

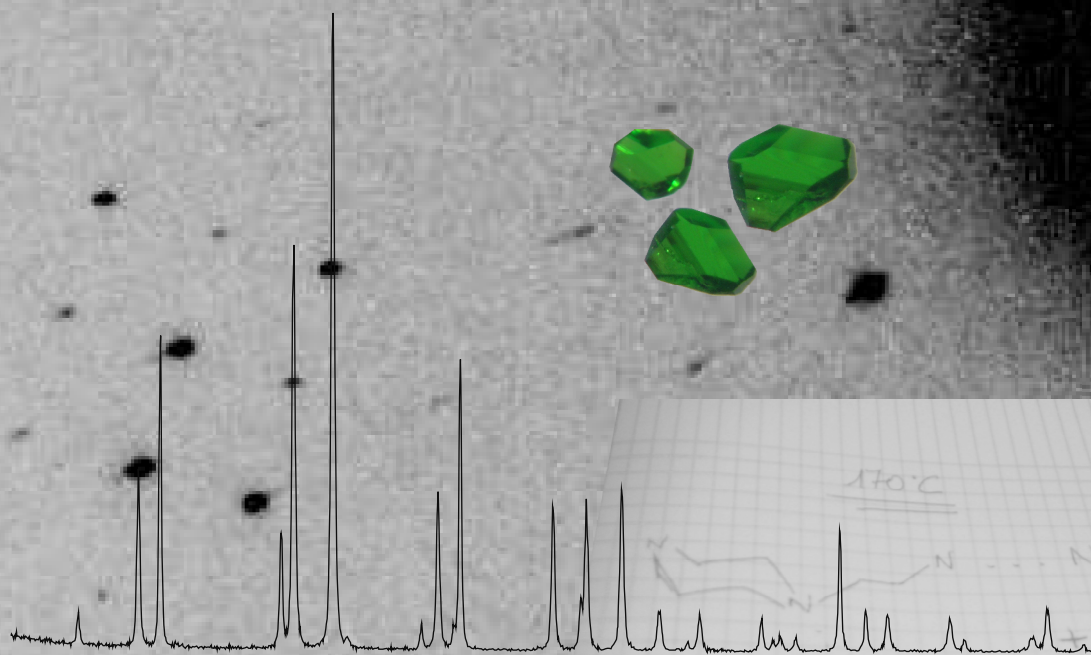
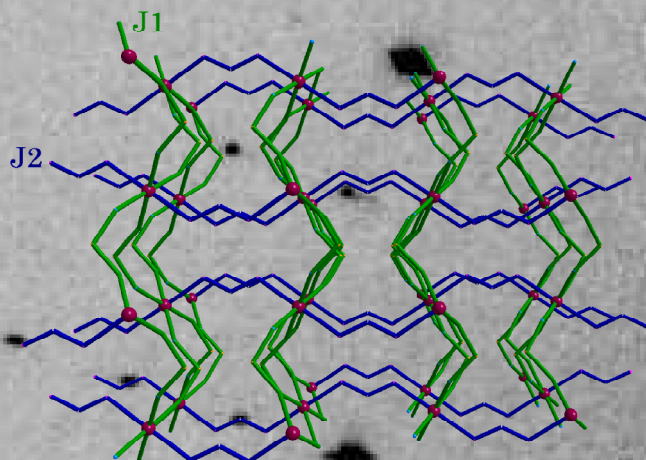
ZTF-FCT

Edurne Serrano Larrea
(edurne.serrano@ehu.eus)

eman ta zabal zazu



UPV/EHU



Nuevos Vanadatos Híbridos de Metales de Transición

Síntesis Hidrotermal, Estudio Estructural y de sus Propiedades Espectroscópicas y Magnéticas

Mayo 2009



Servicio Editorial de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU)
- *Euskal Herriko Unibertsitateko (UPV/EHU) Argitalpen Zerbitzua*
- University of the Basque Country (UPV/EHU) Press
- **ISBN: 978-84-9082-403-0**



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea

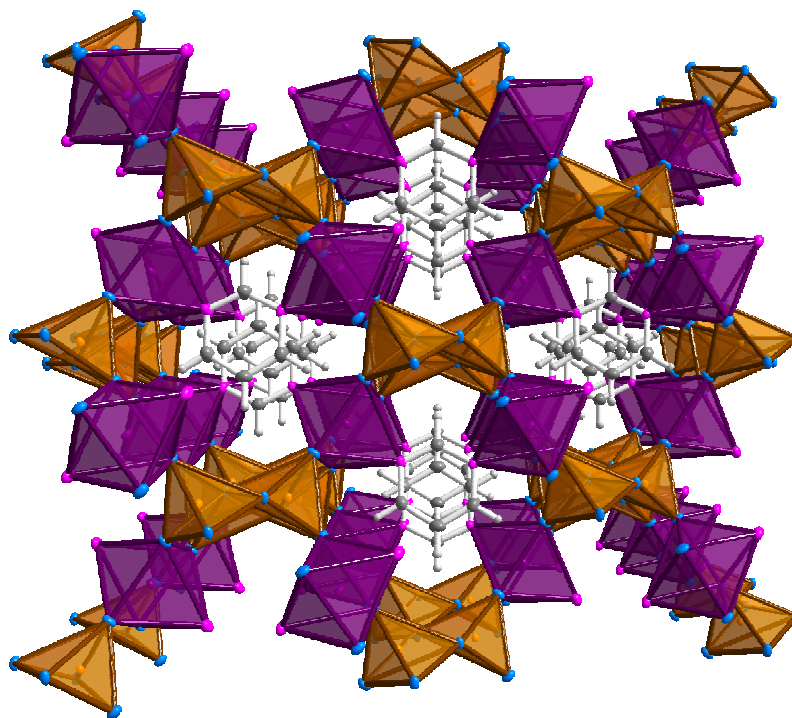


ZTF-FCT
Zientzia eta Teknologia Fakultatea
Facultad de Ciencia y Tecnología

Departamento de Química Inorgánica / Kimika Ezorganikoa Saila

Departamento de Mineralogía y Petrología / Mineralogia eta Petrologia Saila

Nuevos Vanadatos Híbridos de Metales de Transición.
Síntesis Hidrotermal, Estudio Estructural y de sus Propiedades
Espectroscópicas y Magnéticas.



Edurne Serrano Larrea

Mayo 2009

Memoria para optar al grado de

DOCTORA EN CIENCIAS QUÍMICAS

*Es el mejor momento,
asumir que toda sabiduría y experiencia
no resisten, a veces,
la fuerza de algunas corrientes.*

*Es el mejor momento,
comprender no poder ganar todas las veces
y entender que ésa es la llave
hacia un camino más amable.*

*Y aceptar que no todo es tan fácil,
y que no siempre los huesos
aguantan el peso.
¡Reconstrucción!*

(Xoel López, Reconstrucción)

A Gorka
A mis padres

En este espacio me gustaría mostrar mi más sincero agradecimiento a todas y cada una de las personas que han hecho posible que este trabajo sea una realidad.

En primer lugar, quiero hacer una mención a mis dos directores de tesis, el Dr. José Luis Mesa Rueda, profesor titular de Química Inorgánica, y el Dr. José Luis Pizarro Sanz, catedrático de Cristalografía y Mineralogía. A ambos, gracias por vuestra confianza, vuestras opiniones y discusiones. El ser tan diferentes os hace un gran equipo.

También, me siento en deuda con los directores del grupo de investigación al cual pertenezco, la Dra. María Isabel Arriortua, catedrática de Cristalografía y Mineralogía, y el Dr. Teófilo Rojo, catedrático de Química Inorgánica. Gracias por mantener este grupo con tanta ilusión y dedicación.

Otra persona que ha estado cercana a mi trabajo durante todo este tiempo ha sido la Dra. Miren Karmele Urtiaga, catedrática de Cristalografía y Mineralogía. A ella muchas gracias por su apoyo e interés, y por todos los momentos en los que me ha mostrado su implicación.

Ahora es el turno de nombrar a todos aquellos que han contribuido con su ayuda a esta investigación. Las medidas realizadas han sido muchas y, por ello, son muchas las personas a las que debo agradecer su dedicación y buen hacer, así como su ayuda a la hora de programar y apoyarme en la interpretación de dichas medidas. A los técnicos de los Servicios Generales de Investigación (SGIker) de la UPV/EHU, Dr. Francisco Javier Sangüesa, Dr. Aitor Larrañaga, Ldo. Pablo Vitoria, Dr. Juan Carlos Raposo, Ldo. Jon Etxeandía, Dr. Luis Bartolomé y Dr. Iñaki Orue. A los profesores del departamento de Química Inorgánica, la Dra. Maite Insausti y el Dr. Luis Lezama. A la Dra. Karmele Vidal y a Lda. Inma Vilas. A los Dres. François Guillen y Veronique Jubera, del Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, Francia y al Dr. Jesús Rodríguez de la Universidad de Cantabria. Y, por último, un recuerdo especial para el Dr. Jon P. Chapman.

También quiero expresar mi gratitud a los señores y señoras del tribunal, por haber accedido a evaluar este trabajo, espero que les guste.

En este trabajo también han intervenido directa o indirectamente, queriéndolo o no, los que han sido mis compañeros en estos años. Con sus charlas, a veces científicas y a veces no, me han animado, aportado ideas, dado apoyo, hecho reír, dudar, reflexionar, sentirme orgullosa de ellos, de nosotros, de mí. Por que son muchas las horas que hemos compartido y muchos los momentos vividos. A Roberto, Joseba (¡vaya lapsus!), Ana, Karmele, Unai, Ana E, Ainhoa, Aitor, Begoña, Sergio, Luis, U-Chan, Amaia. ¿Cómo se os puede coger tanto cariño en un sitio tan pequeño? Y sobre todo a Teresa, mi gran amiga. Durante estos años hemos crecido, madurado, cambiado, y por suerte, lo hemos hecho juntas. Me alegro de que hayas estado a mi lado todo este tiempo y espero que siga siendo así allá donde nos lleve la vida.

Tampoco quiero olvidarme de los compañeros del departamento de Química Inorgánica, con los que no he podido compartir tanto tiempo, pero de los que me llevo un recuerdo inolvidable: Eider, Javi, Idoia, Verónica, Sonia, Javi, Gari, Juan Pablo, Urko, Lorena, Leonor, Joselu, Imanol, Iratxe. Si me dejo a alguno espero que sepa perdonarme. Gracias por vuestro interés y por los buenos ratos vividos.

En este momento de mi vida me gustaría agradecer también a la gente que no tiene nada que ver con este trabajo pero sí mucho que ver conmigo. A mis padres y hermanos, Tere, Pedro, Mari e Iñaki. Es evidente que soy como soy gracias a vosotros y eso me hace sentir orgullosa. También a Matthew e Itsaso, que ya forman parte de la familia. A mis amigos, Teresa, Leire, Cristina, Fernando, Leandro y Asier, por compartir conmigo momentos tan importantes, por escucharme, aconsejarme y por toda la vida que tenemos por delante para vivir y compartir. Y por supuesto, gracias a Gorka, por estar ahí, por ser como eres, por quererme tanto a pesar de conocerme tan bien. Yo también te quiero. Espero poder recompensarte por todo lo que has hecho por mí durante este tiempo. No quiero olvidarme de la gente de mi grupo de referencia, por apoyarme y comprenderme en esta etapa y por interpelarme para ser una persona más coherente. Gracias también a la gente de Galdakao, a los de Argizai y las Hasitako Argiak y al resto de los que trabajan por construir un mundo mejor desde donde están.

Por último, quisiera agradecer a la Universidad del País Vasco la concesión de la beca predoctoral que he disfrutado durante este tiempo de formación.

En la búsqueda de nuevos materiales con posibles aplicaciones tecnológicas, los compuestos derivados de los óxidos de vanadio se presentan como una opción idónea, dada la gran versatilidad estructural de este tipo de compuestos y las propiedades que poseen.

En el presente trabajo de investigación se exponen los resultados de la exploración de los sistemas metal de transición divalente-vanadio-ligando orgánico. Los compuestos obtenidos muestran diferentes subestructuras para el oxoanión vanadato, una de ellas no descrita previamente en la bibliografía. Los átomos metálicos se unen al oxoanión a través de átomos de oxígeno compartidos y a los diferentes ligandos orgánicos a través de los átomos de nitrógeno.

En primer lugar, se han obtenido dos vanadatos de níquel(II) con el ligando tris-(2-aminoetil)amina bidimensionales, de los cuales sólo ha sido posible aislar uno. Ambos compuestos poseen una estructura estrechamente relacionada. Por otro lado, el empleo de la molécula 1-(2-aminoetil)amina con los cationes metálicos cobalto(II), níquel(II) y cobre(II) ha conducido a la preparación de tres fases isoestructurales bidimensionales. Cabe destacar que la fase de cobre(II) presenta leves diferencias con respecto a las isomorfias de cobalto(II) y níquel(II) debido al efecto Jahn-Teller. Al introducir moléculas orgánicas aromáticas de pequeño tamaño, como la molécula de pirazina y la pirimidina, se han obtenido fases con estructuras tridimensionales con los ligandos orgánicos actuando como puentes entre dos centros metálicos. Con la pirazina, se han obtenido dos vanadatos híbridos de níquel(II) y con la pirimidina se ha obtenido una fase de níquel(II) y otra de cobalto(II).

Todos estos compuestos se han sintetizado en condiciones hidrotermales suaves y la caracterización de las fases se ha realizado mediante análisis cuantitativo, espectroscopia infrarroja, difracción de rayos X sobre muestra policristalina y medidas de densidad.

El estudio estructural se ha realizado a partir de datos de rayos X sobre monocristal, y de datos de policristal en el caso de la fase $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)(\text{VO}_3)_2$, y el estudio térmico se ha llevado a cabo mediante medidas de termogravimetría y termodifractometría. Para profundizar en el conocimiento de las fases, se ha utilizado la espectroscopia ultravioleta-visible y se ha estudiado su comportamiento magnético mediante medidas de susceptibilidad magnética.

Introducción.....	1
Interés y Objeto del Trabajo	27
Capítulo 1. Vanadatos de Níquel(II) con Tris-(2-aminoetil)amina	31
1.1 Síntesis y Caracterización	33
1.1.1 Síntesis Hidrotermal	33
1.1.2 Difracción de Rayos X en Muestra Policristalina	35
1.1.3 Espectroscopia Infrarroja	38
1.1.4 Análisis Químico y Medida de Densidad.....	40
1.2. Estudio Estructural	42
1.2.1 Toma de Datos, Resolución y Afinamiento de las Estructuras.....	45
1.2.2 Descripción de las Estructuras	48
1.2.3 Estudio de la Distorsión de los Poliedros de Coordinación de las Fases NiVTae y NiVTae2	51
1.3. Estudio Térmico.....	52
1.3.1 Análisis Termogravimétrico.....	52
1.3.2 Análisis Termodifractométrico.....	54
1.4. Espectroscopia Ultravioleta-Visible	58
1.5. Propiedades Magnéticas	60
Capítulo 2. Vanadatos de Cobalto(II), Níquel(II) y Cobre(II) con 1-(2-aminoetil)piperazina	63
2.1 Síntesis y Caracterización	65
2.1.1 Síntesis Hidrotermal	65
2.1.2 Difracción de Rayos X en Muestra Policristalina	68
2.1.3 Espectroscopia Infrarroja	71
2.1.4 Análisis Químico y Medida de Densidad.....	73
2.2. Estudio Estructural	75
2.2.1 Toma de Datos, Resolución y Afinamiento de las Estructuras.....	75
2.2.2 Descripción de las Estructuras	78
2.2.3 Estudio de la Distorsión de los Poliedros de Coordinación de las Fases MVAep	82
2.3. Estudio Térmico.....	83
2.3.1 Análisis Termogravimétrico.....	83
2.3.2 Análisis Termodifractométrico.....	85
2.4. Espectroscopia Ultravioleta-Visible	89

2.5.	Propiedades Magnéticas.....	94
2.5.1	Estudio Magnético de la fase CoVAep	94
2.5.2	Estudio Magnético de la fase NiVAep.....	96
2.5.3	Estudio Magnético de la fase CuVAep	98

Capítulo 3. Vanadatos de Níquel(II) con Pirazina..... 101

3.1	Síntesis y Caracterización.....	103
3.1.1	Síntesis Hidrotermal.....	103
3.1.2	Difracción de Rayos X en Muestra Policristalina.....	106
3.1.3	Espectroscopia Infrarroja.....	108
3.1.4	Análisis Químico y Medida de Densidad	111
3.2.	Estudio Estructural.....	112
3.2.1	Toma de Datos, Resolución y Afinamiento de las Estructuras	112
3.2.2.	Descripción de las Estructuras.....	115
3.2.3	Estudio de la Distorsión de los Poliedros de Coordinación de las Fases NiPzV2 y NiPzV4.....	120
3.3.	Estudio Térmico.....	121
3.3.1	Análisis Termogravimétrico	121
3.3.2	Análisis Termofractométrico	123
3.4.	Espectroscopia Ultravioleta-Visible.....	127
3.5.	Propiedades Magnéticas.....	129
3.5.1.	Estudio Magnético de la fase NiPzV2	129
3.5.2.	Estudio Magnético de la fase NiPzV4	135

Capítulo 4. Vanadatos de Níquel(II) y Cobalto(II) con Pirimidina..... 143

4.1	Síntesis y Caracterización.....	145
4.1.1	Síntesis Hidrotermal.....	145
4.1.2	Difracción de Rayos X en Muestra Policristalina.....	147
4.1.3	Espectroscopia Infrarroja.....	149
4.1.4	Análisis Químico y Medida de Densidad	151
4.2.	Estudio Estructural.....	152
4.2.1	Toma de Datos, Resolución y Afinamiento de las Estructuras	152
4.2.2.	Descripción de las Estructuras.....	162
4.2.3	Estudio de la Distorsión de los Poliedros de Coordinación de las Fases NiVPym y CoVPym.....	166

4.3.	Estudio Térmico.....	168
4.3.1	Análisis Termogravimétrico.....	168
4.3.2	Análisis Termodifracométrico.....	171
4.4.	Espectroscopia Ultravioleta-Visible	173
4.5.	Propiedades Magnéticas	176
4.5.1.	Estudio Magnético de la fase NiVPym	176
4.5.2.	Estudio Magnético de la fase CoVPym.....	180
Conclusiones		189
Anexo A: Datos Cristalográficos		193
Anexo B: Técnicas Instrumentales		223
Anexo C: Bibliografía.....		249
Anexo D: Trabajos Publicados		263

INTRODUCCIÓN

La Ciencia de los Materiales es una de las áreas de conocimiento más importantes y activas en la sociedad contemporánea. El desarrollo de materiales orientados a su aplicación directa ha ido evolucionando a lo largo de la historia, desde el aprovechamiento directo de los recursos naturales, hasta los materiales sintéticos de diseño, cuyas propiedades pueden ser en la actualidad, con frecuencia, definidas a priori^{1,2}.

Desde los comienzos de la prehistoria se conocen intentos por parte del ser humano de tratar y utilizar para su provecho diversos elementos que encuentra en la naturaleza. Simultáneamente y para lograr un mayor provecho de los mismos, el hombre ha intentado conocer y controlar su composición, logrando, en muchos casos, modificar su comportamiento y propiedades y predecir los efectos que sobre los materiales producen diversas manipulaciones³.

Esta tarea avanzó con la historia, en un principio de manera artesanal, fundamentándose en conocimientos empíricos o especulativos. Esto se mantuvo así hasta finales del siglo XIX, cuando Mendeléiev creó la tabla periódica. A partir de entonces, algunas propiedades de los elementos se vieron relacionadas con su posición en la tabla periódica y comenzaron a explicarse científicamente.

En las últimas décadas, los avances en el conocimiento de la relación existente entre la estructura cristalina y las propiedades fisicoquímicas han permitido un desarrollo vertiginoso de nuevos materiales y posibilitado aplicaciones impensables sin ellos.

Para lograr este resultado ha sido necesaria la confluencia de conocimientos de diversas ramas del saber, como la física, la química, la cristalografía, la termodinámica o la mecánica cuántica, entre otras. Debido al

¹ Shubert, U., Husing, N., *Synthesis of Inorganic Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, 2000.

² Rao, C. N. R., Gopalakrishnan, J., *New Directions in Solid State Chemistry. Structure, Synthesis, Properties, Reactivity and Materials Design*, Cambridge University Press, London, 1986.

³ González-Viñas, W., Mancini, H. L., *Ciencia de los Materiales*, Editorial Ariel, Barcelona, 2003.

carácter multidisciplinar de esta ciencia los logros conseguidos en un campo científico han permitido el avance en los demás.

En los últimos años y gracias a conocimientos más sólidos sobre la estructura de la materia, se ha intensificado el diseño de nuevos materiales, átomo por átomo, para lograr propiedades deseadas.

Es posible realizar diversas clasificaciones de los materiales según diferentes criterios. Si los clasificamos teniendo en cuenta el tipo de enlace que presentan podemos distinguir entre iónicos, covalentes, metálicos... Si nos fijamos en la disposición de sus componentes pueden ser materiales cristalinos, vítreos, cuasicristalinos... Según su composición podemos clasificar a los materiales en elementos simples, compuestos y mezclas de compuestos y/o elementos. En el grupo de los compuestos podemos encontrar los materiales inorgánicos, los materiales orgánicos y los materiales híbridos inorgánico-orgánicos. Son este tipo de materiales en los que se centra el estudio que se presenta.

