidos en bibliografía hasta ahora.

#### 5.3.10.1. Estructura cristalina del compuesto 10.

En la figura 5.43 se muestra la unidad asimétrica de este complejo. Los datos cristalográficos se recogen en la tabla 5.9.

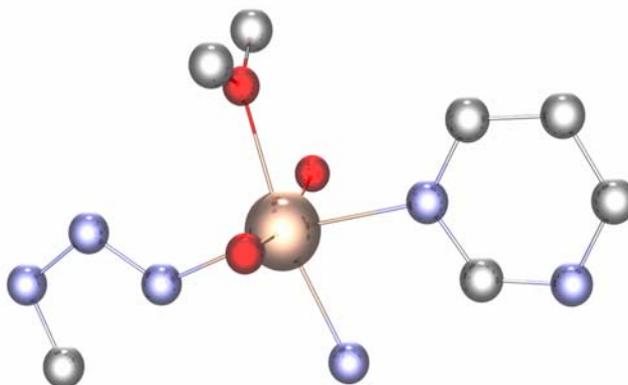


Figura 5.43. Unidad asimétrica del compuesto [Zn<sub>2</sub>(ox)(pmzt)<sub>2</sub>].

En esta figura se puede observar que el átomo de zinc tiene una geometría de coordinación octaédrica distorsionada en la que 3 posiciones están ocupadas por oxígenos del polímero lineal de oxalatos. Las otras tres posiciones están ocupadas por tres nitrógenos pertenecientes al ligando tetrazolato en posición *mer.*. Las distancias de enlace Zn-O<sub>oxalato</sub> tienen valores comprendidos entre 2.062(8) y 2.135(4) Å, mientras que las distancias Zn-N<sub>ligando</sub> se encuentran en el rango 2.114(5)-2.250(6) Å. Por otro lado los ángulos de enlace *cis* y *trans* para este entorno del zinc son de 76.1(2)-130.7(11)° y 164.5(3)-168.55(19)°.

Tanto los polímeros de oxalato como los ligandos tetrazolatos actúan de puente entre átomos de zinc. Esto se puede observar cambiando la perspectiva, de forma que en la dirección del eje a, es decir, en la dirección de propagación del polímero oxalato, se observa perfectamente el modo de coordinación del ligando tetrazolato actuando, además, de puente entre dos átomos de zinc. En este caso, las distancias Zn...Zn tienen un valor de 4.282 (5) Å.

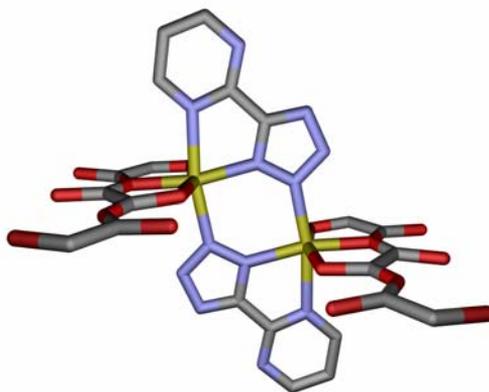


Figura 5.44. Unión de átomos metálicos a través de ligandos tetrazolatos puente.

Sin embargo, si se observa a lo largo del eje b, es decir, una vista paralela al plano que contiene los ligandos tetrazolatos (figura 5.45), se observa que en este caso el polímero oxalato monodimensional actúa de puente entre distintos átomos de zinc, siendo las distancias Zn...Zn de 5.656(5) (línea verde) y 7.030(5) (línea rosa) Å.

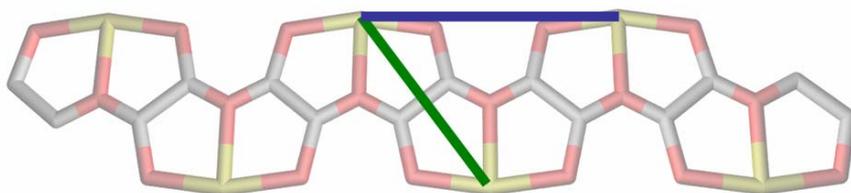


Figura 5.45. Distancias entre centros metálicos en la cadena de oxalatos.

En la figura 5.46 se muestra una de las capas vista en la dirección del eje *b*. Según ésta, la estructura se podría explicar como polímeros de oxalato (bastones verticales) unidos mediante los átomos de Zn por ligandos tetrazolatos (peldaños).