Los híbridos inorgánico-orgánicos constituyen una categoría amplia y en crecimiento en el mundo de la Ciencia de Materiales. La investigación en materiales híbridos se basa en la combinación de componentes diferentes (inorgánicos y orgánicos) a escala nanométrica o molecular con el fin de desarrollar materiales nuevos y mejorados⁴.

El término de material híbrido se utiliza en sistemas muy diferentes, como polímeros de coordinación cristalinos altamente ordenados, compuestos sol-gel amorfos, clusters inorgánicos soportados en polímeros orgánicos, materiales mesoporosos modificados orgánicamente, etc. En la tabla 1 se recogen los criterios para delimitar el término de material híbrido, tan ampliamente empleado⁵.

⁴ Gómez-Romero, P., Sánchez, C., *Functional Hybrid Materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Alemania, **2004**.

⁵ Kickelbick, G., *Hybrid Materials: Synthesis, Characterization, and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Alemania, **2007**.

Tabla 1. *Diferentes posibilidades de composición y estructura para materiales híbridos.*

<i>Matriz</i>	<i>Cristalina ↔ Amorfa</i> <i>Orgánica ↔ Inorgánica</i>
<i>Unidades Estructurales</i>	<i>Moléculas ↔ Macromoléculas ↔</i> <i>Partículas ↔ Fibras</i>
<i>Interacción entre los componentes</i>	<i>Fuerte ↔ Débil</i>

La definición más ampliamente aceptada de material híbrido es la siguiente: un material híbrido es aquel que incluye dos tipos de componentes mezclados a escala molecular. En el caso de los híbridos inorgánico-orgánicos, uno de esos componentes es inorgánico y el otro orgánico. También, se pueden diferenciar los híbridos inorgánico-orgánicos en función del tipo de interacción por la que se conectan las especies inorgánicas y orgánicas. Aquellos que presentan interacciones débiles entre la especie orgánica y la inorgánica, tales como enlaces de Van der Waals, enlaces de hidrógeno o interacciones electrostáticas débiles, son materiales híbridos de clase I. Mientras que los que poseen interacciones químicas fuertes entre sus componentes son materiales híbridos de clase II.

Además de las características de enlace, los híbridos inorgánico-orgánicos también pueden diferenciarse teniendo en cuenta sus características estructurales. Podemos encontrar mezclas, en las que no existen interacciones fuertes entre las unidades orgánicas y las inorgánicas. Este puede ser el caso de compuestos inorgánicos capaces de alojar moléculas orgánicas en las cavidades de su estructura (Fig. 1a). Si una red inorgánica y otra orgánica se interpenetran sin establecer interacciones químicas fuertes se forma lo que se denomina una red interpenetrada (Fig. 1b), que es por ejemplo el caso de un material sol-gel formado en presencia de un polímero orgánico. Estos dos tipos de compuestos pertenecen a la clase I. Los híbridos de clase II se forman cuando unidades estructurales discretas inorgánicas se unen, covalentemente, a unidades orgánicas (Fig. 1c) o polímeros orgánicos e inorgánicos se conectan covalentemente entre sí (Fig. 1d).

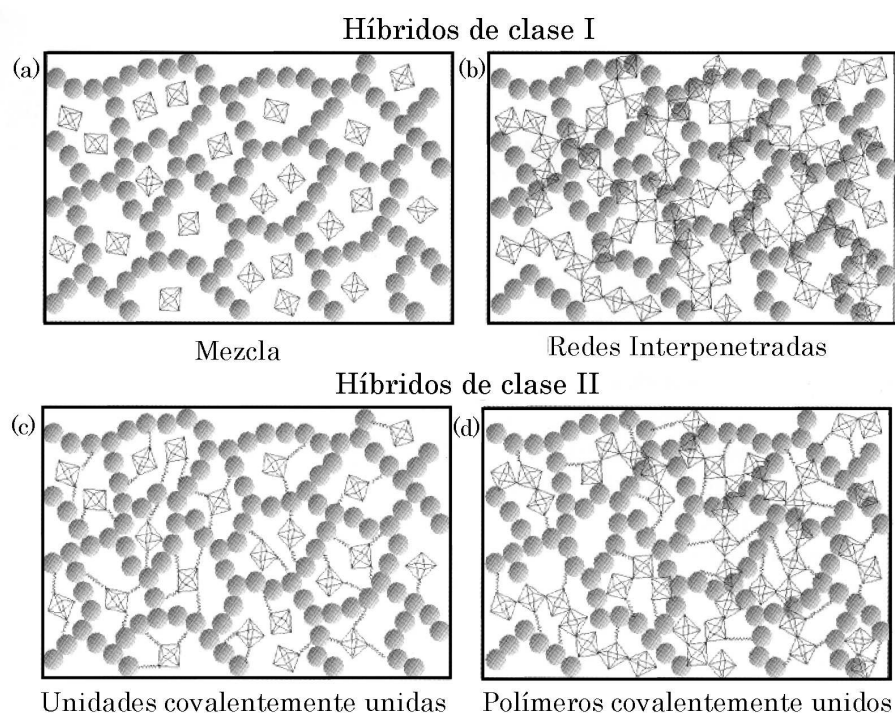


Fig. 1. Representación esquemática de la estructura de los diferentes tipos de materiales híbridos.

La ventaja más obvia de la combinación de especies inorgánicas y orgánicas es que los híbridos resultantes son susceptibles de presentar, de manera combinada, las propiedades propias de los componentes orgánicos y de los inorgánicos en un mismo material. Debido a la diversidad de combinaciones de especies orgánicas e inorgánicas, este campo es muy creativo y tiene una gran variedad de posibilidades. Otra de las potencialidades del área de los materiales híbridos es que es posible crear materiales multifuncionales.

Numerosos estudios que se enmarcan dentro de los materiales híbridos inorgánico-orgánicos, se han centrado en la combinación de óxidos de vanadio con ligandos orgánicos y metales de transición⁶. En las últimas décadas, se han descrito en la bibliografía numerosos híbridos de estas características. El creciente interés en este tipo de compuestos se debe, en gran medida, a las potenciales aplicaciones que presentan los óxidos de vanadio y sus derivados,

⁶ Hagrman, P. J., Finn, R. C., Zubieta, J., *Solid State Sci.*, **2001**, 3, 745.

tanto como cátodos secundarios en baterías de litio⁷, como en catálisis oxidativa⁸. Los óxidos de vanadio bimetálicos también poseen una transición metal-aislante que les hacen interesantes en la investigación de sistemas electrónicos altamente correlacionados⁹. Los óxidos simples presentan propiedades nada desdeñables, sin embargo, existe, en general, una correlación entre la complejidad estructural y la funcionalidad que el material puede exhibir¹⁰.

El vanadio, a diferencia de otros metales de transición, se presenta en la naturaleza en una gran variedad de estados de oxidación. Los estados más comunes son +5, +4 y +3, aunque puede llegar a presentarse en un estado de oxidación +2. Otra peculiaridad de este metal es que puede adoptar muy diferentes entornos de coordinación, mientras que el resto de los metales de transición en estados de oxidación menores o igual a +4, adoptan una coordinación octaédrica.

El entorno de coordinación que presentan los átomos de vanadio está estrechamente relacionado con su estado de oxidación¹¹. La coordinación octaédrica puede presentarse en los estados de oxidación +3, +4 y +5. La diferencia es que los octaedros de V³⁺ son octaedros regulares, con distancias de enlace V-O entre 1.9 y 2.2 Å, típicas de entornos de coordinación octaédricos de metales de la primera serie de transición, mientras que los octaedros que forman los átomos de V⁴⁺ y V⁵⁺ son octaedros distorsionados. En función de las distancias de enlace asociadas a estos poliedros se diferencian dos tipos de octaedros, que se denominan [1+4+1] y [2+2+2]¹².

⁷ (a) Wittingham, M. S., *J. Electrochem. Soc.*, **1976**, 123, 315; (b) Li, W., Dahn, J. R., Wainwright, D. S., *Science*, **1994**, 264, 1115; (c) Walk, C. R., Gore, J. S., *J. Electrochem. Soc.*, **1975**, 122, 68C.

⁸ (a) Vejux, A., Courtine, P., *J. Solid State Chem.*, **1986**, 63, 179; (b) Centi, G., Trifiro, F., *Appl. Catal.*, **1996**, 143, 3; (c) Allionetti, S., Cavani, F., Trifiro, T., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1996**, 38, 413.

⁹ Ueda, Y., *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 2653.

¹⁰ Witesides, G. M., Ismagilov, R. F., *Science*, **1999**, 284, 89.

¹¹ Zavalij, P. Y., Wittingham, M. S., *Acta Crystallogr.*, **1999**, B55, 627.

¹² Schindler, M., Hawthorne, F. C., Baur, W. H., *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 1248.

Los octaedros [1+4+1] se caracterizan por tener un enlace vanadilo corto (1.5-1.7 Å) y un enlace largo (2.0-2.6 Å) en posición *trans* y cuatro enlaces normales en las posiciones ecuatoriales (1.8-2.2 Å). En cambio, los octaedros [2+2+2] poseen dos enlaces vanadilo cortos, dos enlaces V-O intermedios, con valores ente 1.9 y 2.0 Å y dos enlaces largos (2.1-2.2 Å).

El vanadio muestra coordinación cinco para los estados de oxidación +4 y +5, con geometrías más o menos cercanas a la pirámide de base cuadrada o a la bipirámide trigonal. En función de las distancias de enlace se diferencian dos tipos de poliedros VO₅, denominados coordinación [1+4] y coordinación [2+3]. El V⁴⁺ en coordinación 5 se presenta como un poliedro [1+4], con un enlace vanadilo corto V=O, entre 1.5 y 1.7 Å, y cuatro enlaces V-O, de entre 1.8 y 2.1 Å. Por el contrario el V⁵⁺ en coordinación cinco puede aparecer en entornos de coordinación [1+4] o [2+3]. En este caso los intervalos de distancias de enlace encontrados muestran una frontera más difusa, pero se puede destacar que la mayoría de los enlaces vanadilo para la coordinación [1+4] son de aproximadamente 1.6 Å y los enlaces V-O son de 1.9 Å. En la coordinación [2+3] la distancia de los enlaces tipo vanadilo es de 1.6 Å y la distancia V-O varía desde 1.8 hasta 2.1 Å, aunque pueden llegar a ser mayores¹³.

La coordinación cuatro sólo aparece en compuestos con vanadio en estado de oxidación cinco. Las distancias de enlace que presentan los tetraedros de vanadio(V) varían desde 1.6 hasta 2.0 Å¹⁴. En la figura 2 se recogen los diferentes poliedros de coordinación del vanadio.

La complejidad estructural de la química de los óxidos de vanadio surge, además de por los diferentes estados de oxidación y de la variedad de poliedros de coordinación que puede presentar este elemento, por la diversidad de modos de enlace de los diferentes poliedros de vanadio a través de puentes V-O-V.

¹³ Schindler, M., Hawthorne, F. C., Baur, W. H., *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 1248.

¹⁴ Shanon, R. D., Calvo, C., *J. Solid State Chem.*, **1973**, 6, 538.

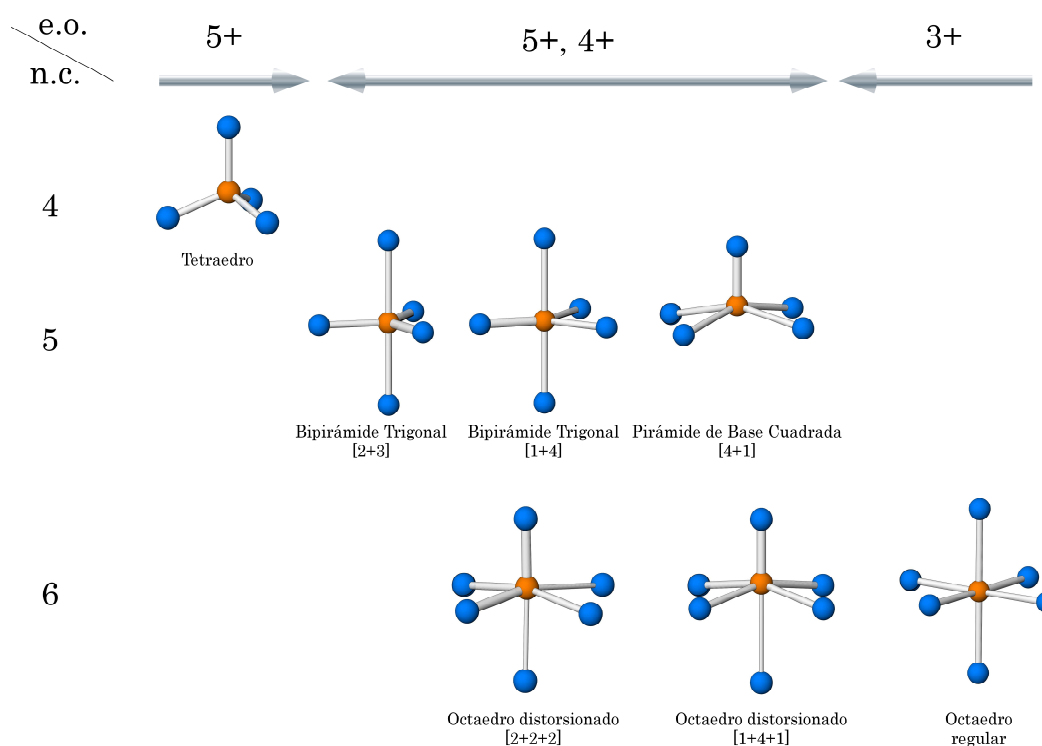


Fig. 2. Diferentes poliedros de coordinación de vanadio en función del estado de oxidación.

Los poliedros de coordinación de vanadio pueden polimerizar dando lugar a oligómeros discretos, como dímeros¹⁵ o tetrámeros¹⁶, pentámeros y hexámeros cíclicos clusters, cadenas monodimensionales, simples¹⁷ o dobles, o redes bidimensionales de poliedros iguales o diferentes¹⁸. Este fenómeno se observa tanto en compuestos sintéticos como en naturales¹⁹. En la figura 3, se muestran algunas de estas subestructuras que forman los poliedros de vanadio.

¹⁵ Cheng-Ying, D., Yu-Peng, T., Zhong-Ling, L., Xiao-Zeng, Y., *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 869.

¹⁶ (a) Wéry, A. S. J., Gutiérrez-Zorrilla, J. M., Luque, A., Ugalde, M., Román, P., *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 408; (b) Sharma, S., Remanan, A., Zavalij, P. Y., Whittingham, M. S., *Cryst. Eng. Commun.*, **2002**, 4, 601.

¹⁷ Román, P., Aranzabe, A., Luque, A., Gutiérrez-Zorrilla, J. M., *Mater. Res. Bull.*, **1991**, 26, 19.

¹⁸ Hagrman, P. J., Finn, R. C., Zubieta, J., *Solid State Sci.*, **2001**, 3, 745.

¹⁹ Schindler, M., Hawthorne, F. C., Baur, W. H., *Can. Mineral.*, **2000**, 38, 1443.

Estas subestructuras poseen cierto grado de libertad, por lo que tienen la posibilidad de adaptarse a diferentes entornos en los diferentes compuestos que forman. Un ejemplo de esta flexibilidad son las cadenas de tetraedros unidos mediante vértices, tal y como se muestra en la figura 4. Se puede observar cómo varía el número de unidades fundamentales que forman la cadena. Este hecho está estrechamente relacionado con la conectividad de las cadenas en las diferentes estructuras en las que se encuentran insertas.

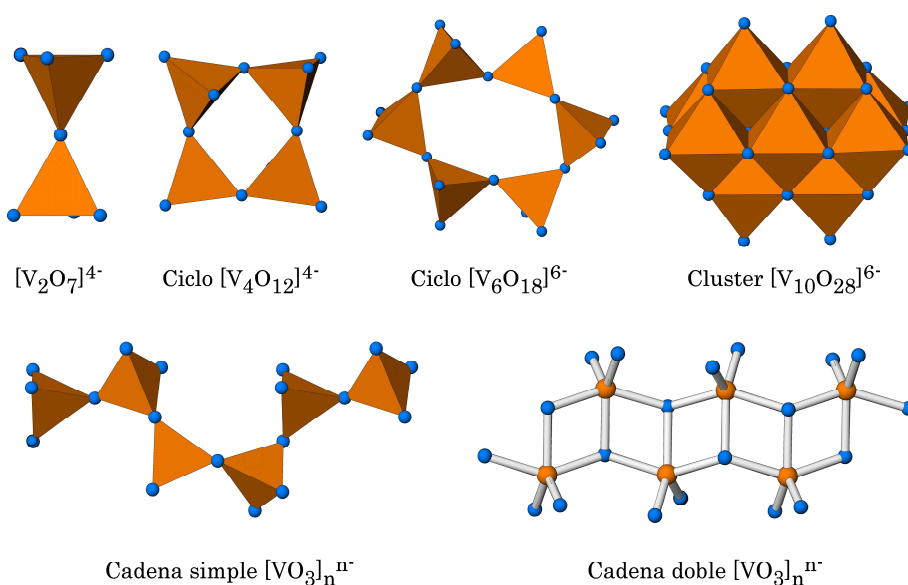


Fig. 3. Algunos ejemplos de polimerización de poliedros de coordinación de vanadio.

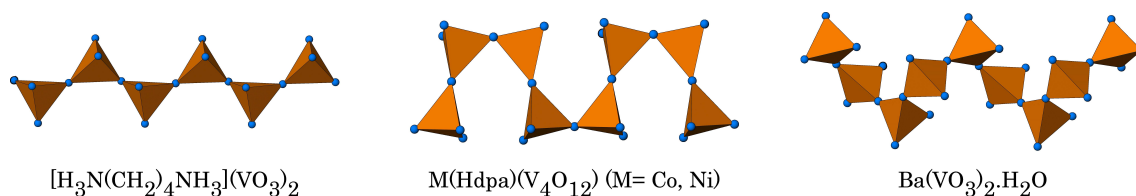


Fig. 4. Cadenas [VO₃]_n de tetraedros de vanadio compartiendo vértices con diferentes disposiciones relativas de los tetraedros presentes en las estructuras cristalinas de las fases que se indican.

Lo mismo sucede con las cadenas de poliedros de coordinación 5 ó 6. En estos casos, los poliedros se encuentran compartiendo aristas dando lugar a cadenas simples o dobles, para la coordinación 5 y a cadenas simples, dobles o cuádruples, si la coordinación es 6.

El vanadio también forma clusters, que son agregados discretos de poliedros. Estos clusters pueden presentar diferentes tipos de poliedros de coordinación, así como átomos de vanadio en diferentes estados de oxidación. Algunos de los clusters recogidos en la bibliografía²⁰ presentan un hueco en su interior, en el cual pueden quedarse atrapadas moléculas de agua o grupos aniónicos.

La clasificación estructural de los vanadatos híbridos se ha abordado en la bibliografía desde dos puntos de vista. Por un lado, Zavalij y col.²¹ diferencian los compuestos de vanadio en función de la coordinación de los poliedros presentes en sus estructuras cristalinas. Por otro lado, Hagrman y col.²² clasifican los vanadatos en función de la relación que existe entre la subestructura de vanadio y la molécula orgánica. Ambas clasificaciones son complementarias entre sí.

Si nos fijamos en la coordinación de los poliedros de vanadio podemos distinguir tres grupos estructurales principales y tres grupos estructurales derivados de la combinación de los primeros.

Las estructuras T son aquellas que están formadas por tetraedros de vanadio. El conjunto de compuestos de vanadio cuyas estructuras contienen el vanadio en coordinación de tipo pirámide de base cuadrada se denominan estructuras PBC, mientras que el grupo de vanadatos que poseen exclusivamente vanadio en coordinación octaédrica se denominan estructuras O. Las combinaciones de los tres grupos principales se encuentran situadas en la mitad de los lados del triángulo de la figura 5, donde se representan esquemáticamente los posibles tipos de estructuras que existen según esta clasificación.

²⁰ Klemperer, W. G., Marquart, T. A., Yoghi, O. M., *Angew. Chem, Int. Ed. Engl.*, **1992**, 31, 49.

²¹ Zavalij, P. Y., Whittingham, M. S., *Acta Crystallogr.*, **1999**, B55, 627.

²² Hagrman, P. J., Finn, R. C., Zubieta, J., *Solid State Sci.*, **2001**, 3, 745.

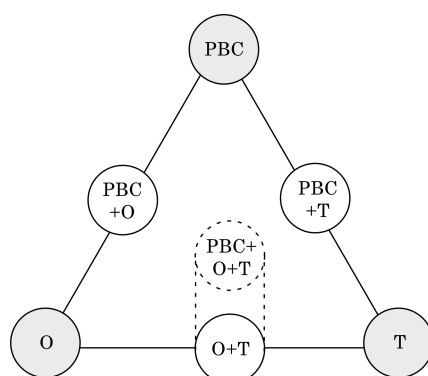


Fig. 5. Clasificación de los vanadatos según el tipo de poliedros de coordinación que presentan.

Si clasificamos los compuestos en función de la relación existente entre el entramado del vanadato y la molécula orgánica podemos diferenciar cuatro grupos (Fig. 6):

- Vanadatos en los que la molécula orgánica actúa como un catión aislado.
- Compuestos en los que la molécula orgánica actúa como ligando del entramado de vanadio.
- Compuestos en los que el componente orgánico está ligado a un metal M, formando parte del complejo de coordinación discreto.
- Vanadatos híbridos en los que la molécula orgánica se encuentra ligada a un metal M, formando una red metal-orgánica, que está enlazada al entramado de $(V_xO_y)^{n-}$, compartiendo oxígenos.

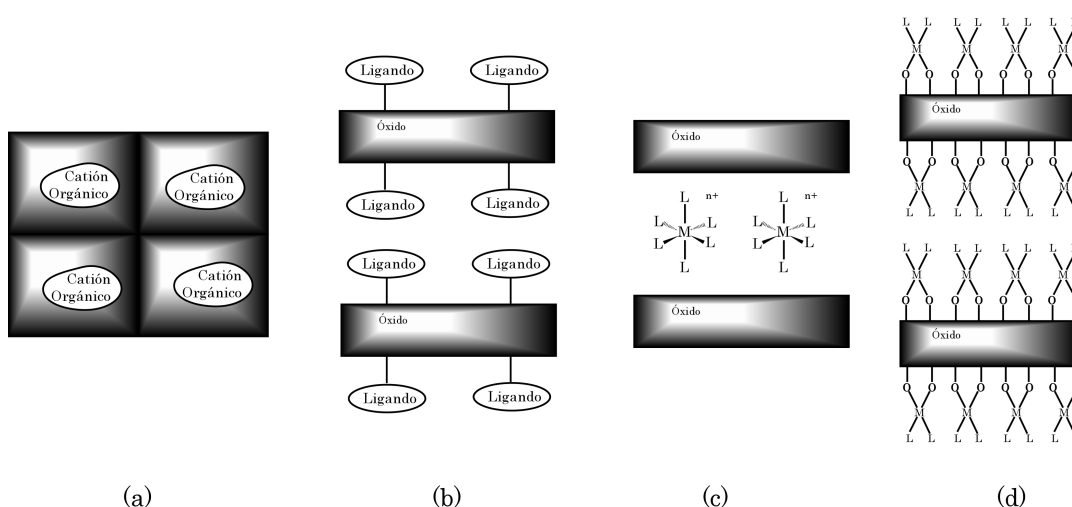


Fig. 6. Clasificación de los vanadatos realizada según la interacción entre la parte orgánica y la inorgánica.

Los compuestos del tipo *a* y *c* pueden asemejarse a compuestos con plantillas, como son los fosfatos²³, arseniatos²⁴, fosfitos²⁵, etc, con moléculas orgánicas. En estos compuestos, se introduce una plantilla orgánica o inorgánica con el fin de que el esqueleto inorgánico se disponga según esa plantilla y obtener así estructuras zeotípicas, con poros. Este tipo de compuestos despierta un gran interés debido a sus importantes aplicaciones en los campos de la catálisis, la adsorción de gases y como intercambiadores iónicos.

Por otro lado, los compuestos *b* y *d* se encuentran más cercanos a los polímeros de coordinación ya que el ligando orgánico forma parte del esqueleto. Este tipo de polímeros presentan aplicaciones en magnetismo, conductividad, luminiscencia, catálisis²⁶. Cabe resaltar que entre este tipo de compuestos existen numerosos con estructura abierta y, por lo tanto, que presentan un comportamiento similar al de los zeotipos²⁷.

La obtención de uno u otro tipo de vanadato depende, por un lado, de la molécula orgánica que se emplee como ligando y, por otro, de la subestructura de óxido de vanadio que se forme. La combinación de las dos variables, ligando y subestructura de vanadio, permite la obtención de compuestos que se pueden incluir en las 4 clases mencionadas anteriormente, de diferente dimensionalidad, desde cero-dimensionales a tridimensionales.

Las moléculas orgánicas mayoritariamente empleadas para la obtención de vanadatos híbridos son las aminas. El papel que adopte el componente orgánico depende de su estructura, del número de átomos dadores que posea, de su carga y de la presencia de un metal de transición secundario, además del vanadio. El componente organonitrogenado suele presentarse como

²³ Escobal, J., Pizarro, J. L., Mesa, J. L., Lezama, L., Olazcuaga, R., Arriortua, M. I., Rojo, T., *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 376.

²⁴ (a) Bazán, B., Mesa, J. L., Pizarro, J. L., Aguayo, A. T., Arriortua, M. I., Rojo, T., *Chem. Commun.*, **2003**, 622; (b) Berrocal, T., Mesa, J. L., Pizarro, J. L., Bazán, B., Iglesias, M., Aguayo, A. T., Arriortua, M. I., Rojo T., *Chem. Commun.*, **2008**, 4738.

²⁵ Fernández-Armas, S., Mesa, J. L., Pizarro, J. L., Garitaonandia, J. S., Arriortua, M. I., Rojo, T., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 997.

²⁶ Janiak, C., *Dalton Trans.*, **2003**, 14, 2781.

²⁷ Kitagawa, S., Kitaura, R., Noro, S.-I., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 2334.

compensador de carga, rellenedor de huecos o agente director estructural²⁸. Sin embargo, la parte orgánica también puede actuar como un ligando, unido directamente a la subestructura de óxido de vanadio como un grupo terminal o como un eslabón o pilar²⁹. Por último, la molécula orgánica puede actuar como un ligando uniéndose al metal secundario M. En este caso, el complejo metal secundario-ligando $[ML_x]^{n+}$ puede presentarse como un catión discreto compensando la carga negativa del esqueleto de vanadato³⁰ o coordinado directamente a éste a través de enlaces M-O-V, dando lugar a una fase bimetalica^{31,32}.

Las subestructuras de vanadio, como se ha resaltado anteriormente, pueden ser muy variadas, desde clusters hasta entramados tridimensionales. La formación de una u otra subestructura está considerablemente condicionada por las condiciones de síntesis.

El tipo de síntesis más ampliamente utilizado para la obtención de este tipo de compuestos es la síntesis hidrotermal, ya que se emplean especies poco solubles, como moléculas orgánicas. Las reacciones hidrotermales, producidas típicamente entre 100 y 260 °C bajo presión autógena, aprovechan el autoensamblaje del producto a partir de los reactivos de partida disueltos³³. En estas condiciones de trabajo, se utilizan recipientes con cierre hermético sin control manométrico de la presión (figura 7). La presión se genera en el interior de los recipientes de forma autógena y depende del factor de llenado de los mismos.

²⁸ (a) Mann, S., Burkett, S. L., Davis, S. A., Fowler, C. E., Mendelson, N. H., Sims, S. D., Walsh, D., Whilton, N. T., *Chem. Mater.*, **1997**, 9, 2300; (b) Ekambaram, S., Sevov, S. C., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1999**, 38, 372; (c) Ayyappan, S., Bu, X., Cheetham, A. K., Rao, C. N. R., *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 3308; (d) Bu, X., Feng, P., Stucky, G. D., *Science*, **1997**, 278, 2080; (e) Lu, J. J., Xu, Y., Goh, N. K., Chia, L. S., *Chem. Commun.*, **1998**, 1709; (f) Riou-Davellic, M., Grenèche, J.-M., Riou, D., Férey, G., *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 2434; (h) Bircsak, Z., Harrison, W. T. A., *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 3204; (i) Clearfield, A., *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 2801; (j) Grohol, D., Gingl, F., Clearfield, A., *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 751.

²⁹ (a) Hagrman, P. J., LaDuca, R. L., Koo, H.-J., Rarig, R., Haushalter, R. C., Whangbo, M.-H., Zubieta, J., *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 4311; (b) Zapf, P. J., Haushalter, R. C., Zubieta, J., *Chem. Mater.*, **1997**, 9, 2019.

³⁰ Stalder, S. M., Wilkinson, A. P., *Chem. Mater.*, **1997**, 9, 2168.

³¹ Zapf, P. J., Warren, C. J., Haushalter, R. C., Zubieta, J., *J. Chem. Commun.*, **1997**, 1543.

³² Zapf, P. J., Hammond, R. P., Haushalter, R. C., Zubieta, J., *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 1366.

³³ Rabenau, A., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1985**, 24, 1026.



Fig. 7. Recipiente de politetrafluoroetileno empleado en síntesis hidrotermal junto con su carcasa de acero, que evita su deformación.

Por lo general, estos recipientes están fabricados de politetrafluoroetileno, *teflón*, debido a que este material es químicamente inerte tanto a ácidos y bases fuertes como a agentes oxidantes, y a que es térmicamente resistente a las temperaturas de trabajo empleadas.

Esta técnica, a temperatura moderada, permite la formación de fases metaestables, es decir, favorecidas cinéticamente y no termodinámicamente, que no pueden ser obtenidas por métodos tradicionales de síntesis³⁴. Esto se debe a que el agua, en estas condiciones de presión y temperatura, tiene una viscosidad menor y permite una mayor movilidad de los reactivos³⁵, con lo que se favorece la cristalización de las fases que se forman más rápidamente³⁶. En estas condiciones, también muchas especies aumentan su solubilidad en agua, pudiendo así participar en la reacción. Esto hace posible el empleo de reactivos de origen orgánico poco solubles en agua. Por esta razón, este método de síntesis se utiliza para la obtención de compuestos con plantillas orgánicas y compuestos híbridos inorgánico-orgánicos.

Las variables controlables que afectan al resultado de la síntesis hidrotermal en condiciones de presión y temperatura moderadas son: la temperatura, el pH del medio de reacción, la naturaleza y concentración de los reactivos, el tiempo de reacción y el factor de llenado de los recintos reaccionales.

³⁴ Hagrman, P. J., Hagrman, D., Zubieta, J., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1999**, 38, 2638.

³⁵ (a) Laudise, R. A., *Chem. Eng. News*, **1987**, 65, 30; (b) Tobachev, A. N., *Crystallization Processes under Hydrothermal Conditions*, Consultants Bureau, New York, **1973**.

³⁶ Gopalakrishnan, J., *Chem. Mater.*, **1995**, 7, 1265.

El ajuste de estas variables permite conseguir las condiciones de reacción óptimas para la obtención de cada fase, siendo éste un proceso de prueba-error, debido a que el tipo de síntesis no permite visualizar el curso de la reacción hasta que ésta no se interrumpe.

Otro de los factores que afectan en este tipo de síntesis es el disolvente utilizado. En ocasiones, es necesario utilizar un disolvente no acuoso para obtener la fase objetivo o mejorar la formación de los cristales, con lo que la síntesis recibe el nombre genérico de síntesis solvotermal³⁷. También es habitual el empleo de codisolventes. Éstos modifican las características del medio, como la viscosidad, que influye en etapas críticas de la síntesis, como la nucleación.

En algunos casos, suelen emplearse mineralizadores, que son sustancias que ayudan a la cristalización de otros compuestos. Éstos suelen ser empleados con cierta frecuencia en síntesis hidrotermal, siendo el más extendido el *método de los fluoruros*³⁸.

La regulación del pH es de gran importancia, ya que en muchas ocasiones, las fases se forman exclusivamente en un estrecho intervalo de valores de pH³⁹. Su importancia aumenta cuando los reactivos poseen propiedades ácido-base. Este es el caso de las aminas que se emplean para la formación de los vanadatos híbridos inorgánico-orgánicos. Además, en el caso de los vanadatos híbridos, el pH juega un papel fundamental en la síntesis, ya que determina qué precursores de vanadio existen en la disolución acuosa, como se muestra en la figura 8⁴⁰. Dependiendo de los precursores que existan en la disolución se favorecerá un grado de polimerización mayor o menor. En general, se observa que a valores de pH bajos se obtiene una mayor polimerización de los poliedros de vanadio que a valores altos, aunque esto también depende de la concentración de las especies de vanadio en la disolución.

³⁷ Forster, P. M., Thomas, P. M., Cheetham, A. K., *Chem. Mater.*, **2002**, 14, 17.

³⁸ Guth, J. L., Kessler, H., Caullet, P., Hazm, J., Merrouche, A., Patarin, J., *Proc. 9th International Zeolite Conference*, Montreal, **1993**, pg. 215.

³⁹ Férey, G., *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 3084.

⁴⁰ Livage, J., *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 178-180, 999.

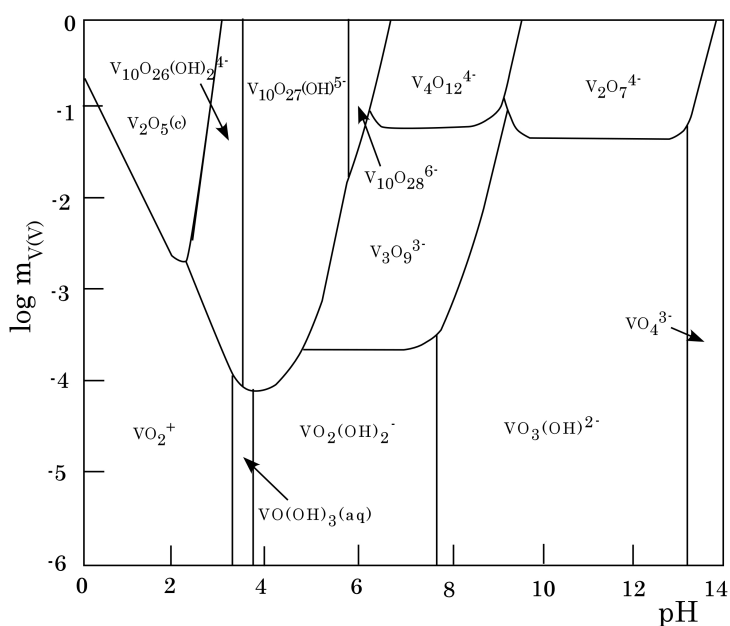


Fig. 8. Diagrama de fases para las especies de V(V) existentes en una disolución acuosa en función del pH y de la concentración⁴⁰.

En el caso de los óxidos de vanadio(V), si la síntesis se produce a valores de pH superiores a 12 se obtienen tetraedros VO_4 aislados. Entre pH 9 y 14 aparecen los pirovanadatos, $[V_2O_7]^{4-}$. Si la síntesis se lleva a cabo entre pH 6 y 9 lo más probable es que se formen ciclos de 4 o 6 tetraedros o cadenas de metavanadato. Las cadenas pueden ser cadenas simples, formadas por tetraedros de vanadio(V) compartiendo vértices, o dobles, formadas por poliedros VO_5 compartiendo vértices. A valores de pH inferiores a 6, la coordinación del vanadio(V) aumenta hasta seis pudiéndose obtener decavanadatos, $[V_{10}O_{28}]^{6-}$, clusters formados por diez octaedros VO_6 compartiendo vértices. Las subestructuras laminares se obtienen a valores de pH cercanos a 7 en presencia de cationes orgánicos grandes.

En el caso de los vanadatos que hemos denominado de tipo *a*, en los que la molécula orgánica actúa como un catión aislado, la dimensionalidad de la estructura va a depender, preferentemente, de la dimensionalidad del esqueleto inorgánico $V_xO_y^{n-}$ o $MV_xO_y^{n-}$ si es un óxido mixto. Así encontramos compuestos con estructuras cero-dimensionales, como el $(Et_4N)_4(V_4O_{12}) \cdot 2H_2O$ ⁴¹, que está formado por ciclos de cuatro tetraedros compartiendo vértices,

⁴¹ Nakano, H., Ozeki, T., Yagasaki, A., *Acta Crystallogr., Sect. C*, **2002**, 58, m464.

$[V_4O_{12}]^{4-}$, rodeados de cationes tetraetilamonio que compensan la carga negativa de los ciclos; compuestos con estructura monodimensional, como la fase $(t\text{BuNH}_3)_4(V_4O_{12})^{42}$, en el que el vanadato se encuentra formando cadenas de tetraedros compartiendo vértices, $[VO_3]_n^{n-}$, y el catión terc-butilamonio compensando la carga negativa de la cadena. También, existen estructuras bidimensionales, en las que el vanadio, se presenta, por lo general, en dos estados de oxidación, +4 y +5. En la tabla 2, se recogen alguno de los compuestos de este tipo encontrados en la bibliografía.

Tabla 2. Vanadatos híbridos en los que el componente orgánico está aislado de la subestructura $V_xO_y^{n-}$ o $MV_xO_y^{n-}$ (E.O.= estado de oxidación medio del vanadio).

Compuesto	Dimensión	Unidades estruct. de V	Subestructura de poliedros de V	E.O.	Ref.
$(Et_4N)_4(V_4O_{12}) \cdot 2H_2O$	0D	Tetraedros de V(V)	Ciclos de cuatro tetraedros compartiendo vértices, $[V_4O_{12}]^{4-}$	5.00	43
$(Et_4N)_3(V_3O_9) \cdot 0.5H_2O$	0D	Tetraedros de V(V)	Ciclos de tres tetraedros compartiendo vértices $[V_3O_9]^{3-}$	5.00	44
$(t\text{BuNH}_3)_4(V_4O_{12})$	1D	Tetraedros de V(V)	Cadenas de tetraedros compartiendo vértices	5.00	42
$(en)(V_2O_6)$	1D	Tetraedros de V(V)	Cadenas de tetraedros compartiendo vértices	5.00	45
$(cha)(VO_3)_5$	1D	Tetraedros de V(V)	Cadenas de tetraedros compartiendo vértices	5.00	46
$(Hqc)(V_4O_{10})$	2D	Pirámides de base cuadrada de V(IV) y V(V)	Capas formadas por la unión a través de vértices, de dobles cadenas de pirámides compartiendo aristas	4.75	47
$(Me_4N)_5(V_{18}O_{46})$	2D	Tetraedros de V(V) y pirámides de base cuadrada de V(IV)/V(V)	Capas formadas por cadenas de pirámides compartiendo vértices y aristas unidas a través de vértices y de tetraedros	4.83	48

⁴² Wéry, A. S. J., Gutierrez-Zorrilla, J. M., Luque, A., Ugalde, M., Roman, P., *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 408.

⁴³ Nakano, H., Ozeki, T., Yagasaki, A., *Acta Crystallogr., Sect. C*, **2002**, 58, m464.

⁴⁴ Hamilton, E. E., Fanwick, P. E., Wilker, J. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 78.

⁴⁵ Bensch, W., Hug, P., Reller, A., Oswald, H. R., *Mater. Res. Bull.*, **1987**, 22, 577.

⁴⁶ Wang, J.-P., Zhao, J.-W., Niu, J.-Y., Bo, Y., *Jiegou Huaxue (Chin. J. Struct. Chem.)*, **2004**, 23, 655.

⁴⁷ Riou, D., Roubeau, O., Bouhedja, L., Livage, J., Férey, G., *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 67.

⁴⁸ Koene, B. E., Taylor, N. J., Nazar, L. F., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1999**, 38, 2888.

Compuesto	Dimensión	Unidades estruct. de V	Subestructura de poliedros de V	E.O.	Ref.
[Hprd]V ₃ O ₇ , [Hpip]V ₃ O ₇ , [EtNH ₃]V ₃ O ₇	2D	Tetraedros de V(V) y pirámides de base cuadrada de V(IV)/V(V)	Capas formadas por cadenas en zigzag de pirámides compartiendo aristas unidas por tetraedros	4.33	49
(H ₂ dap)(V ₄ O ₁₀)	2D	Tetraedros de V(V) y pirámides de base cuadrada de V(IV)	Capas formadas por dímeros de pirámides compartiendo arista y unidos por tetraedros a través de vértices	4.50	50
(dmdp) _{0.25} (V ₂ O ₅)	2D	Pirámides de base cuadrada de V(IV) y V(V)	Capas formadas por dobles cadenas de pirámides compartiendo aristas unidas a través de vértices	4.75	51
(NH ₄) ₃ (C ₃ H ₅ N ₂)(V ₄ O ₁₀)	2D	Pirámides de base cuadrada de V(IV)	Capas formadas por dobles cadenas de pirámides compartiendo aristas unidas a través de vértices	4.00	52
(Et ₄ N) ₄ (Cu ₂ V ₈ O ₂₄)	0D	Tetraedros de V(V)	Clusters formados por ciclos de ocho tetraedros en los que se alojan 2 átomos de Cu(II)	5.00	53
[H ₂ enMe][Mn(V ₄ O ₁₂)(H ₂ O) ₂]	2D	Pirámides de base cuadrada de V(V)	Capas formadas por dobles cadenas de pirámides compartiendo aristas unidas por octaedros MnO ₆	5.00	54
(H ₂ en)(MnV ₆ O ₁₈)	2D	Tetraedros de V(V)	Cadenas de tetraedros compartiendo vértices	5.00	55
(H ₂ en)(MnFV ₃ O ₉)	3D	Tetraedros de V(V)	Anillos [V ₆ O ₁₈] ⁶⁻ unidos a través de cadenas [Mn-F-Mn]	5.00	55
(H ₂ en)[Mn ₃ (H ₂ O) ₂ V ₄ O ₁₂]	3D	Tetraedros de V(V)	Unidades dimeras [V ₂ O ₇] ⁴⁻ unidas a través de unidades trinucleares de Mn	5.00	56
(Me ₄ N) ₂ (Co(H ₂ O) ₄ V ₁₂ O ₂₈)	3D	Tetraedros de V(V) y pirámides de base cuadrada de V(IV)	Red bidimensional de poliedros compartiendo vértices y aristas	4.33	57

[en= etilendiamina, enMe= 1,2-diaminopropano, cha=ciclohexilamonio, qc= quinuclidina, prd= pirrolidina, pip= piperidina, dap= 1,3-diaminopropano, dmdp= *N,N*-dimetil-4,4'-bipiridinio,]

⁴⁹ Lutta, S. T., Chemova, N. A., Zavalij, P. Y., Whittingham, M. S., *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 2922.