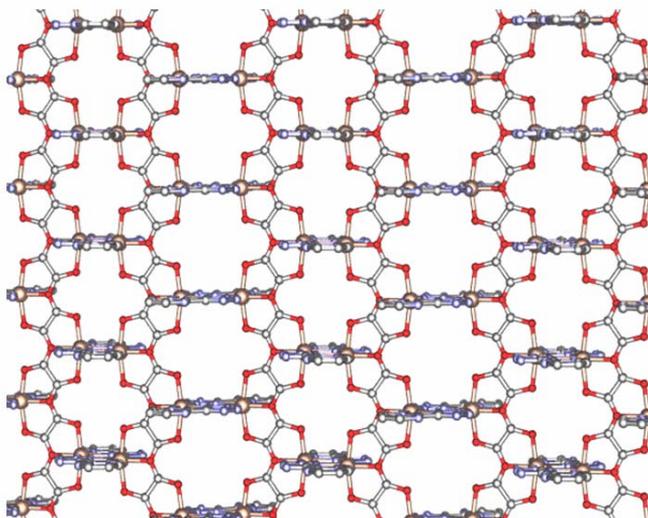


Figura 5.46. Red bidimensional correspondiente al compuesto **9**.

Unas capas se apilan con otras gracias a las interacciones de “stacking” o interacciones  $\pi$ - $\pi$  existentes entre los anillos aromáticos de 6 y 5 miembros pertenecientes al ligando tetrazolato. Estas interacciones se muestran en la figura 5.47.

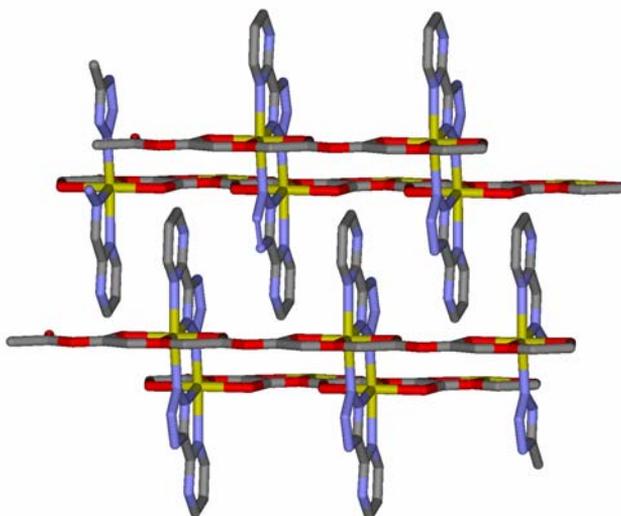


Figura 5.47. Interacciones de "Stacking" entre anillos.

<b>[Zn<sub>2</sub>(OH)(pmzt)<sub>2</sub>] (44)</b>	
Fórmula	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> N <sub>12</sub> O <sub>4</sub> Zn <sub>2</sub>
M <sub>r</sub> (g mol <sup>-1</sup> )	512.6
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	C2/c
a [Å]	7.030(1)
b [Å]	15.620(3)
c [Å]	16.190(3)
β [°]	90
V [Å <sup>3</sup> ]	1777.8(69)
Z	6
T (K)	293(2)
λ (Å)	0.71073
ρ <sub>calcd</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.550
μ (mm <sup>-1</sup> )	2.081
GoF	1.241
R1a [I > 2σ (I)]	0.0793
wR2b [I > 2σ (I)]	0.2079

Tabla 5.9. Tabla cristalográfica del compuesto **44**.

---

**1.** - C. Janiak, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1431; M. Munakata, L.P. Wu, T.K. Sowa, *Adv. Inorg. Chem.* **1999**, *46*, 173; O. Kahn, C.J. Martinez, *Science* **1998**, *279*, 44;(d) W. Lin, Z. Wang, L. Ma, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11249; Y.K. Shan, R.H. Huang, S.D. Huang, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 1751.