⁵⁰ (a) Riou, D., Férey, G., *J. Solid State Chem.*, **1995**, 120, 137; (b) Stephens, N. F., Lightfoot, P., *Acta Crystallogr. Sect. C*, **2006**, 62, m566.

⁵¹ Bose, A., He, P., Liu, C., Ellman, B. D., Twieg, R. J., Huang, S. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 4.

⁵² Xu, Y., Zhou, G., Zhu, D., *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 567.

⁵³ Murata, T., Uehara, A., Hayashi, Y., Isobe, K., *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 2524.

⁵⁴ Zhou, Y., Qiao, H., *Inorg. Chem. Commun.*, **2007**, 10, 1318.

⁵⁵ Law, T. S.-C., Williams, I. D., *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 2070.

⁵⁶ Williams, I. D., Law, T. S.-C., Sung, H. H.-Y., Wen, G.-H., Zhang, X.-X., *Solid State Sci.*, **2000**, 2, 47.

⁵⁷ Wang, X., Liu, L., Jacobson, A. J., Ross, K., *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 859.

En los vanadatos de tipo *b*, en los que la molécula orgánica se une directamente al entramado del vanadio, la dimensionalidad depende tanto de la subestructura de vanadio como de las características de la molécula orgánica. Si la molécula orgánica presenta un único átomo dador o varios átomos dadores de tal forma que sólo se pueda unir a un átomo de vanadio, la dimensionalidad la proporcionará la subestructura de vanadio. Sin embargo, si la molécula posee más de un átomo dador en posiciones relativas adecuadas para que actúe como puente entre dos átomos de vanadio, la dimensionalidad de la estructura será mayor.

Por ejemplo, el compuesto $V_9O_{21}(bpy)_4$ ⁵⁸ (*bpy*= 2,2'-bipiridina) es monodimensional, ya que la subestructura de vanadio consiste en dos cadenas de tetraedros de V(V) unidas a través de pirámides de base cuadrada de V(IV) en las que subunidades $[VO_2(bpy)_2]$ se unen a cada tres octaedros de las cadenas. La molécula 2,2'-bipiridina posee dos átomos dadores, pero la posición en la que se encuentran favorece la quelación de los átomos metálicos, enlazándose exclusivamente a un átomo. En la bibliografía no se han encontrado compuestos con moléculas organonitrogenadas puente. En la tabla 3 se recogen algunos de estos compuestos.

Los compuestos de la clase *c* son un caso especial de los de tipo *a* en los cuales el catión es un complejo de coordinación. La mayoría de las estructuras de este tipo encontradas en la bibliografía (tabla 4) consisten en capas $[V_xO_y]^{n-}$ con cationes $[M(L)_x]^{n+}$ alojados en el espacio intercapa. Sin embargo, existen estructuras cero-dimensionales y monodimensionales, como la del $[M(phen)_3][V_2O_6] \cdot 10H_2O$ ($M = Ni^{2+}$ y Zn^{2+} , *phen* = 1,10-fenantrolina)⁵⁹, formada por ciclos de cuatro tetraedros de V(V) compartiendo vértices, $[V_4O_{12}]^{4-}$, cationes $[Zn(phen)_3]^{2+}$ y moléculas de agua libres, o la del compuesto $[Ni(en)_3][V_2O_6]$ ⁶⁰, que consiste en cadenas simples de tetraedros de V(V) compartiendo vértices y cationes $[Ni(en)_3]^{2+}$.

⁵⁸ Huan, G., Jonson, J. W., Jacobson, A. J., Merola, J. S., *J. Solid State Chem.*, **1991**, 91, 385.

⁵⁹ (a) Qi, Y., Wang, Y., Li, H., Cao, M., Hu, C., Wang, E., Hu, N., Jia, H., *J. Mol. Struct.*, **2003**, 650, 123; (b) Yi, Z.-H., Cui, X.-B., Zhang, X., Yu, J.-H., Lu, J., Xu, J.-Q., Yang, G.-D., Wang, T.-G., Yu, H.-H., Duan, W.-J., *Dalton Trans.*, **2007**, 21, 2115.

⁶⁰ Liu, S.-X., Lin, B.-Z., Lin, S., *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, 304, 33.

Tabla 3. Vanadatos híbridos en los que la molécula orgánica actúa como ligando del entramado de vanadio (E.O.= estado de oxidación medio del vanadio).

Compuesto	Dimensión	Unidades estruct. de V	Subestructura de poliedros de V	E.O.	Ref.
V ₅ O ₁₁ (dien) ₃	0D	Tetraedros de V(V) y octaedros de V(IV)	Clusters pentanucleares formados por la unión de tetraedros VO ₄ y octaedros [VO ₃ N ₃]	4.40	61
V ₉ O ₂₁ (bpy) ₄	1D	Octaedros y pirámides de base cuadrada de V(IV) y tetraedros de V(V)	Dos cadenas de tetraedros VO ₄ unidas a través de pirámides de base cuadrada puentes	4.67	58
[V ₂ O ₄ (terpy) ₂] ₃ [V ₁₀ O ₂₈]	1D	Octaedros de y tetraedros de V(V)	Cadenas formadas por ciclos [V ₄ O ₁₂] ⁴⁺ unidos a través de tetraedros y dímeros aislados de octaedros [V ₂ O ₄ (terpy) ₂]	5.00	62
V ₄ O ₁₀ (phen) ₂	1D	Tetraedros y octaedros de V(V)	Octaedros y tetraedros conectados alternativamente por vértices formando anillos fusionados de 4 miembros	5.00	63
V ₃ O ₇ (phen)	2D	Octaedros de V(IV) y tetraedros de V(V)	Red bidimensional formada por cadenas de tetraedros unidas a través de octaedros [VO ₄ N ₂]	4.67	64
[VO ₂ (terpy)][V ₄ O ₁₀]	2D	Poliedros VO ₅ de V(IV) y V(V)	Capas de poliedros VO ₅ compartiendo aristas y cationes [VO ₂ (terpy)] ⁺ situados entre las capas	4.80	62
V ₉ O ₂₂ (terpy) ₃	2D	Tetraedros de V(V) y octaedros de V(V/IV)	Red bidimensional formada por la unión de anillos [V ₆ O ₁₈] ⁶⁺ y unidades trímeras de octaedros	4.89	62

[dien= dietilentriamina, bpy= 2,2'-bipiridina, terpy= 2,2':6',2''-terpiridina, phen= 1,10-fenantrolina]

⁶¹ Fu, M.-L., Guo, G.-C, Wu, A.-Q., Liu, B., Cai, L.-Z., Huang, J.-S., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 15, 3104.

⁶² Hagrman, P.J., Zubietta, J., *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 3252.

⁶³ Li, Y, Wang, E, Wang, S, Lu, Y., Hu, C., Hu, N., Jia, H., *J. Mol. Struct.*, **2002**, 606, 175.

⁶⁴ Duan, C., Tian, Y., Lu, Z., You, X., *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 1.

Tabla 4. Vanadatos híbridos en los que el componente orgánico está ligado a un metal *M* (E.O.= estado de oxidación medio del vanadio).

Compuesto	Dimensión	Unidades estruct. de V	Subestructura de poliedros de V	E.O.	Ref.
[M(phen) ₃][V ₂ O ₆], M= Ni ²⁺ , Zn ²⁺	0D	Tetraedros de V(V)	Ciclos de cuatro tetraedros [V ₄ O ₁₂] ⁴⁺	5.00	65
[M(bipy) ₃][V ₂ O ₆], M= Ni ²⁺ , Zn ²⁺	0D	Tetraedros de V(V)	Ciclos de cuatro tetraedros [V ₄ O ₁₂] ⁴⁺	5.00	66
[Ni(en) ₃][V ₂ O ₆]	1D	Tetraedros de V(V)	Cadenas de tetraedros compartiendo vértices	5.00	67
[Co(trien) ₂][V ₃ O ₉]	1D	Tetraedros de V(V)	Cadenas de tetraedros compartiendo vértices	5.00	68
[M(en) ₂][V ₆ O ₁₄], M= Cu ²⁺ , Zn ²⁺	2D	Pirámides de base cuadrada de V(IV) y tetraedros de V(V)	Capas formadas por cadenas de pirámides compartiendo aristas unidas por tetraedros a través de vértices	4.33	69
[Cu(en) ₂] ₂ [V ₁₀ O ₂₅]	2D	Pirámides de base cuadrada de V(IV) y tetraedros de V(V)	Capas formadas por la unión de cadenas de pirámides compartiendo vértices y aristas a través de tetraedros y a unidades [V ₂ O ₇]	4.60	69
[Co(phen) ₃][V ₁₀ O ₂₆].H ₂ O	2D	Pirámides de base cuadrada de V(V)	Capas formadas por la unión a través de vértices de cadenas sencillas y dobles de pirámides	5.00	70

[phen= 1,10-fenantrolina, bpy= 2,2'-bipiridina, en= etilendiamina, trien= trietilentetraamina]

⁶⁵ (a) Qi, Y., Wang, Y., Li, H., Cao, M., Hu, C., Wang, E., Hu, N., Jia, H., *J. Mol. Struct.*, **2003**, 650, 123; (b) Yi, Z.-H., Cui, X.-B., Zhang, X., Yu, J.-H., Lu, J., Xu, J.-Q., Yang, G.-D., Wang, T.-G., Yu, H.-H., Duan, W.-J., *Dalton Trans.*, **2007**, 21, 2115.

⁶⁶ (a) Yang, G.-Y., Gao, D.-W., Chen, Y., Xu, J.-Q., Zeng, Q.-X., Sun, H.-R., Pei, Z.-W., Su, Q., Xing, Y., Ling, Y.-H., Jia, H.-Q., *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1998**, 54, 616; (b) Zhang, Y., Zapf, P. J., Meyer, L. M., Haushalter, R. C., Zubieta, J., *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 2159.

⁶⁷ Liu, S.-X., Lin, B.-Z., Lin, S., *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, 304, 33.

⁶⁸ Lin, B.-Z., Li, Z., Pei, X.-K., Liu, P.-D., *J. Mol. Struct.*, **2003**, 660, 181.

⁶⁹ (a) Zhang, Y., DeBoard, J. R. D., O'Connor, C. J., Haushalter, R. C., Clearfield, A., Zubieta, J., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 989; (b) DeBoard, J. R. D., Zhang, Y., Haushalter, R. C., Zubieta, J., O'Connor, C. J., *J. Solid State Chem.*, **1996**, 122, 251.

⁷⁰ Lu, Y., Wang, E., Chen, J., Qi, Y., Hu, C., Xu, L., Peng, J., *J. Solid State Chem.*, **2004**, 177, 946

Por último, la clase de vanadatos *d* es la más abundante y en la que se observa una mayor diversidad estructural (tabla 5). En este tipo de compuestos, al estar el complejo de coordinación unido al entramado inorgánico a través de átomos de oxígeno comunes, la dimensionalidad va a depender tanto del entramado del óxido de vanadio como de las características de la molécula orgánica.

En esta clase de vanadatos es frecuente encontrar estructuras formadas por cadenas de tetraedros de vanadio(V) compartiendo átomos de oxígeno con poliedros $[MO_xL_y]^{n+}$, dando lugar a estructuras que pueden variar desde monodimensionales a tridimensionales, dependiendo de si el centro metálico se une a una o a más de las cadenas de tetraedros VO_4 y de si las moléculas orgánicas actúan como puente entre centros metálicos. También, son frecuentes las estructuras en las que aparecen anillos de cuatro o seis tetraedros de vanadio(V), cuya dimensionalidad puede variar desde cero-dimensionales hasta tridimensionales. En la tabla 5 se recogen algunos de estos compuestos encontrados en la bibliografía.

Tabla 5. Vanadatos híbridos en los que la red metal-orgánica comparte átomos de oxígeno con el entramado $(V_xO_y)^{n+}$ (E.O.= estado de oxidación medio del vanadio).

Compuesto	Dimensio- nalidad	Unidades estruct. de V	Subestructura de poliedros de V	E.O.	Ref.
Ni(quaterpy)(H ₂ O)V ₄ O ₁₂ ·10H ₂ O	0D	Tetraedros V(V)	Anillos [V ₄ O ₁₂] ⁴⁺	5.00	71
β-Cu(bpy)V ₂ O ₆	1D	Tetraedros V(V)	Anillos [V ₆ O ₁₈] ⁶⁺	5.00	72
[Cu ₂ (phen) ₄ (VO ₃) ₄].10H ₂ O	1D	Tetraedros V(V)	Cadenas de tetraedros	5.00	73
Cu(bpy)V ₂ O ₆	1D	Tetraedros V(V)	Anillos [V ₄ O ₁₂] ⁴⁺ unidos por pirámides de base cuadrada CuO ₃ N ₂	5.00	74
α-Cu(terpy) ₂ V ₂ O ₆	1D	Tetraedros V(V)	Cadenas de tetraedros	5.00	75

⁷¹ Xiao, D., Hou, Y., Wang, E., Lu, J., Li, Y., Xu, L., Hu, C., *Inorg. Chem. Commun.*, **2004**, 7, 437.

⁷² Finn, R. C., Sims, J., O'Connor, C. J., Zubietta, J., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 2, 159.

⁷³ Joniaková, D., Gyepes, R., Rakovský, E., Schwendt, P., Zúrková, L., Marek, J., Micka, Z., *Polyhedron*, **2006**, 25, 2491.

⁷⁴ Yi, Z.-H., Cui, X.-B., Zhang, X., Yu, J.-H., Lu, J., Xu, J.-Q., Yang, G.-D., Wang, T.-G., Yu, H.-H., Duan, W.-J., *Dalton Trans.*, **2007**, 21, 2115.

⁷⁵ Zheng, L. M., Zhao, J. S., Lii, K. H., Zhang, L. Y., Liu, Y., Xin, X. Q., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 6, 939.

Compuesto	Dimensión	Unidades estruct. de V	Subestructura de poliedros de V	E.O.	Ref.
α -Cu(bpy) ₂ V ₂ O ₆	1D	Tetraedros V(V)	Cadena compuesta por dos cadenas simples de tetraedros unidas por Cu(bpy) ²⁺	5.00	76
Mn(Hen) ₂ V ₄ O ₁₂	1D	Tetraedros V(V)	Cadena compuesta por dos cadenas simples de tetraedros unidas por unidades Mn(Hen) ₂ ⁴⁺	5.00	77
M ₂ (tpyprz) ₂ V ₄ O ₁₂ , M= Ni ²⁺ y Co ²⁺	1D	Tetraedros V(V)	Anillos [V ₄ O ₁₂] ⁴⁺ unidos a través de octaedros MN ₃ O ₃	5.00	78
Cu(dpa)VO ₃	2D	Tetraedros V(V)	Cadenas unidas por cadenas Cu(dpa) _n ⁿ⁺	5.00	79
Cu(en)V ₂ O ₆	2D	Tetraedros V(V)	Cadenas unidas por Cu(en) ²⁺	5.00	76
Ni(dien)V ₂ O ₆	2D	Tetraedros V(V)	Anillos [V ₄ O ₁₂] ⁴⁺	5.00	79
Co(phen)(H ₂ O)V ₂ O ₆	2D	Tetraedros V(V)	Cadenas unidas de tetraedros compartiendo vértices	5.00	80
Cu ₂ (terpy) ₂ V ₂ O ₇	2D	Tetraedros V(V)	Ciclos de 6 tetraedros [V ₆ O ₁₈] ⁶⁻ unidos formando cadenas	5.00	81
M(bpy) ₂ V ₁₂ O ₃₂ , M= Ni, Co, Cu	2D	Tetraedros, pirámides de base cuadrada y octaedros de V(V)	Entramado bidimensional formado por la unión de poliedros	5.00	82
Ni ₂ (bpy) ₂ V ₆ O ₁₇	2D	Tetraedros V(V)	Capas formadas por la unión de cadenas de tetraedros y unidades [V ₂ O ₇] ⁴⁺ dando lugar a huecos de 14 poliedros	5.00	82
[Zn(bpy) ₂] ₂ V ₆ O ₁₇	2D	Tetraedros V(V)	Entramado bidimensional de tetraedros	5.00	76, 83
[Zn(terpy)] ₂ V ₆ O ₁₇	2D	Tetraedros V(V)	Cadenas de anillos [V ₆ O ₁₈] ⁶⁻ unidos mediante Zn	5.00	82
[Cu(bpy)] ₂ V ₈ O ₂₁	2D	Tetraedros V(V), pirámides de base cuadrada de V(IV)	Entramado bidimensional formado por cadenas[V ₆ O ₁₇] ⁴⁺ unidos mediante pirámides de base cuadrada	4.75	82
Ni ₈ (4bipy) ₁₆ (V ₂₄ O ₆₈).0.5H ₂ O	3D	Tetraedros V(V)	Cadenas formadas por ciclos de cinco tetraedros [V ₅ O ₁₅] ⁵⁻ y tetraedros compartiendo vértices	5.00	84
Cu(NH ₃) ₂ V ₂ O ₆	3D	Tetraedros V(V)	Cadenas de tetraedros compartiendo vértices	5.00	85

⁷⁶ Zheng, L. M., Zhao, J. S., Lii, K. H., Zhang, L. Y., Liu, Y., Xin, X. Q., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 6, 939.

⁷⁷ Law, T. S. C., Williams, I. D., *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 2070.

⁷⁸ Ouellette, W., Burkholder, E., Manzar, S., Bewley, L., Rarig, R. S., Zubieta, J., *Solid State Sci.*, **2004**, 6, 77.

⁷⁹ LaDuca, R. L., Finn, R. C., Zubieta, J., *Chem. Commun.*, **1999**, 17, 1669.

⁸⁰ Devi, R. N., Zubieta, J., *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, 343, 313.

⁸¹ Yucesan, G., O'Connor, C. J., Zubieta, J., *Dalton Trans.*, **2005**, 13, 2241.

⁸² Ollivier, P. J., DeBoard, J. R. D., Zapf, P. J., Zubieta, J., Meller, L. M., Wang, C. C., Mallouk, T. E., Haushalter, R. C., *J. Mol. Struct.*, **1998**, 470, 49.

⁸³ Zhang, Y., DeBoard, J. R. D., O'Connor, C. J., Haushalter, R. C., Clearfield, A., Zubieta, J., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 989.

⁸⁴ Fernández de Luis, R., Urriaga, M. K., Mesa, J. L., Rojo, T., Arriortua, M. I., *J. Alloys Compd.*, **2008**, en prensa.

⁸⁵ Joniaková, D., Gyepes, R., Rakovský, E., Schwendt, P., Zúrková, L., Marek, J., Micka, Z., *Polyhedron*, **2006**, 25, 2491.

Compuesto	Dimensión	Unidades estruct. de V	Subestructura de poliedros de V	E.O.	Ref.
Zn(bpp)V ₂ O ₆	3D	Tetraedros V(V)	Cadenas de tetraedros compartiendo vértices	5.00	86
Cu ₃ (trz) ₂ V ₄ O ₁₂	3D	Tetraedros V(V)	Cadenas de tetraedros compartiendo vértices	5.00	87
Co ₂ (bpp) ₄ V ₄ O ₁₂	3D	Tetraedros V(V)	Anillos [V ₄ O ₁₂] ⁴⁺	5.00	88
Ni(en) ₂ V ₆ O ₁₄	3D	Tetraedros V(V), pirámides de base cuadrada de V(IV)	Capas formadas por cadenas de pirámides compartiendo aristas unidas a través de tetraedros	4.33	89
Ni(en) ₂ V ₆ O ₁₄	3D	Pirámides de base cuadrada de V(IV) y V(V)	Capas formadas por la unión a través de vértices de triples cadenas de pirámides compartiendo aristas	4.33	90
Cd(HenMe) ₂ V ₈ O ₂₀	3D	Tetraedros V(V), pirámides de base cuadrada de V(IV)	Entramado bidimensional de poliedros de V unidos por unidades Cd(Hprn) ₂ ⁴⁺	4.75	91
(H ₂ enMe)Ni(en) ₂ V ₁₂ O ₂₈	3D	Tetraedros V(V), pirámides de base cuadrada de V(IV)	Entramado bidimensional de poliedros de V unidos por unidades Ni(en) ₂ ²⁺	4.50	89
Cu(pz) ₂ V ₆ O ₁₆ ·0.22H ₂ O	3D	Bipirámides trigonales de V(V) y octaedros de V(V)	Capas formadas por la unión a través de vértices de cadenas de bipirámides y octaedros compartiendo aristas	5.00	92

[quaterpy= 2,2':6',2'':6'',2'''-cuaterpiridina, bpy= 2,2'-bipiridina, 4bipy= 4,4'-bipiridina, phen= 1,10-fenantrolina, terpy= 2,2':6',2'''-terpiridina, tpyprz= tetra-2-piridilpirazina, dpa= 4,4'-dipiridilamina, dien= dietilentriamina, bpp= 1,3-di-4-piridilpropano, enMe= 1,2-diaminopropano, pz= pirazina]

Finalmente, el presente estudio se ha centrado en la obtención y la caracterización de compuestos de esta última subclase de vanadatos híbridos, debido a la diversidad estructural que presentan y a la posibilidad que ofrecen este tipo de compuestos de introducir diferentes metales de transición. En consecuencia, estos compuestos son susceptibles de presentar propiedades magnéticas y espectroscópicas. Las moléculas orgánicas que se han introducido para formar parte de las estructuras de los compuestos de esta memoria se han elegido en base a la revisión bibliográfica realizada y al tipo de compuestos que se ha pretendido obtener.

⁸⁶ Qu, X., Xu, L., Li, F., Gao, G., Yang, Y., *Inorg. Chem. Commun.*, **2007**, 10, 1404.

⁸⁷ Hagrman, P. J., Bridges, C., Greedan, J. E., Zubieta, J., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 17, 2901.

⁸⁸ Khan, M. I., Deb, S., Doedens, R. J., *Inorg. Chem. Commun.*, **2006**, 9, 25.

⁸⁹ Shi, Z., Zhang, L., Zhu, G., Yang, G., Hua, J., Ding, H., Feng, S., *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 3565.

⁹⁰ Lin, B.-Z., Liu, S.-X., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 6, 865.

⁹¹ Zhang, L., Shi, Z., Yang, G., Chen, X., Feng, S., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3, 275.

⁹² Maggard, P. A., Boyle, P. D., *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 4250.

En la primera parte de la memoria, capítulos 1 y 2, se han empleado aminas alifáticas con tres y cuatro átomos dadores en posiciones adecuadas para producir la quelación del catión metálico, 1-(2-aminoetil)piperazina y tris-(2-aminoetil)amina. Esto ha favorecido la obtención de estructuras en capas poco compactas.

En la segunda parte, capítulos 3 y 4, se han empleado aminas aromáticas pequeñas con dos átomos dadores en posiciones adecuadas para actuar como puentes intermetálicos, pirazina y pirimidina. En la bibliografía existen varios compuestos de este tipo con el ligando pirazina y los metales de transición cobalto(II)⁹³, níquel(II)^{93b,94}, cobre(II)⁹⁵ y zinc(II)^{93b}. El empleo de este tipo de ligandos ha permitido la obtención de estructuras tridimensionales con distancias intermetálicas y ángulos de enlace que favorecen el canje magnético, al contrario que en los casos en los que se han empleado aminas alifáticas, con lo cual se han observado propiedades magnéticas de interés.

⁹³ (a) Zheng, L. M., Wang, X., Wang, Y., Jacobson, A. J., *J. Mat. Chem.*, **2001**, 11, 1100; (b) Yhan, B., Lou, J., Dube, P., Sefat, A. S., Greedan, J. E., Maggard, P. A., *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 5109; (c) Khan, M. I., Yohannes, E., Golub, V. O., O'Connor, C. J., Doedens, R. J., *Chem. Mater.*, **2007**, 19, 4890.

⁹⁴ Jiang, Y.-Q., Xu, Z.-H., Xie, Z.-X., *J. Coord. Chem.*, **2008**, 61, 1575.

⁹⁵ (a) Devi, R. N., Rabu, P., Golub, V. O., O'Connor, C. J., Zubieta, J., *Solid State Sci.*, **2002**, 4, 1095; (b) Maggard, P. A., Boyle, P. D., *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 4250.

INTERÉS Y OBJETO DEL TRABAJO

El avance de la sociedad está estrechamente ligado a la obtención, estudio, desarrollo y optimización de nuevos materiales. La investigación para su aplicación, es de vital importancia para comprender la relación entre síntesis, estructura cristalina y propiedades fisicoquímicas de los materiales. La posterior modificación de diferentes variables en este proceso interactivo, puede llevar, siempre que el sistema estudiado lo permita, a la obtención de materiales con unas propiedades deseadas de cara a su aplicación directa.

Los híbridos inorgánico-orgánicos constituyen una categoría amplia y en crecimiento en el mundo de la Ciencia de Materiales. La investigación en materiales híbridos se basa en la combinación de componentes inorgánicos y orgánicos a escala nanométrica o molecular con el fin de desarrollar materiales nuevos y mejorados. Dentro de los materiales híbridos encontramos una clase de compuestos basados en óxidos de vanadio que han suscitado un gran interés en las últimas décadas, debido a que pueden ser empleados como cátodos secundarios en baterías de litio y en la catálisis oxidativa.

Cabe destacar de esta familia de compuestos la diversidad estructural que presentan. Esto se debe, en parte, a los diferentes estados de oxidación y poliedros de coordinación en los que se puede presentar este metal, así como a la variabilidad de las distancias de enlace en un mismo poliedro. A su vez, el oxoanión vanadato posee una importante tendencia a polimerizar dando lugar a diferentes subunidades estructurales como, cadenas, clusters, ciclos o capas.

Los diferentes grados de polimerización que presenta el oxoanión vanadato pueden ser parcialmente controlados durante la síntesis, mediante la regulación del pH, la concentración y la temperatura.

La introducción de moléculas orgánicas nitrogenadas junto con metales de la primera serie de transición aumenta la complejidad estructural de los vanadatos y, con ello, la funcionalidad que el material puede exhibir.

Desde el punto de vista de la investigación fundamental, el estudio de nuevos sistemas que lleven a la obtención de vanadatos híbridos con nuevos arquetipos estructurales, así como el estudio de la relación existente entre condiciones de formación y estructura cristalina, puede abrir la posibilidad de modificaciones estructurales mediante variación de las condiciones de síntesis, orientadas a una aplicabilidad directa.

Por este motivo, nuestro trabajo se ha centrado en la obtención y caracterización de nuevos vanadatos híbridos de metales de transición. Para ello, se han elegido diferentes moléculas orgánicas nitrogenadas que han conducido a la preparación de cuatro familias de compuestos. En primer lugar, se ha trabajado con poliaminas alifáticas, tris-(2-aminoetil)amina y 1-(2-aminoetil)piperazina. Ambas moléculas presentan una disposición de los átomos de nitrógeno adecuada para la quelación de los átomos metálicos, por lo que el número de oxoaniones de vanadio que pueden unirse al centro metálico queda limitado. Esto conduce a estructuras bidimensionales poco compactas. Por otro lado, se han empleado moléculas aromáticas de pequeño tamaño con los átomos dadores en posiciones relativas adecuadas para que se unan a más de un centro metálico, pirazina y pirimidina. Esto favorece la obtención de estructuras tridimensionales con los átomos metálicos más próximos, lo que puede derivar en unas propiedades magnéticas de interés.

En este trabajo se presentan nueve nuevos vanadatos híbridos con diferentes metales de transición, cobalto(II), níquel(II) y cobre(II). Todos han sido obtenidos mediante síntesis hidrotermal, caracterizados por difracción de rayos X en muestra policristalina y espectroscopia infrarroja. La estructura cristalina se ha determinado mediante difracción de rayos X en monocristal, excepto para el compuesto $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)(\text{VO}_3)_2$, el cual se ha obtenido únicamente en forma de polvo policristalino, por lo que se ha realizado su resolución estructural a partir de datos de difracción de rayos X en muestra policristalina. Por último, se ha llevado a cabo el estudio de las propiedades térmicas, espectroscópicas y magnéticas de los compuestos.

CAPÍTULO 1

VANADATOS DE NÍQUEL(II)

CON TRIS-(2-AMINOETIL)AMINA

1. VANADATOS DE Ni(II) CON TRIS-(2-AMINOETIL)AMINA

1.1. Síntesis y Caracterización

1.1.1. Síntesis Hidrotermal

Se ha estudiado el sistema V(V)/Ni(II)/tris-(2-aminoetil)amina, con el fin de obtener nuevos compuestos híbridos inorgánico-orgánicos. Para ello, se ha empleado la síntesis hidrotermal en condiciones de presión y temperatura moderadas. Se han obtenido dos compuestos relacionados estructuralmente, el $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_{19}\text{N}_4)_2(\text{V}_6\text{O}_{18}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y el $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_{19}\text{N}_4)_2(\text{V}_6\text{O}_{18}) \cdot \text{H}_2\text{O}$, que en adelante se denominarán con los acrónimos NiVTae y NiVTae2, respectivamente.

Para la síntesis de las fases NiVTae y NiVTae2 se ha partido del nitrato de níquel(II) hexahidratado, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, del metavanadato de sodio, NaVO_3 , y de la molécula orgánica tris-(2-aminoetil)amina (Tae), $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$.

En los primeros intentos de síntesis se han empleado los tres reactivos en relación equimolar. Estos se han disueltos en 30 ml de agua destilada y se han introducido en un recipiente de teflón de 50 ml de capacidad. El pH de esta disolución está en torno a 8, por lo que se ha disminuido utilizando una disolución 1 M de ácido clorhídrico. Se han realizado síntesis en un intervalo de pH desde 3 hasta 8. Los recipientes de teflón, junto con su carcasa de acero, se han mantenido en una estufa a 120 °C durante 2 días. Transcurrido este tiempo, se han extraído los recipientes de reacción de la estufa y se han dejado enfriar lentamente hasta temperatura ambiente, tras lo cual se han abierto y se ha examinado el contenido de cada recinto. En el recinto en el que se ha

llevado a cabo la reacción, a pH 6, se ha obtenido una suspensión verde clara, de un compuesto cristalino.

A partir de estos resultados se han ido modificando las condiciones de síntesis con el fin de obtener monocristales de esta fase.

Después de varias pruebas, en las que se han variado la temperatura de síntesis, la concentración total y la concentración relativa, se han obtenido unos agregados cristalinos verdes. Estos agregados están compuestos por cristales de las fases NiVTae y NiVTae2 (Fig. 1.1).

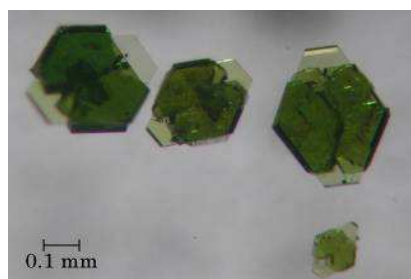


Fig. 1.1. Cristales agregados de las fases NiVTae y NiVTae2.

Tras numerosos intentos por mejorar la calidad de los cristales y obtener las fases por separado se ha observado que, cuando las condiciones de síntesis favorecen la formación de policristales, la fase que se obtiene es la NiVTae, mientras que, si se favorecen las condiciones de formación de monocristales, se obtienen agregados de ambas fases. Por lo tanto, se ha podido obtener el compuesto NiVTae como especie única y el compuesto NiVTae2 mezclado con el primero.

La fase NiVTae se ha obtenido como muestra policristalina pura disolviendo 100 mg de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.34 mmol) y 41.93 mg de NaVO_3 (0.34 mmol) en 30 ml de agua destilada y añadiendo 53.6 μl de la molécula orgánica Tae (0.34 mmol). El pH inicial de la mezcla se ha modificado con unas gotas de disolución 1 M de HCl hasta alcanzar un valor final del pH de 6. Esta mezcla, introducida en un recipiente de teflón hermético, se ha calentado durante 3 días a 120 °C. Tras este tiempo se ha dejado enfriar el recipiente de reacción, lentamente, y el contenido, una suspensión verde clara, se ha filtrado y lavado con abundante agua y acetona, dejándose secar al aire.

1.1.2. Difracción de Rayos X en Muestra Policristalina

Los diagramas de difracción de rayos X, que se han realizado de forma rutinaria tras la síntesis, se han registrado en un difractómetro Philips PW1710. Mediante los difractogramas se ha determinado la pureza de las preparaciones y estudiado los parámetros de celda de los compuestos, pudiendo así, tomar decisiones a la hora de orientar la síntesis

En los primeros intentos de síntesis se ha obtenido una suspensión verde clara. El difractograma de este producto se muestra en la figura 1.2. No ha sido posible obtener los parámetros de celda a partir del difractograma utilizando los programas habituales de asignación de índices hkl (DICVOL04¹ y TREOR90²). Hasta la etapa de resolución estructural (apartado 1.2) no se conocieron los parámetros de celda de este compuesto, comprobándose que se trataba de la fase NiVTae.

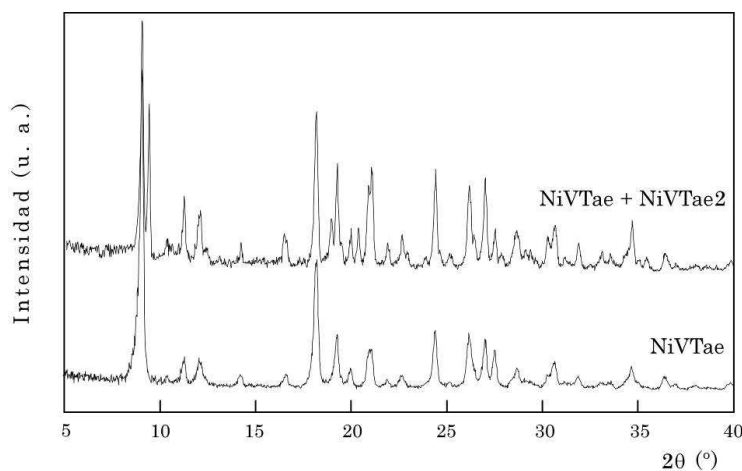


Fig. 1.2. Diagrama de difracción de la fase NiVTae y de la mezcla de fases NiVTae y NiVTae2.

¹ Boulouf, A., Louer, D., *J. Appl. Crystallogr.*, **2004**, 37, 724.

² Werner, P. E., Eriksson, L., Westdahl, M., *J. Appl. Crystallogr.*, **1985**, 18, 367.

Tras diferentes modificaciones en la síntesis, se han obtenido agregados cristalinos verdes. Estos agregados presentan un patrón de difracción ligeramente diferente al del obtenido anteriormente, NiVTae. En él, aparecen los máximos de difracción de la primera fase, y muy cercanos a estos, otros máximos menos intensos, como se puede observar en la figura 1.2. Estos nuevos máximos están originados por la presencia del segundo compuesto, NiVTae2, en esta preparación.

Los afinamientos de perfil completo sin modelo estructural de los difractogramas del compuesto NiVTae y de la mezcla de compuestos NiVTae y NiVTae2 se han llevado a cabo (con los parámetros de celda procedentes del estudio estructural) mediante el programa FULLPROF³ (Fig. 1.3). De esta forma, se han afinado los parámetros de celda, el desplazamiento de la muestra con respecto al eje del difractor, la forma de los máximos de difracción, así como, la evolución angular de su anchura a media altura y su asimetría. La fase NiVTae cristaliza en el sistema triclinico, mientras que la NiVTae2 lo hace en el monoclinico. Los parámetros de celda afinados para ambas fases se muestran en la tabla 1.1. Se observa que el volumen de celda de la fase NiVTae2 es aproximadamente cuatro veces mayor que el de la fase NiVTae, lo que sugiere, junto con la proximidad de los máximos de difracción, que puede existir alguna relación entre las estructuras de ambos compuestos.

Tabla 1.1. Parámetros de la celda unidad afinados para los compuestos NiVTae y NiVTae2.

	<i>NiVTae</i>	<i>NiVTae2</i>
G. E.	P-1	C2/c
a(Å)	10.224(1)	18.937(3)
b(Å)	9.511(1)	9.467(1)
c(Å)	10.259(1)	19.593(2)
α(°)	106.279(9)	90
β(°)	104.73(1)	107.17(1)
γ(°)	65.597(7)	90
V(Å³)	861.1(2)	3533.3(7)

³ Rodríguez-Carvajal, J., *FullProf Program: Rietveld Pattern Matching Analysis of Powder Pattern*, 1994.

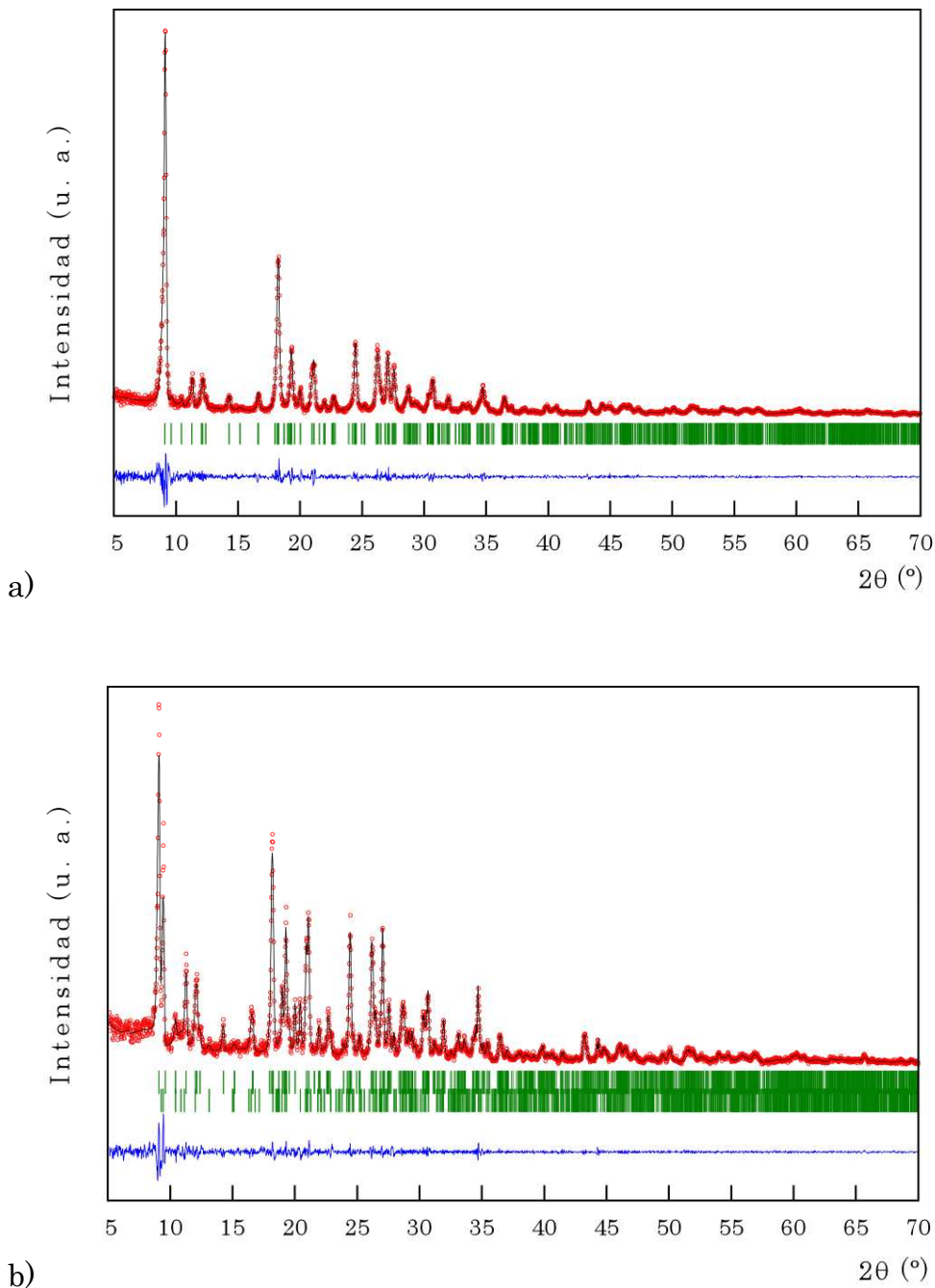


Fig. 1.3. *Análisis del perfil completo de los patrones de difracción (a) de la fase NiVTae y (b) de la mezcla NiVTae y NiVTae2. Diagrama observado (puntos), diagrama calculado (línea continua) y diferencia (parte inferior).*

1.1.3. Espectroscopia Infrarroja

La espectroscopia infrarroja es otra de las técnicas clave a la hora de caracterizar las preparaciones sintetizadas y tomar decisiones en el proceso de optimización de la síntesis. Esto se relaciona con la rapidez y la facilidad con la que podemos disponer de los espectros infrarrojos de las muestras que obtenemos en las diferentes síntesis, y a la valiosa información composicional que obtenemos de ellos. Otra gran ventaja de la espectroscopia infrarroja es la poca cantidad de muestra necesaria para obtener un espectro, aproximadamente 1 mg. En el Anexo B se puede encontrar un breve resumen de las bases y potencialidades de la técnica.

Los espectros infrarrojos de las preparaciones de la fase NiVTae son prácticamente iguales a los de las preparaciones con mezcla de los compuestos NiVTae y NiVTae₂. Esto nos indica que ambas fases están estrechamente relacionadas en cuanto a su composición química. En la figura 1.4 se muestra el espectro infrarrojo de la fase NiVTae. Se han marcado en color verde en el espectro las regiones en las que aparecen las bandas que se deben a las vibraciones de la molécula de agua, en azul las bandas producidas por los enlaces de la molécula orgánica y, en amarillo, las bandas debidas a las vibraciones de los enlaces V-O. En la tabla 1.2, se recogen los valores de las posiciones de las bandas y la asignación correspondiente.

El compuesto absorbe a 3440 y 3330 cm^{-1} , como consecuencia de las vibraciones de tensión antisimétrica y simétrica, respectivamente, de los enlaces del agua, y a 1640 cm^{-1} , debido a las vibraciones de flexión de los mismos enlaces.