**2.** - H. Tamaki, Z. J. Zhong, N. Matsumoto, S. Kida, M. Koikawa, N. Achiwa, Y. Hashimoto and H. Okawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, *114*, 6974; S. Decurtins, H. W. Schmalle, H. R. Oswald, A. Linden, J. Ensling, P. Gu. tlich and A. Hauser, *Inorg. Chim. Acta*, 1994, *216*, 65; C. Mathoniere, C. J. Nuttall, S. G. Carling and P. Day, *Inorg. Chem.*, 1996, *35*, 1201; S. Decurtins, H. W. Schmalle, P. Schnewly, J. Ensling and P. Gu. tlich, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, *116*, 9521; S. Decurtins, H. W. Schmalle, R. Pellaux, P. Schnewly and A. Hauser, *Inorg. Chem.*, 1996, *35*, 1451; H. W. Schmalle, R. Pellaux and S. Decurtins, *Z. Kristallogr.*, 1996, *211*, 533; S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahes, P. Veillet and M. Verdaguer, *Nature*, 1995, *378*, 701; S. Decurtins, H. W. Schmalle, R. Pellaux, R. Huber, P. Fischer and B. Ouladdiaf, *Adv. Mater.*, 1996, *8*, 647; O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima and K. Hashimoto, *Science*, 1996, *271*, 49; O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima and K. Hashimoto, *Science*, 1996, *272*, 704; O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, Weinheim, 1993; J. S. Miller and A. J. Epstein, Eds., *Proceedings of the IVth International Conference on Molecule-based Magnets*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1995, *271*–*274*.

**3.**- F.H. case y E. Kof. **1959**, *81*, 905.

---

4. – S. Decurtins, H. Schmalle, R. Pellaux, *New J. Chem.* **1998**, 117. M.P. Suh, J.W. Jeon, H.R. Moon, K.S. Min, H.J. Choi, *C. R. Chimie*, **2005**, en prensa. E. Coronado, A. Forment-Aliaga, J.R. Galán-Mascarós, C. Giménez-Saiz, C.J. Gómez-García, E. Martínez-Ferrero, A. Nuez, F.M. Romero, *Solid State Sciences* **2003**, 5, 917. A. Alberola, E. Coronado, J.R. Galán-Mascarós, C. Giménez-Saiz, C.J. Gómez-García, E. Martínez-Ferrero, A. Murcia-Martínez, *Synthetic Metals*, **2003**, 135-136, 687. A. Alberola, E. Coronado, J.R. Galán-Mascarós, C. Giménez-Saiz, C.J. Gómez-García, F.M. Romero, *Synthetic Metals*, **2003**, 133-134, 509. E. Coronado, J.R. Galán-Mascarós, C.J. Gómez-García, J.M. Martínez-Agudo, *Synthetic Metals*, **2001**, 122, 501.

5. - O.R. Evans, W. Lin, *Crystal Growth & Design.* **2001**, 1, 9.

## 6. CONCLUSIONES.

1.- Los complejos precursores  $K_3[M(CN)_6]$  ( $M = Fe^{III}$  y  $Cr^{III}$ ) y  $[Cu(rac-CTH)](ClO_4)_2$  conducen a la formación de moléculas pentanucleares lineales formadas por tres unidades  $[Cu(rac-CTH)]^{2+}$  y unidas por grupos cianuro puente. Los complejos  $\{[Cu(rac-CTH)]_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 2H_2O\}$  (**2**) y  $\{[Cu(rac-CTH)]_3[Cr(CN)_6]_2 \cdot 2H_2O\}$  (**3**) presentan interacciones ferromagnéticas con unos valores de  $J_1$  y  $J_2$  de 13.8 y 3.9  $cm^{-1}$  para el compuesto **2** y de 6.95 y 1.9  $cm^{-1}$  para el compuesto **3**.

2.- Se han conseguido sintetizar dos cadenas bimetalicas  $\{[Ni(rac-CTH)]_3[Fe(CN)_6]_2\}$  (**4**) y  $\{[Ni(rac-CTH)]_3[Cr(CN)_6]_2\}$  (**5**) isoestructurales con diferentes aniones hexacianometalatos. Se han estudiado sus diferentes comportamientos magnéticos determinando el ferromagnetismo y metamagnetismo de estos compuestos, respectivamente.

3.- Se ha conseguido aislar el cuadrado molecular (*meso*-CTH-H<sub>2</sub>)[{Ni(*rac*-CTH)}<sub>2</sub>{Fe(CN)<sub>6</sub>}]<sub>2</sub> · 5H<sub>2</sub>O (**6**), motivo de repetición en la cadena bimetalica **4**, con el objetivo de sintetizar otras cadenas bi- o trimetalicas intercalando entre los cuadrados diferentes unidades transplanares. Se ha estudiado el comportamiento ferromagnético de este compuesto molecular y se ha comparado con algunos cuadrados moleculares Fe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub> descritos en bibliografía.