Entre 3300 y 2600 cm^{-1} aparece un grupo de bandas de absorción provocadas por las vibraciones de tensión de los enlaces C-H y N-H de la molécula orgánica Tae. A 1590 cm^{-1} aparece una banda estrecha y de intensidad media que es característica de la vibración de flexión de los enlaces N-H de aminas protonadas. Por otro lado, entre 1550 y 1240 cm^{-1} se produce la absorción debida a las vibraciones de flexión de los enlaces C-H y N-H. Las vibraciones de tensión de los enlaces C-C y C-N producen las bandas observadas entre 1160 y 1050 cm^{-1} .

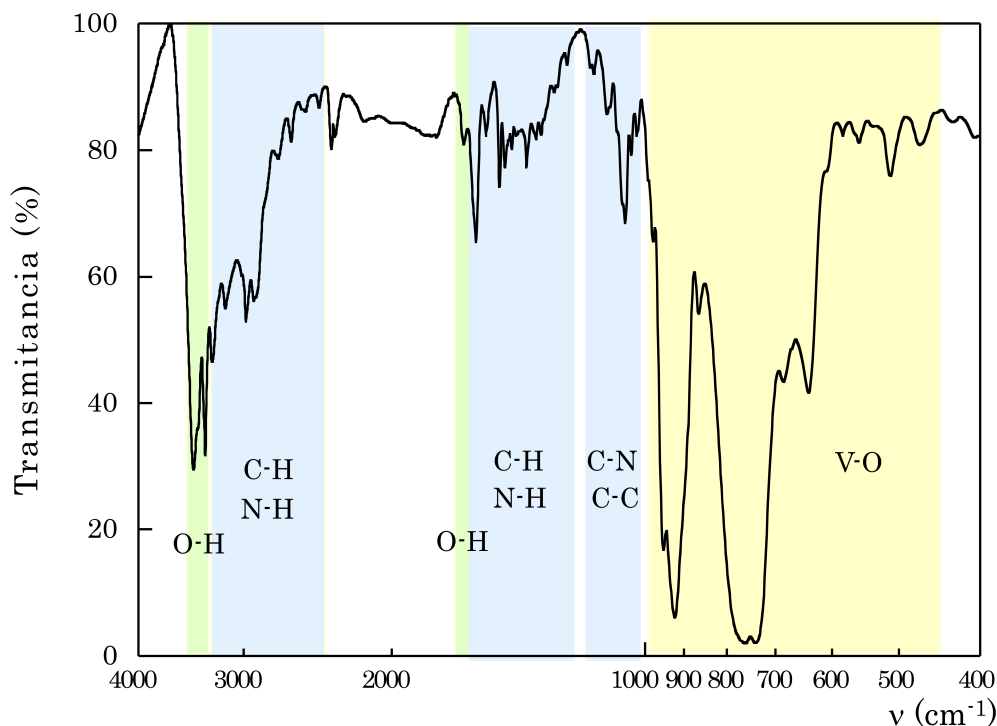


Fig. 1.4. Espectro infrarrojo de la fase NiVTae.

A números de onda inferiores a 1000 cm^{-1} se encuentran las bandas de absorción propias de las vibraciones de los diferentes enlaces V-O presentes en la fase NiVTae. El oxoanión vanadato presenta distancias de enlace V-O diferentes dependiendo de si el oxígeno es terminal, está unido a un centro metálico o, por el contrario, se encuentra unido a otro átomo de vanadio. Esto origina que en el espectro infrarrojo aparezcan en la zona comprendida entre 1000 y 470 cm^{-1} varias bandas de difícil asignación⁴.

A 950 cm^{-1} aparece una banda debida a las vibraciones de tensión de los enlaces V=O terminales. Seguidamente, aparece una banda ancha e intensa centrada en 920 cm^{-1} . Esta banda está producida por las vibraciones de tensión antisimétrica de los enlaces V-O cuyo átomo de oxígeno se encuentra coordinado a su vez a otro átomo de vanadio(V). Las bandas debidas a las vibraciones de tensión simétrica de estos enlaces aparecen a 682 y 640 cm^{-1} . Por otro lado, se produce la absorción de los enlaces V-O cuyo átomo de oxígeno se encuentra enlazado a un átomo de níquel(II). De este modo, las vibraciones

⁴ Frost, R. L., Ericsson, K. L., Weier, M. L., Carmody, O., *Spectrochim. Acta A*, **2005**, 61, 829.

de tensión antisimétrica aparecen como una banda ancha e intensa centrada en 750 cm^{-1} y las vibraciones de tensión simétrica lo hacen a 510 y 470 cm^{-1} .

Tabla 1.2. Posición de las bandas observadas (cm^{-1}) en el espectro infrarrojo de la fase NiVTae, junto con sus asignaciones (ν = vibración de tensión, δ = vibración de flexión; f= fuerte, m= media, d= débil).

	<i>Posición</i>	<i>Asignación</i>
Tris-(2-aminoetil)amina	3266(m), 3150(m), 2978(m), 2900(m), 2725(d), 2631(d)	$\nu(\text{C-H})$ y $\nu(\text{N-H})$
	1545(d), 1489(d), 1465(d), 1440(d), 1382(d), 1350(d), 1330(d), 1283(d), 1240(d)	$\delta(\text{C-H})$ y $\delta(\text{N-H})$
	1590(m)	$\delta(\text{N}^+\text{-H})$
	1162(d), 1149(d), 1110(d), 1064(d), 1055(m)	$\nu(\text{C-C})$ y $\nu(\text{C-N})$
Grupos Vanadato	950(f)	$\nu_s(\text{V=O})$
	920(f)	$\nu_{as}(\text{V-O-V})$
	750(f)	$\nu_{as}(\text{V-O-Ni})$
	682(m), 640(m)	$\nu_s(\text{V-O-V})$
	510(d), 470(d)	$\nu_s(\text{V-O-Ni})$
Molécula de Agua	3440(f), 3330(f)	$\nu(\text{H-O-H})$
	1640(d)	$\delta(\text{H-O-H})$

1.1.4. Análisis Químico y Medida de Densidad

La caracterización química se ha realizado únicamente para el compuesto NiVTae, ya que el NiVTae2 no ha podido aislarse. Con el fin de determinar el contenido químico de la fase NiVTae se ha llevado a cabo el análisis por espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES), para determinar el porcentaje de níquel y vanadio, y el análisis elemental NCH, para determinar los porcentajes de nitrógeno, carbono e hidrógeno.

En la tabla 1.3 se muestran los resultados experimentales para cada elemento y los porcentajes calculados a partir de la fórmula del compuesto.

La densidad de la fase NiVTae se ha medido a partir de muestra policristalina por el método de flotación⁵. Para ello, se ha preparado una pastilla en una prensa hidráulica de la cual se ha tomado un fragmento que se ha introducido en el seno de una mezcla de líquidos densos, el diiodometano (CH₂I₂, ρ= 3.222 g/cm³), y el diclorometano (CH₂Cl₂, ρ= 1.325 g/cm³). La densidad de la mezcla se ha variado añadiendo uno u otro líquido, dependiendo de si la muestra se ha hundido o ha flotado, hasta alcanzar una densidad igual a la de la fase. La densidad de la mezcla de líquidos se ha determinado midiendo el empuje que ejerce sobre un sólido de peso conocido.

Una vez que el fragmento de pastilla se ha mantenido estable en el seno de la mezcla, se ha determinado la densidad de dicha mezcla midiendo el empuje que ejerce sobre un sólido de peso conocido. Esta operación se ha repetido en tres ocasiones, obteniéndose un valor medio de 1.98(2) g/cm³ como densidad de la fase NiVTae.

Los análisis químicos realizados, junto con la medida de densidad, han permitido proponer la fórmula química Ni₂(C₆H₁₉N₄)₂(V₆O₁₈).2H₂O para este compuesto.

Tabla 1.3. Datos obtenidos mediante ICP-AES y Análisis Elemental (%) para la fase NiVTae.

	<i>ICP-AES</i>		<i>Análisis Elemental</i>		
	Ni	V	N	C	H
<i>Experimental</i>	11.4(1)	29.0(2)	10.8(2)	14.1(3)	4.1(5)
<i>Calculado</i>	11.27	29.35	10.76	13.84	4.06

⁵ Román, P., Gutiérrez-Zorrilla, J. M., *J. Chem. Educ.*, **1985**, 62, 167.

1.2. Estudio Estructural

Tras la caracterización de la fase se ha llevado a cabo el estudio estructural a partir de datos de difracción de rayos X en monocristal. Para ello, se ha seguido, de manera general, el proceso que se describe a continuación y que se recoge en el esquema de la figura 1.5.

- **Selección de un monocristal.** Se han observado diferentes preparaciones de cristales en una lupa binocular, con luz transmitida polarizada y luz reflejada, para seleccionar los cristales, que siendo de tamaño apropiado, fuesen únicos y de calidad adecuada para realizar la toma de datos.
- **Medida de las intensidades difractadas.** El cristal seleccionado, fijado a una fibra de vidrio, se ha colocado en la cabeza goniométrica de un difractómetro automático de monocristal. En primer lugar, se ha realizado una toma de datos de corta duración, que ha permitido determinar los parámetros de celda a partir de un número reducido de imágenes, así como las condiciones óptimas de medida para la toma de datos posterior. Después, se ha llevado a cabo la toma completa de las intensidades difractadas.
- **Reducción de datos.** Este proceso implica la transformación de los datos de intensidades difractadas, I , a factores de estructura, F , y suele realizarse con el software propio del difractómetro utilizado. En nuestro caso, se han empleado los programas CrysAlis171⁶ y XRed⁷.

⁶ Oxford Diffraction Ltd., *CrysAlis* versiones 171.29 y 171.32.

⁷ Stoe & Gie GmbH, *XArea*. Darmstadt, Germany, 1998.

- **Resolución estructural.** A partir de los factores de estructura y de la composición química de la fase se han determinado las posiciones de cada uno de los átomos en la estructura. Esto se puede realizar por métodos directos o a partir de la interpretación del mapa de Patterson (métodos indirectos)⁸. Para ello, se emplean diferentes programas ⁹⁻¹² y se obtiene una solución próxima al modelo real.
- **Afinamiento de la estructura.** El modelo estructural obtenido tras la resolución se ha afinado mediante un procedimiento de mínimos cuadrados de matriz completa, para obtener un modelo más cercano al real. Este proceso se ha realizado con el programa SHELXL97¹³.
- **Cálculos geométricos y representación estructural.** Los cálculos geométricos se realizan mediante el programa PLATON¹⁴. En las ocasiones en las que el programa, tras el análisis de la estructura, sugiere una reinterpretación de la misma, es necesario volver a la etapa de afinamiento estructural. La representación de la estructura se ha realizado, en nuestro caso, con el programa ATOMS¹⁵.

⁸ Patterson, A.L., *Phys. Rev.*, **1934**, 46, 372.

⁹ Sheldrick, G. M., *Acta Crystallogr.*, **1990**, A46, 467.

¹⁰ Sheldrick, G. M., *SHELXS97: Program for the Solution of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.

¹¹ Altomare, A., Cascarano, G., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., *SIR92: A Program for Crystal Structure Resolution*, **1994**.

¹² Altomare, A., Burla, M. C., Camalli, M., Cascarano, G., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Moliterni, A. G. G., Polidori, G., Spagna, R., *J. Appl. Crystallogr.*, **1999**, 32, 115.

¹³ Sheldrick, G. M., *SHELXL97: Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.

¹⁴ Spek, A. L., *PLATON94, Program for the Automated Analysis of Molecular Geometry*, University of Utrecht, The Netherlands, **1994**.

¹⁵ Dowty, E., *ATOMS: A Computer Program for Displaying Atomic Structures*, Shape Software, 521 Hidden Valley Road, Kingsport, TN, **2000**.

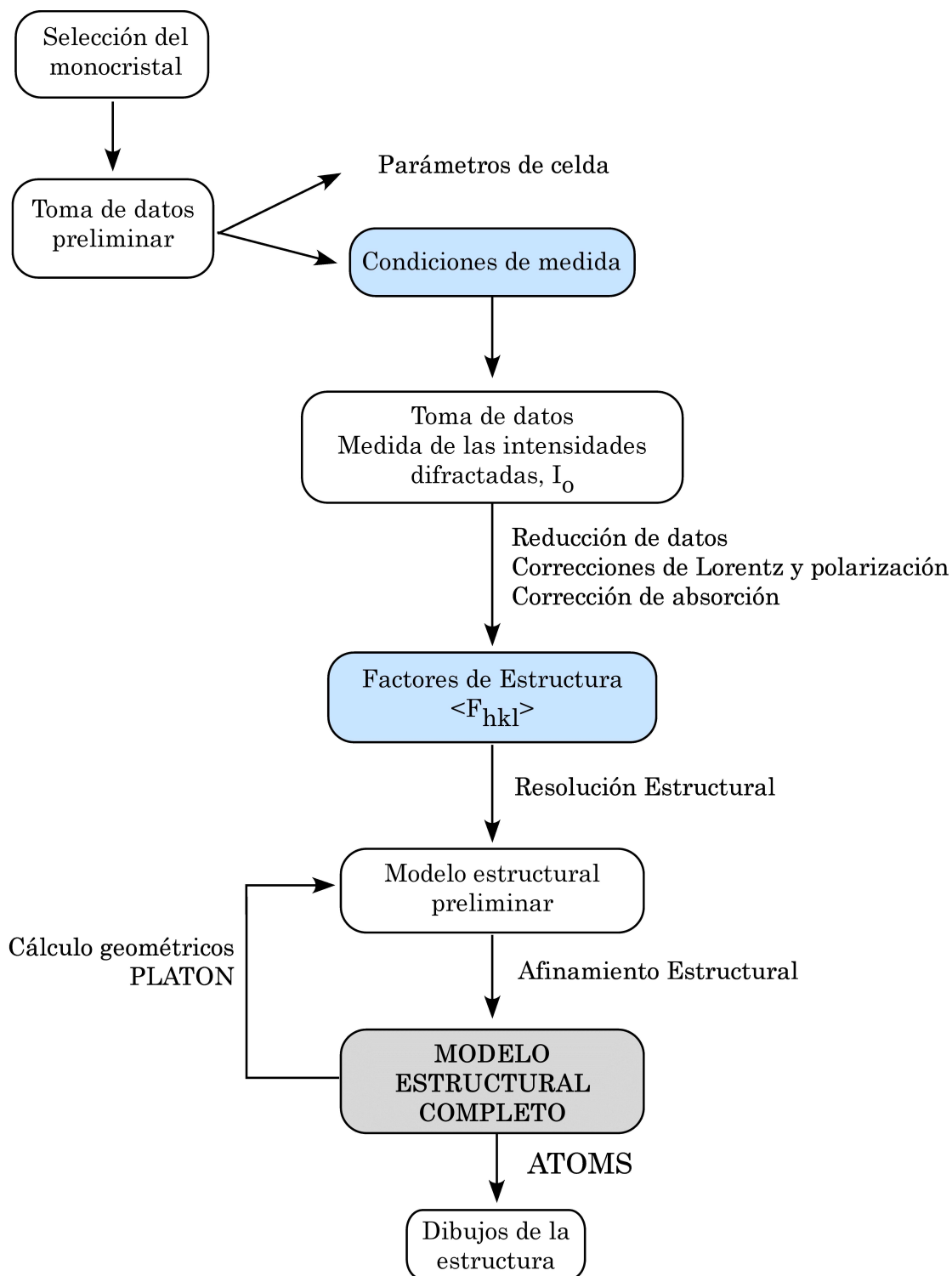


Fig 1.5. Esquema de las sucesivas etapas seguidas en el estudio estructural.

1.2.1. Toma de datos, resolución y afinamiento de las estructuras

La selección de monocristales de las fases NiVTae y NiVTae2 para su posterior estudio estructural ha sido una tarea dificultosa, ya que no se han obtenido monocristales de las fases por separado, si no que siempre se han obtenido conjuntamente y, en la mayoría de los casos, en forma de agregados como los mostrados anteriormente (Fig. 1.1). Ha sido necesario realizar ambas tomas de datos empleando fragmentos monocristalinos provenientes de los agregados.

Tras fijar los fragmentos de monocristal a sendas fibras de vidrio (Fig. 1.6), se han colocado en la cabeza goniométrica de un difractómetro automático Oxford Diffraction Xcalibur2, dotado de un tubo de rayos X con anticátodo de molibdeno y un detector de área CCD Shapphire 2. En primer lugar, se ha realizado una toma de datos preliminar estándar, con el fin de determinar las condiciones óptimas de medida y obtener los parámetros de celda de cada una de las fases. Una vez determinadas las condiciones de medida, se ha realizado la toma de datos completa.

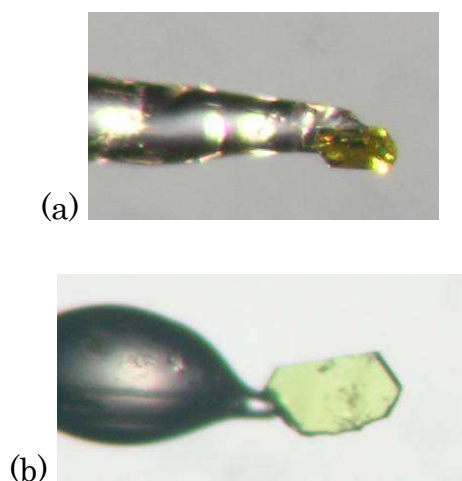


Fig. 1.6. Monocristales seleccionados para las tomas de datos de difracción de rayos X, (a) NiVTae (0.11 x 0.06 x 0.04 mm) y (b) NiVTae2 (0.30 x 0.13 x 0.03 mm).

Ambas tomas se han sometido a un proceso de reducción, con el fin de convertir las intensidades difractadas en factores de estructura, y se han aplicado las correcciones de Lorentz y polarización¹⁶. La corrección de absorción se ha realizado teniendo en cuenta el tamaño, la forma del cristal y su composición química.

La resolución estructural se ha realizado por métodos directos, empleando el programa SHELXS97¹⁷. En primer lugar, se han obtenido los modelos iniciales con los átomos pesados, vanadio y níquel, y algunos de los átomos de oxígeno, nitrógeno y carbono. El modelo obtenido para cada una de las fases, se ha afinado con el programa SHELXL97¹⁸, lo que ha permitido localizar en el mapa de densidades electrónicas residuales el resto de los átomos presentes en la estructura. Los átomos de hidrógeno se han calculado geoméricamente, excepto los de la molécula de agua, que no han sido localizados. Una vez obtenidos ambos modelos estructurales completos se han afinado todos los átomos, excepto los de hidrógeno, utilizando factores térmicos anisotrópicos.

Por último, se han llevado a cabo los cálculos geoméricos de ambas estructuras con el programa PLATON¹⁹. Algunos de los átomos de carbono de la molécula orgánica presentan factores de temperatura que dan lugar a elipsoides de forma alargada, para los cuales el programa sugiere que sean desdoblados en dos posiciones. Esta operación no conlleva una mejora evidente en los factores de acuerdo del afinamiento, por lo que se ha optado por mantenerlos en una única posición. También cabe destacar el gran tamaño de los elipsoides de los átomos de oxígeno de la molécula de agua en ambas estructuras.

En la tabla 1.4 se recogen los detalles de los parámetros cristalográficos, de las tomas de datos y de los afinamientos estructurales de las fases NiVTae y

¹⁶ Yingua, W., *J. Appl. Crystallogr.*, **1987**, 20, 258.

¹⁷ Sheldrick, G. M., *SHELXS97: Program for the Solution of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.

¹⁸ Sheldrick, G. M., *SHELXL97: Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.

¹⁹ Spek, A. L., *PLATON94, Program for the Automated Analysis of Molecular Geometry*, University of Utrecht, The Netherlands, **1994**.

NiVTae2. Las posiciones atómicas de ambas estructuras se encuentran recogidas en el anexo A (tablas A.1.1 y A.1.5).

Tabla 1.4. *Parámetros cristalográficos, condiciones de la toma de intensidades y resultados del afinamiento estructural para las fases Ni₂(C₆H₁₉N₄)₂(V₆O₁₈).2H₂O, NiVTae, y Ni₂(C₆H₁₉N₄)₂(V₆O₁₈).H₂O, NiVTae2.*

	NiVTae	NiVTae2
Fórmula de la unidad asimétrica	Ni(C ₆ H ₁₉ N ₄)(V ₃ O ₉).H ₂ O	Ni ₂ (C ₆ H ₁₉ N ₄) ₂ (V ₆ O ₁₈).H ₂ O
Masa Molecular, g mol ⁻¹	520.80	1023.58
Sistema cristalino	Triclinico	Monoclinico
Grupo Espacial (n°)	P-1 (2)	C 2/c (15)
a, Å	10.2239(5)	19.065(1)
b, Å	9.5116(4)	9.456(1)
c, Å	10.2507(6)	19.601(1)
α, °	106.253(4)	90
β, °	104.723(5)	107.119(4)
γ, °	65.642(4)	90
V, Å ³	860.78(7)	3377.1(4)
Z	2	4
ρ _{obs.} , ρ _{calc.} , gr cm ⁻³	1.98(2), 2.009	-, 2.013
F(000)	524	2056
Toma de datos		
Temperatura, K		293(2)
Difractómetro		Oxford Diffraction Xcalibur2
Radiación, λ(Mo Kα), Å		0.71073
μ, mm ⁻¹	2.708	2.757
Dimensión del cristal, mm	0.11x0.06x0.04	0.30x0.13x0.03
Intervalo de θ, °	2.50-26.50	2.52-26.50
Intervalo h, k, l	±12, -9≤h≤11, ±12	-22≤h≤23, ±11, -24≤k≤22
N° de reflexiones medidas	6226	7889
N° de reflexiones únicas	3313	3343
R(int)	0.0540	0.0432
Afinamiento		
Datos/Restricc./Parámetros	3313/0/218	3343/0/214
Factores de acuerdo [I>2σ(I)]	R1= 0.0446, wR2= 0.0636	R1= 0.0331, wR2= 0.0537
Factores de acuerdo [Todos]	R1= 0.0914, wR2= 0.0698	R1= 0.0669, wR2= 0.0577
w= 1/[σ ² F _o ² +(xp) ² +yp], p=[máx. F _o ² +2 F _c ²]/3	x= 0.0187, y= 0	x= 0.015, y= 0
Máx. y min. pico de densidad residual, e.Å ⁻³	0.561, -0.518	0.800, -0.875
G. O. F	0.906	0.907

$$R1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}; \quad wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(|F_o| - |F_c|)^2}{\sum w|F_o|^2}}$$

1.2.2. Descripción de las estructuras

Las fases NiVTae y NiVTae2, de fórmulas $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_{19}\text{N}_4)_2(\text{V}_6\text{O}_{18}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_{19}\text{N}_4)_2(\text{V}_6\text{O}_{18}) \cdot \text{H}_2\text{O}$, están estrechamente relacionadas y presentan estructuras similares. Ambas estructuras son bidimensionales y están formadas por capas que se apilan paralelamente al plano cristalográfico (0 0 1). La composición de dichas capas es idéntica para las dos fases. La mayor diferencia estructural entre NiVTae y NiVTae2 es el apilamiento entre estas capas y las moléculas de agua de cristalización que se sitúan entre las mismas.

Las capas presentes en las fases NiVTae y NiVTae2 están formadas por tetraedros VO_4 y octaedros de níquel(II) NiO_3N_3 y son paralelas al plano (0 0 1). Los tetraedros VO_4 se encuentran compartiendo vértices entre ellos para dar lugar a anillos de seis miembros $[\text{V}_6\text{O}_{18}]^{6-}$. Cada tetraedro del ciclo comparte, también, uno de sus vértices con un octaedro de níquel(II). De esta forma, cada octaedro NiO_3N_3 queda unido a tres ciclos $[\text{V}_6\text{O}_{18}]^{6-}$ diferentes. Los vértices del octaedro del níquel(II), que se coordinan con los grupos vanadatos, se encuentran en una cara del octaedro, mientras que los vértices de la cara opuesta están ocupados por tres átomos de nitrógeno del ligando orgánico Tae. El átomo de nitrógeno del ligando que no se coordina con el níquel(II) se encuentra protonado.

En la figura 1.7 se representan las capas de ambas estructuras, junto con la celda unidad de cada una de ellas.

La diferencia principal que existe entre ambas estructuras es que en la fase NiVTae todas las capas (0 0 1) se encuentran en la misma orientación (relacionadas por traslación), dando lugar a un apilamiento de tipo A A A, mientras que en la fase NiVTae2 cada capa se relaciona con la siguiente a través de un eje binario, con lo que las capas se repiten con una secuencia de apilamiento A B A.

En la figura 1.8 se muestran ambas estructuras. La distorsión que presenta una capa con respecto a la otra se debe a este diferente apilamiento.

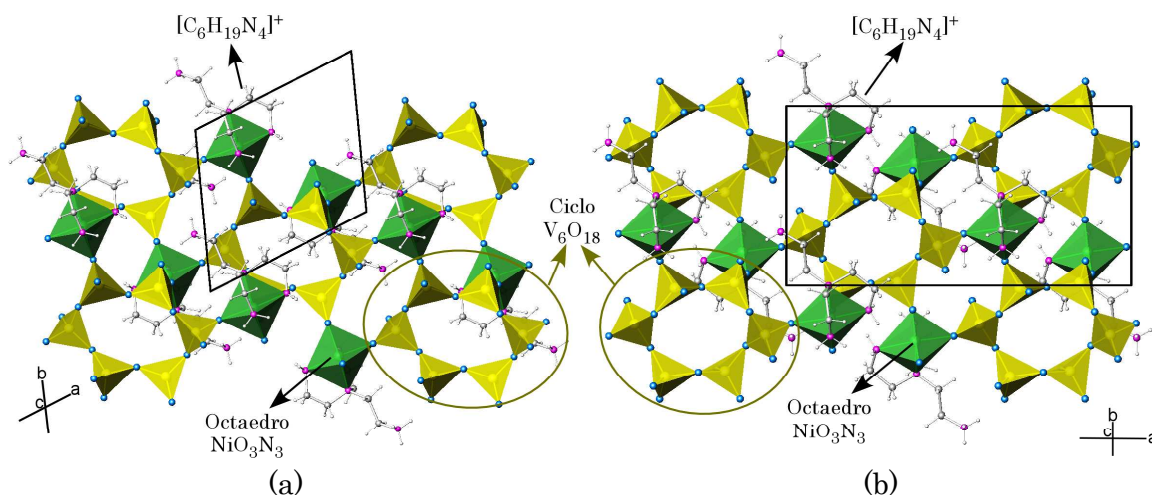


Fig. 1.7. Capas presentes en las estructuras de las fases (a) NiVTae y (b) NiVTae2.

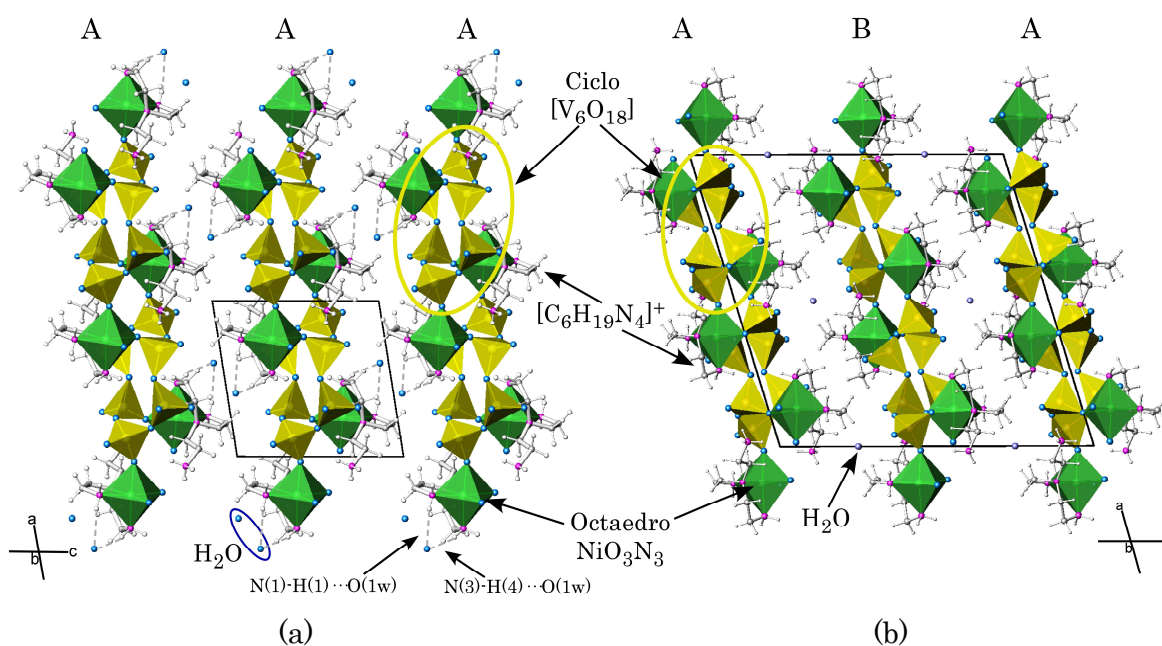


Fig. 1.8. Apilamiento de las capas en las estructuras cristalinas de las fases (a) NiVTae y (b) NiVTae2.

Otra diferencia que presentan ambas estructuras cristalinas se encuentra en las moléculas de agua de cristalización. En la fase NiVTae existen dos moléculas de agua por átomo de níquel(II), mientras que en la fase NiVTae2 hay una molécula de agua por cada átomo de níquel(II). En este caso, el átomo de oxígeno de la molécula de agua se encuentra en una posición especial sobre un eje binario.

Las distancias de enlace Ni-O y Ni-N de los octaedros presentes en las fases varían desde 2.069(3) hasta 2.164(3) Å para la fase NiVTae y desde 2.029(2) hasta 2.133(3) Å para la fase NiVTae2. Para la fase NiVTae los ángulos *cis* oscilan entre 97.5(1) y 83.6(1) ° y los *trans* entre 176.0(1) y 173.5(1) °. En la fase NiVTae2 estos mismos ángulos varían de 98.2(1) a 83.1(1) ° y de 177.4(1) a 172.7(1) °.

Las distancias de enlace V-O que se observan en los tetraedros de vanadato se encuentran entre los valores normales para este oxoanión²⁰. Los enlaces con átomos de oxígeno terminales poseen las distancias más cortas, aunque en el caso de ambas fases son más largas de lo habitual, debido a que no son estrictamente oxígenos terminales, ya que se encuentran formando enlaces de hidrógeno. Estos enlaces tienen una longitud del orden de 1.63 Å. Los enlaces del vanadio(V) con átomos de oxígeno compartidos con los átomos de níquel(II) son algo más largos. En el caso de estas dos fases, estos enlaces se encuentran entre 1.64 y 1.65 Å. Por último, los enlaces que forman parte de dos tetraedros de vanadio(V) son los más largos y varían desde 1.78 a 1.80 Å. Los ángulos de enlace de los tetraedros oscilan entre 106.2(1) y 111.6(1) ° para la fase NiVTae y entre 106.2(1) y 112.1(1) ° para la fase NiVTae2.

Los enlaces de hidrógeno se establecen, principalmente, entre los átomos de hidrógeno unidos a los átomos de nitrógeno de la molécula orgánica Tae y los átomos de oxígeno de los grupos vanadato de la misma capa. En la fase NiVTae se producen dos enlaces de hidrógeno con el oxígeno de la molécula de agua que se encuentra entre las capas, N(1)-H(1)··O(1w) y N(3)-H(4)··O(1w), no así en la fase NiVTae2. Los enlaces establecidos por los átomos de hidrógeno de las moléculas de agua no se han podido estimar, ya que no se ha conseguido determinar experimentalmente su posición.

Los cálculos de valencia de enlace realizados para los átomos de níquel y vanadio están en buen acuerdo con los valores +2 y +5, respectivamente. En el anexo A se presentan las tablas de distancias y ángulos de enlace y los cálculos de valencia de enlace de las fases NiVTae y NiVTae2.

²⁰ Shanon, R. D., Calvo, C., *J. Solid State Chem.*, **1973**, 6, 538.

1.2.3. Estudio de la distorsión de los poliedros de coordinación de las fases NiVTae y NiVTae2

Se ha realizado el estudio de la distorsión de los poliedros con número de coordinación 4 y 6 presentes en las fases NiVTae y NiVTae2. Para ello, se ha empleado el método de medida continua de la simetría (Continuous Symmetry Measure, CSM) descrito por D. Avnir y col.^{21,22}, basado en la comparación de la forma en estudio con otra ideal. Éste es un método que sirve para medir la idealidad de cualquier figura, ya sea plana o tridimensional, lo que la convierte en una herramienta de gran utilidad para evaluar la distorsión de los diferentes entornos de coordinación presentes en cualquier compuesto químico, con respecto a los poliedros ideales.

Para llevar a cabo la medida, se elige el poliedro ideal, se sitúa en el mismo origen que el real y se miden las distancias entre los vértices de ambos poliedros. El poliedro ideal que se elija debe ser el que presente unas distancias mínimas con los vértices del poliedro real. Este proceso se ha realizado utilizando el programa SHAPE v1.1a, desarrollado por S. Álvarez y col.²³. En el Anexo B se explica con mayor detalle el método de CSM y la forma de evaluar la distorsión de los poliedros con esta medida.

La distorsión de los octaedros de níquel(II) presentes en las estructuras de ambas fases es muy similar. El valor de S(Oh) para el octaedro de la fase NiVTae es de 0.42 y el de la fase NiVTae2 es de 0.44. Ambos valores son bajos ya que el valor de S(Oh) de un octaedro ideal es 0, y el de un prisma trigonal es 16.73²⁴. Por lo tanto, se puede afirmar que ambos poliedros presentan una leve distorsión con respecto al octaedro ideal.

Por otro lado, se ha calculado el valor de S(Td) para los tetraedros de vanadio(V). Se han obtenido valores de entre 0.16 y 0.23 para los tetraedros de la fase NiVTae y de entre 0.17 y 0.23 para los tetraedros de la fase NiVTae2. Estos valores también indican que la distorsión con respecto al tetraedro ideal

²¹ Zabrodsky, H., Peles, S., Avnir, D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 7843.

²² Pinsky, M., Avnir, D., *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 5575.

²³ Lluell, M., Casanova, D., Cirera, J., Bofill, J. M., Alemany, P., Álvarez, S., Pinsky, M., Yatunir, D., *SHAPE v1.1a "Program for Continuous Shape Measure Calculations of Polyhedral Xn and MLn Fragments"*, **2003**.

²⁴ Álvarez, S., Avnir, D., Lluell, M., Pinsky, M., *New J. Chem.*, **2002**, 26, 996.

es pequeña, ya que el valor S(Td) de un tetraedro es 0 y el de una geometría cuadrada plana de 33.3²⁵. En la tabla 1.5 se recogen los valores para cada uno de los poliedros presentes en ambas estructuras.

Tabla 1.5. Valores de distorsión con respecto al tetraedro (Td) y al octaedro (Oh) ideales para los poliedros de coordinación de las fase NiVTae y NiVTae2.

		NiVTae	NiVTae2
S(Oh)	NiO ₃ N ₃	0.42	0.44
	V(1)O ₄	0.23	0.17
S(Td)	V(2)O ₄	0.16	0.23
	V(3)O ₄	0.23	0.23

1.3. Estudio Térmico

El análisis térmico se ha realizado utilizando dos técnicas complementarias, la termogravimetría y la termodiffractometría. Con ambas técnicas se ha conseguido hacer una descripción detallada de los procesos de descomposición térmica que presenta la fase NiVTae.

1.3.1. Análisis Termogravimétrico

El estudio de la evolución térmica de la fase NiVTae se ha comenzado por el análisis termogravimétrico (TG). Para ello, se ha calentado la muestra en una termobalanza a una velocidad de 5 °/min desde temperatura ambiente hasta 500 °C en una atmósfera de aire sintético. Al mismo tiempo que se han registrado las variaciones en el peso de la muestra (TG), se ha comparado la temperatura de la muestra con la de una sustancia de referencia para obtener el análisis térmico diferencial (ATD).

En el termograma de la fase NiVTae (Fig. 1.9) se observan dos procesos de pérdida de masa importantes.

²⁵ Cirera, J., Alemany, P., Álvarez, S., *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 190.

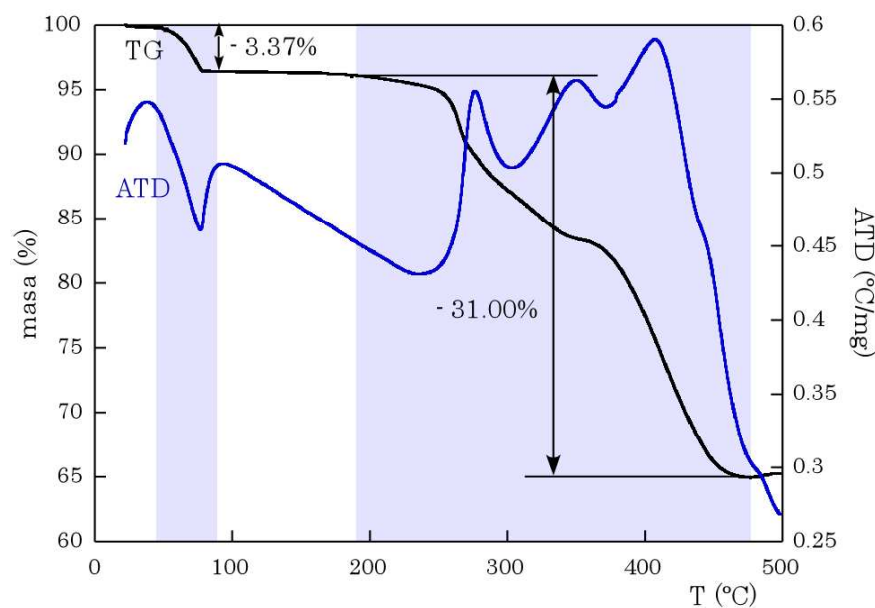
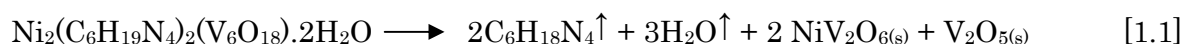


Fig. 1.9. Termograma (TG) y análisis térmico diferencial (ATD) de la fase NiVTae.

El primero de ellos tiene lugar entre 43 y 80 °C y es un proceso endotérmico, como indica el mínimo que se observa en la curva ATD. La pérdida de masa asociada a este proceso es de un 3.37 %. Esta pérdida se debe a la eliminación de las moléculas de agua de cristalización que se sitúan en el espaciado interlaminar de la estructura de la fase. El porcentaje de peso de estas moléculas de agua es del 3.46 % del peso de la fase, por lo que coincide con el porcentaje de pérdida experimental.

A partir de 195 °C, comienza a producirse otro proceso de pérdida de masa, en esta ocasión exotérmico, que se solapa con varios procesos exotérmicos sucesivos y termina a 485 °C. En este intervalo se pierde un 31.00 % de masa. Esta pérdida se puede asociar a la calcinación de las moléculas de Tae presentes en la estructura del compuesto. Esto supone un 28.27% de la masa total del compuesto, lo que confirma que a partir de 195 °C la molécula de Tae comienza a calcinarse y a eliminarse por el efecto de la temperatura. Este proceso se produce en varias etapas, por lo que cabría pensar que, primeramente, se elimina la parte de la molécula que está más débilmente unida, que en este caso sería el sustituyente aminoetílico que no se coordina al átomo de níquel, y, posteriormente, se eliminan el resto de las ramas de la molécula, a la vez que se produce la formación de los residuos.

El residuo obtenido tras realizar el termograma se ha recogido y analizado por difracción de rayos X en muestra policristalina. Éste está compuesto por el óxido de vanadio(V) rómbico, V_2O_5 (G.E. Pmn2₁, a= 11.503 Å, b=4.369 Å, c= 3.557 Å)²⁶ y por el vanadato de níquel(II) triclinico, NiV_2O_6 (G.E. P-1, a= 7.128 Å, b= 8.820 Å, c= 4.793 Å, α = 90.24 °, β = 94.10 °, γ =102.15 °)²⁷. Teniendo en cuenta los residuos podemos proponer la siguiente ecuación para la reacción de descomposición térmica de la fase NiVTae:



Dado que para ajustar la reacción es necesario que se produzca la pérdida de una tercera molécula de agua (que se formaría en la reorganización de la parte inorgánica restante a partir de los protones de las moléculas de Tae y un oxígeno de los grupos vanadato) la pérdida de masa teórica que se produciría en la segunda etapa sería de un 29.80 %, lo cual se ajusta mejor a la pérdida de masa observada.

1.3.2. Análisis Termodifractométrico

El estudio térmico de la fase NiVTae se ha completado con el análisis termodifractométrico. Para ello, se han registrado diagramas de difracción de rayos X en muestra policristalina cada 10 °C desde temperatura ambiente hasta 500 °C, en un intervalo angular de 8 a 45 ° en 2 θ , con un incremento de 0.01667 ° por paso y un tiempo de contaje de 0.1 s por paso. El termodifractograma se ha realizado en un difractómetro Bruker D8 Advance con un detector ultrarrápido Vantec.

En el termodifractograma de la fase NiVTae, que se muestra en la figura 1.10, se puede observar que a 60 °C se produce una transformación estructural de la fase. Esto se debe a la eliminación de las moléculas de agua de cristalización. La fase deshidratada es estable hasta 260 °C, temperatura a la cual se observa la formación de un amorfo. La destrucción del edificio cristalino a esta temperatura se debe a la calcinación de la molécula orgánica.

²⁶ "Powder Diffraction File- Inorganic and Organic", ICCD, Pennsylvania. Ficha n° 86-2248, 2001.

²⁷ "Powder Diffraction File- Inorganic and Organic", ICCD, Pennsylvania. Ficha n° 76-0359, 2001.