4.- Aprovechando la idea anterior se ha obtenido un compuesto heterotrimetalico {[Ni(*rac*-CTH)]<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>[Cu(cyclam)]} · 6H<sub>2</sub>O (**7**), que es uno de los pocos ejemplos en bibliografía de compuestos heterotrimetalicos con grupos cianuro puente, de hecho, sólo uno de ellos presenta grupos cianuro puente entre todos los iones metalicos. Su interacción ferromagnética es débil debido a que debido a la relativa larga distancia de enlace Cu-N y porque el átomo de nitrógeno del ligando cianuro puente está coordinado en posición axial al átomo de cobre.

5.- Se ha sintetizado un cuadrado molecular {[Ni(*rac*-CTH)]<sub>2</sub>[Fe(bipy)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>} (**8**) que sufre transición de espín y se ha comparado con otros compuestos similares.

6.- Se ha obtenido un dímero de Cr(III)-Fe(III), {[Cr(*rac*-CTH)(H<sub>2</sub>O)][Fe(CN)<sub>6</sub>]} · 2H<sub>2</sub>O (**9**), en el que, inesperadamente se ha obtenido un comportamiento ferromagnético. Lo esperado sería una interacción antiferromagnética siempre y cuando las geometrías fueran octaédricas sin distorsionar, sin embargo, al alejarse de esta geometría y disminuir la simetría pueden aparecer caminos de interacción de tipo ferromagnéticos, tal y como sucede en algún otro compuesto.

7.- Se ha preparado el compuesto {[Cu(cyclam)]<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O} (**10**) isoestructural con otro compuesto encontrado en la bibliografía que tiene como metal trivalente el Cr(III) en lugar del Fe(III). El compuesto obtenido muestra interacción ferromagnética debido a la ortogonalidad de los

orbitales magnéticos del  $\text{Cu}^{\text{II}}$  octaédrico y del  $\text{Fe}^{\text{III}}$  octaédricos de bajo espín.

8.- Empleando como método de síntesis el procedimiento hidrotermal se han sintetizado los complejos bimetalicos  $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{CN})_4\text{Cu}_2]$  (**14**) y  $[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{phen})_2\text{Cu}_2]$  (**15**), los cuales son los primeros ejemplos de un complejo bimetalico con grupos cianuro puente y complejo bimetalico tridimensional con grupos cianuro puente preparados por síntesis hidrotermal, respectivamente.

9.- Cabe destacar que en general, en este tipo de reacciones, el agua suele actuar como agente reductor (liberando oxígeno), por lo que cabe esperar variaciones en el estado de oxidación de los elementos implicados en la síntesis. Aunque, en este caso, al existir cianuro en el medio de reacción, la reducción vendrá dada por éste al pasar a cianógeno como producto de oxidación.

10.- Se han obtenido distintos compuestos poliméricos de  $\text{Cu}^{\text{I}}$ ,  $[\text{Cu}_2(\text{CN})_2(\text{bpym})]$  (**16**),  $[\text{Cu}_2(\text{CN})_2(\text{bpym})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**17**) y  $[\text{Cu}_2(\text{CN})_2(\text{mbpym})]$  (**18**) en las que se han utilizado diferentes ligandos bisdidentados obteniendo gran variedad estructural. Estos tres compuestos son tri-, bi- y tridimensionales respectivamente.

11.- Debido a que los iones metálicos se reducen en el seno de la reacción hidrotermal, se pensó en utilizar iones hexacianocobaltatos en este tipo de reacciones con la finalidad de obtener unidades de  $\text{Co}^{\text{II}}$  tras la reducción del metal. De esta forma se obtuvieron satisfactoriamente los complejos  $[\text{NiCo}(\text{phen})(\text{CN})_4]$  (**19**),  $[\text{NiCo}(\text{bipy})(\text{CN})_4]$  (**20**) y  $[\text{NiCo}(\text{bipy})_2(\text{CN})_4]$  (**21**). En estos compuestos se anuló la interacción magnética entre los iones metálicos debido a la formación de aniones tetracianoniquelatos(II), que no transfieren interacción magnética debido a la geometría plano-cuadrada del níquel.

12.- Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el apartado anterior, se trató de sintetizar compuestos con iones metálicos que al ser reducidos tuvieran carácter paramagnético. Se obtuvieron compuestos homometálicos de cobalto de valencia mixta con gran diversidad estructural,  $[\text{Co}(\text{bipy})_2]_2[\text{Co}(\text{CN})_6]_2[\text{Co}(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 9.39\text{H}_2\text{O}$  (**22**),  $\{[\text{Co}(\text{rac-CTH})]_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2\}$  (**23**),  $[\text{Co}(\text{phen})_2]_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2(\text{H}_2\text{O})_x$  (**24**),  $[\text{Co}(\text{bipy})_2]_4[\text{Mn}(\text{CN})_6]_2[\text{Co}(\text{bipy})(\text{CN})_4]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**25**),  $[\text{Co}_3(\text{bpym})(\text{CN})_5(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**26**). Se compararon estructuralmente con compuestos similares de distintos iones metálicos y se ajustaron sus propiedades magnéticas según ecuaciones teóricas empleando el programa MakSaki.

13.- El ligando nuevo  $\text{pmzt}^-$  (**24**) se obtuvo en forma de cristales de la sal sódica. Este ligando se utilizó para obtener el resto de compuestos metálicos poliméricos sintetizados por vía hidrotermal. Hay que destacar que este ligando es luminiscente lo que, en principio, confiere luminiscencia a los compuestos que se obtendrán con él.

14.- Se sintetizó el compuesto  $[\text{Cd}(\text{pmzt})_2]$  (**25**), en el que el ión metálico  $\text{Cd}^{\text{II}}$  tiene coordinación 8. Este complejo polimérico, tal y como era de esperar, muestra luminiscencia. Por otra parte, con el mismo átomo metálico se obtuvo un compuesto polimérico monodimensional de cadmio en el que existen ligandos acida, tetrazolato y cloruro puente.

15.- Se obtuvieron los complejos isoestructurales bidimensionales  $[\text{Co}(\text{pmzt})_2]$  (**26**),  $[\text{Fe}(\text{pmzt})_2]$  (**27**) y  $[\text{Ni}(\text{pmzt})_2]$  (**28**) empleando el ligando tetrazolato que actúa como ligando quelato y puente simultáneamente. De estos compuestos, el **26** y **28** presentan un comportamiento antiferromagnético con espín "canting".

16.- Se ha sintetizado por vía solvotermal una gran variedad de compuestos monoméricos de diferentes cationes metálicos divalentes

con dos ligandos tetrazolatos en los que cabe destacar la red de enlaces de hidrógeno que se forma en cada una de sus estructuras.

17.- Por último, se sintetizaron compuestos poliméricos con la 2-carboxipirimidina. En primer lugar se sintetizó un monómero de cobre llevando a cabo la hidrólisis parcial de la 2-cianopirimidina. Posteriormente, se hidrolizó el ligando de forma total in situ llevando a cabo síntesis solvotermales.

18.- Se obtuvo varios compuestos poliméricos catiónicos [ $\text{Co}_2(2\text{-cpym})_3(\text{OH})$ ] (**35**), [ $\text{Fe}_2(2\text{-cpym})_3(\text{OH})$ ] (**36**) y [ $\text{Ni}_2(2\text{-cpym})_3(\text{OH})$ ] (**37**). Estos complejos se caracterizan porque tienen dentro de su estructura moléculas de  $\text{OH}^-$ .

19.- Jugando con el tiempo y la estequiometría se consiguió obtener el compuesto [ $\text{Co}_2(\text{ox})(\text{pmzt})_2$ ] (**38**), que se puede considerar intermedio entre el compuesto **26** y **35**, debido a que el ligando tetrazolato ( $\text{pmzt}^-$ ) se sintetiza in situ en la reacción solvotermal.

20.- Partiendo del ligando 2-amidopirimidina se consigue descomponer en oxalato para dar un complejo que es una red tridimensional polimérica aniónica,  $\text{K}[\text{Co}_3(\text{CN})_6(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**39**), formada por átomos de cobalto de valencia mixta. La carga aniónica del polímero está compensada por átomos de potasio existentes dentro del mismo.

21.- Se ha obtenido el compuesto,  $(\text{NH}_4^+)[\text{Cd}(\text{C}_5\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_3)(\text{Cl})_2]$  (**40**) y consiste en capas bidimensionales formadas por iones  $\text{Cd}^{II}$ , el ligando 2-carboxipirimidina que actúa como ligando bidentado entre dos cadmios, y átomos cloro puente que unen iones cadmio. Se podría decir que es un polímero aniónico y dentro de su estructura tiene cationes.

22.- Se ha sintetizado un compuesto polimérico de manganeso divalente en el que hay cubos en cuyos vértices se encuentran alternados átomos

de manganeso y oxígenos. Estos cubos recuerdan a los cubanos formados en algunos imanes “single molecule magnets”.

23.- Se ha obtenido un complejo que consiste en un polímero bidimensional en el que existen átomos de Cinc, el ligando tetrazolato, y polímeros monodimensionales de oxalato no definidos en bibliografía hasta ahora.