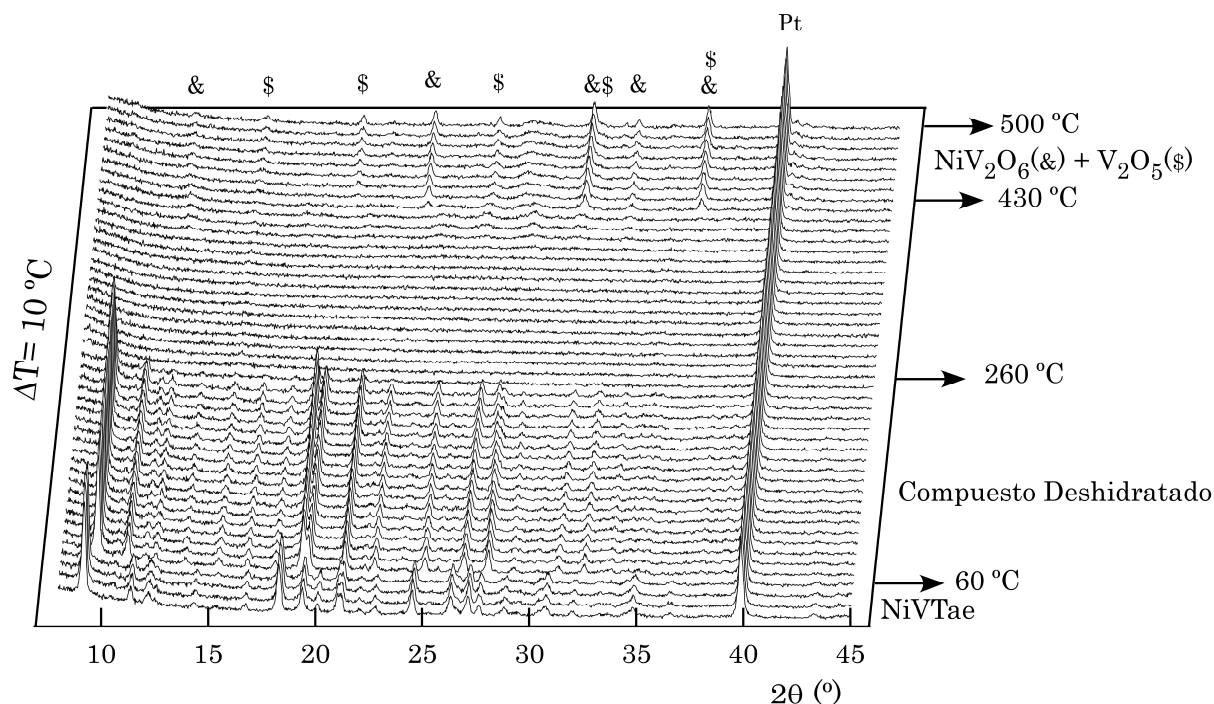


Fig. 1.10. Termodifractograma de la fase NiVTae.

A partir de 430 °C, comienzan a aparecer nuevos máximos de difracción debidos a la cristalización del óxido de vanadio(V) rómbico, V_2O_5 ²⁵ y del vanadato de níquel(II) triclinico, NiV_2O_6 ²⁶. Por lo tanto, la reacción de descomposición térmica que se produce en este proceso es igual a la que se produce en el análisis termogravimétrico (Ecuación 1.1).

La transformación estructural que tiene lugar a 60 °C es el resultado del acercamiento entre las capas que se produce cuando se eliminan las moléculas de agua. Mediante una segunda termodifractometría, en la que se han realizado diagramas de difracción desde 30 hasta 120 °C y desde 120 hasta 30 °C cada 2 °C, en un intervalo angular desde 8 hasta 45 ° en 2θ (paso de 0.01667 ° y 0.1 s de contaje por paso) se ha podido comprobar que esta transformación es reversible, ya que si, tras transformar la fase NiVTae en el compuesto deshidratado, se vuelve a descender la temperatura, éste vuelve a hidratarse, transformándose en la fase inicial (Fig. 1.11).

Este proceso conlleva una “histéresis” de aproximadamente 20 °C, como se puede ver en la figura 1.12. Además, se ha comprobado que la fase NiVTae sufre esta misma transformación estructural reversible si se la somete a un vacío de 1.10^{-3} mbar. Esto hace pensar que la fase NiVTae es una especie higroscópica. El hecho de que la transformación sea reversible hace difícil el estudio de la fase deshidratada, por lo que se ha realizado un estudio de los diagramas de difracción para observar las variaciones en los parámetros de celda que han tenido lugar en la transformación.

Se han obtenido los parámetros de celda del compuesto deshidratado mediante el programa DICVOL04²⁸, siendo $a= 10.528(4)$ Å, $b= 9.429(5)$ Å, $c= 9.758(3)$ Å, $\alpha= 101.76(4)$ °, $\beta= 107.84(4)$ °, $\gamma= 63.50(4)$ ° y $V= 822.71$ Å³ ($M(24)= 13.8$). Se observa una disminución del parámetro de celda c . Esto se debe a que, al eliminarse las moléculas de agua, se produce el acercamiento de las capas. Este acercamiento conlleva una reorganización dentro de las capas, que se refleja en la variación del resto de los parámetros de celda. Como consecuencia de ello, el volumen de celda del compuesto deshidratado es menor que el de la fase NiVTae, $860.78(7)$ Å³.

Posteriormente, se ha realizado un afinamiento del diagrama de difracción introduciendo el modelo estructural de la fase NiVTae. Se ha comprobado que utilizando este modelo se obtiene un ajuste razonable del perfil del difractograma. Por ello, se han realizado sucesivos afinamientos del modelo estructural. Debido a que el difractograma no posee la calidad suficiente como para refinar cada una de las variables estructurales (se ha obtenido utilizando una cámara de alta temperatura montada en el difractómetro) se han empleado bloques rígidos de átomos: entre los átomos enlazados se restringen distancias y ángulos de enlace. Esto nos ha llevado a obtener un ajuste razonable del diagrama experimental ($\chi^2= 4.04$), aunque no se ha logrado dar cuenta de la intensidad de todos los máximos de difracción de manera satisfactoria (Fig. 1.13). Los parámetros de celda obtenidos tras el afinamiento son $a= 10.543(1)$ Å, $b= 9.441(1)$ Å, $c= 9.776(1)$ Å, $\alpha= 101.77(1)$ °, $\beta= 107.95(1)$ °, $\gamma= 63.53(1)$ °, con un volumen de $826.2(2)$ Å³.

²⁸ Boulton, A., Louer, D., *J. Appl. Crystallogr.*, **2004**, 37, 724.

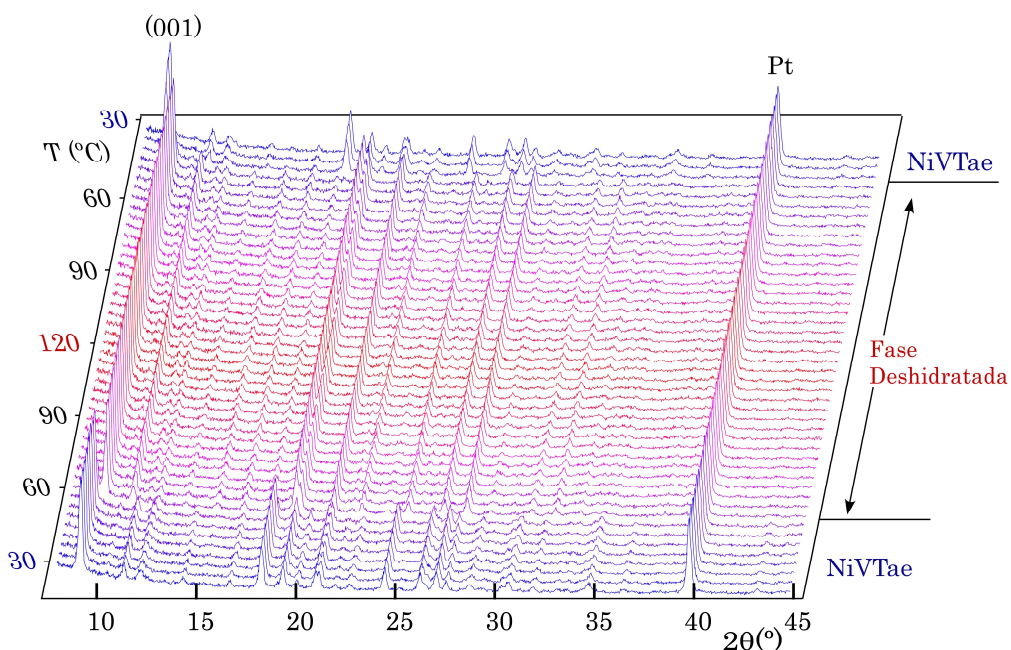


Fig. 1.11. Termodifractograma de la transformación reversible NiVTae-fase deshidratada-NiVTae.

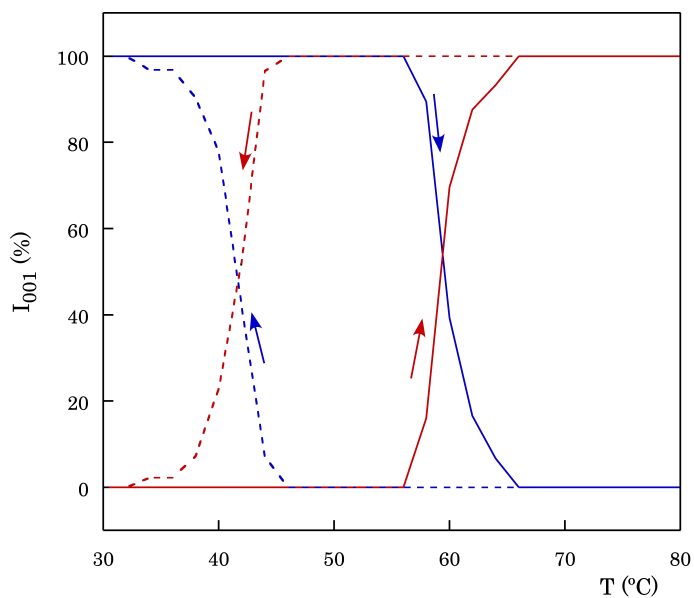


Fig. 1.12. Variación de la intensidad del máximo de difracción (001) de las fases hidratada (azul) y deshidratada (roja) al aumentar la temperatura (línea continua) y al disminuirla (línea discontinua).

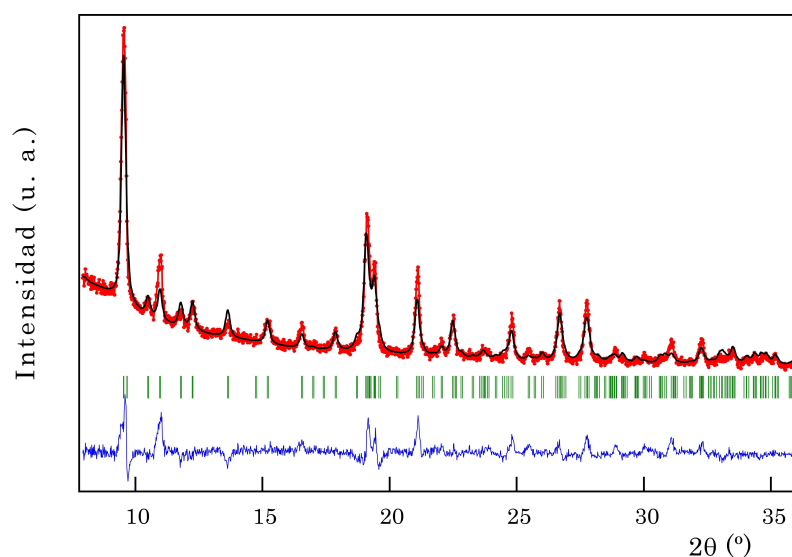


Fig. 1.13. *Afinamiento Rietveld con bloques rígidos para el compuesto deshidratado de la fase NiVTae. Diagrama observado (puntos), calculado (línea continua) y diferencia (parte inferior).*

La calidad del diagrama de difracción no ha permitido avanzar en el análisis estructural. Sin embargo, estos resultados sugieren que la conectividad que existe dentro de las capas del compuesto deshidratado es similar a la que se observa en la fase hidratada, NiVTae.

1.4. Espectroscopía Ultravioleta-Visible

El espectro de absorción ultravioleta-visible de la fase NiVTae se ha realizado mediante reflectancia difusa, a partir de muestra policristalina. Se ha medido la absorbancia de la muestra en un intervalo de número de onda comprendido entre 4000 y 50000 cm^{-1} . En el espectro (Fig. 1.14) se observan dos bandas de absorción intensas, la primera a 9700 cm^{-1} , ν_1 , y la segunda a 16000 cm^{-1} , ν_3 . A 12200 cm^{-1} aparece un hombro que se ha denominado ν_2 . A partir de 20000 cm^{-1} , aparece una absorción intensa que se debe a la transferencia de carga.

Según el diagrama de niveles de energía de un ión d^8 en un entorno octaédrico de alto espín²⁹ (Fig. 1.15), existen tres transiciones electrónicas permitidas de espín, que corresponden a los saltos energéticos ${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{2g}({}^3F)$, ${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3F)$ y ${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$. En el espectro de la

²⁹ Tanabe, Y., Sugano, S., *J. Phys. Soc. Japan*, **1954**, 9, 753.

fase NiVTae, se observan las bandas debidas a las dos primeras transiciones. La banda correspondiente a la transición ${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$ ³⁰ aparece entre 19000 y 27000 cm^{-1} , por lo que estará enmascarada por la banda de transferencia de carga. El hombro que aparece a 12000 cm^{-1} está producido por la transición prohibida de espín entre el estado fundamental y el estado excitado ${}^1E_g({}^1D)$.

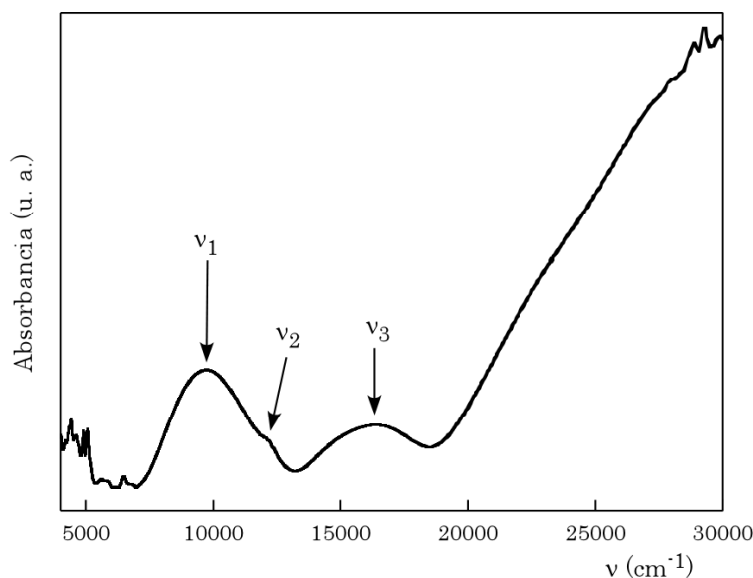


Fig. 1.14. Espectro de reflectancia difusa de la fase NiVTae.

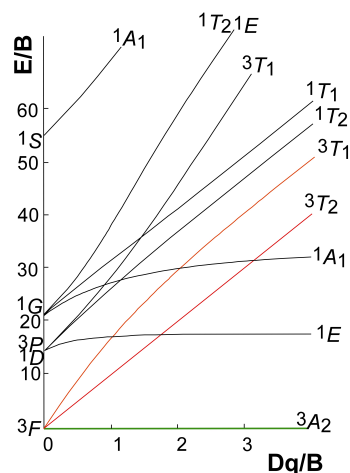


Fig. 1.15. Diagrama de Tanabe-Sugano para un ion d^8 . En color verde, se representa el estado fundamental y, en rojo, las transiciones permitidas.

³⁰ Lever, A. B. P., *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 1984, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, Holanda.

Las posiciones de las bandas del espectro vienen determinadas por las ecuaciones [1.2]-[1.4]:

$$\nu_1 = 10Dq \quad [1.2]$$

$$\nu_2 = 8B + 2C - \frac{6B^2}{10Dq} \quad [1.3]$$

$$\nu_3 = 7.5B + 15Dq - 0.5\sqrt{225B^2 + 100Dq^2 - 180DqB} \quad [1.4]$$

Por lo tanto, el valor de desdoblamiento de campo cristalino Dq es 970 cm^{-1} y los parámetros de Racah B y C son 980 y 2485 cm^{-1} . El valor de B es un 95 % del valor de B del ión libre ($B_0(\text{Ni}^{2+}) = 1030 \text{ cm}^{-1}$). Estos valores están dentro del intervalo normalmente observado para compuestos con el ión níquel(II) en una coordinación octaédrica ligeramente distorsionada³¹⁻³³.

1.5. Propiedades Magnéticas

En este apartado se describe la caracterización magnética de la fase NiVTae. Para ello, se han realizado medidas de la variación térmica de la susceptibilidad magnética sobre muestra policristalina de la fase, aplicando un campo magnético de 1000 Gauss y en un intervalo de temperatura de 2 a 300 K. Las medidas se han realizado enfriando el sistema en ausencia de campo magnético (*zero field cooling*, ZFC) y en presencia de campo (*field cooling*, FC).

En la figura 1.16 se representa la variación térmica de la susceptibilidad magnética molar, χ_m , y del producto $\chi_m T$ a 1000 Gauss. Se puede observar cómo la susceptibilidad magnética disminuye al aumentar la temperatura desde 2 hasta 300 K. El producto $\chi_m T$ es prácticamente constante desde temperatura ambiente hasta 10 K. A temperaturas menores, se observa un descenso poco significativo.

³¹ Lever, A. B. P., *Inorganic Electronic Spectroscopy*, **1984**, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, Holanda.

³² Rojo, J. M., Mesa, J. L., Pizarro, J. L., Lezama, L., Arriortua, M. I., Rojo, T., *Mat. Res. Bull.*, **1996**, 31,925.

³³ Escobal, J., Pizarro, J. L., Mesa, J. L., Arriortua, M. I., Rojo T., *J. Solid State Chem.*, **2000**, 154, 460.

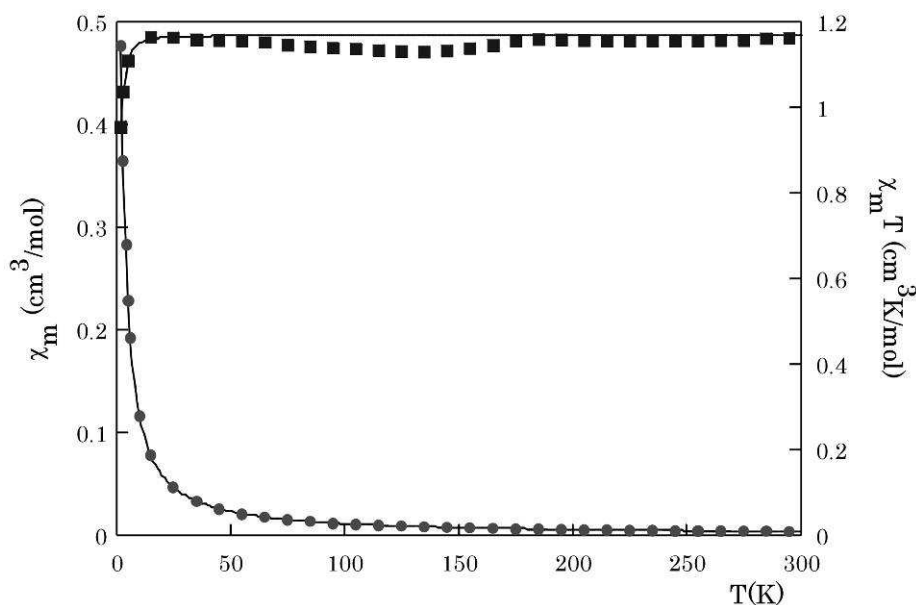


Fig. 1.16. Evolución térmica de las curvas χ_m y $\chi_m T$ para el compuesto NiVTae a 1000 Gauss.

Este comportamiento es típico de un compuesto paramagnético, en el que los iones metálicos se encuentran aislados dentro de la estructura cristalina, como es el caso de la fase estudiada, en la que los iones níquel(II) más cercanos se encuentran a una distancia de 6.26(2) Å. Esta distancia es demasiado elevada como para que exista un canje magnético directo entre ellos. Tampoco existen vías de supercanje efectivas, ya que los átomos de níquel(II) no comparten ninguno de los átomos de su entorno de coordinación con otros átomos de níquel(II). La vía más directa que comunica dos iones níquel(II) transcurre a través de dos grupos vanadato, por lo que la interacción se debilita mucho y puede ser magnéticamente despreciable. Por este motivo, se han ajustado las curvas teniendo en cuenta la presencia de iones níquel(II) aislados y el desdoblamiento del estado fundamental en presencia de campo magnético (*zero field splitting*), fenómeno que se produce cuando el entorno del ión Ni^{2+} no es un octaedro perfecto. Para ello, se ha empleado la ecuación[1.5]³⁴:

³⁴ Carlin, R. L., *Magnetochemistry*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1986.

$$\langle \chi \rangle = \frac{2Ng^2\beta^2}{3kT} \left[\frac{2/x - 2\exp(-x)/x + \exp(-x)}{1 + 2\exp(-x)} \right]; \quad [1.5]$$

donde $x = D/kT$, N es el número de Avogadro, β el magnetón de Bohr y k la constante de Boltzmann. Una vez ajustada la curva, se ha obtenido un valor de $g = 2.16$ y $D/k = -5.40$. El valor D/hc es de -3.75 cm^{-1} , por lo que se encuentra dentro del intervalo observado para compuestos de níquel(II) con entornos octaédricos ligeramente distorsionados³⁵.

La inversa de la susceptibilidad magnética molar, $1/\chi_m$, sigue una ley de Curie-Weiss en todo el intervalo de temperaturas (Fig. 1.17) con una constante de Curie $C_m = 1.16 \text{ cm}^3\text{K/mol}$, y una temperatura de Weiss $\theta = -1.1 \text{ K}$.

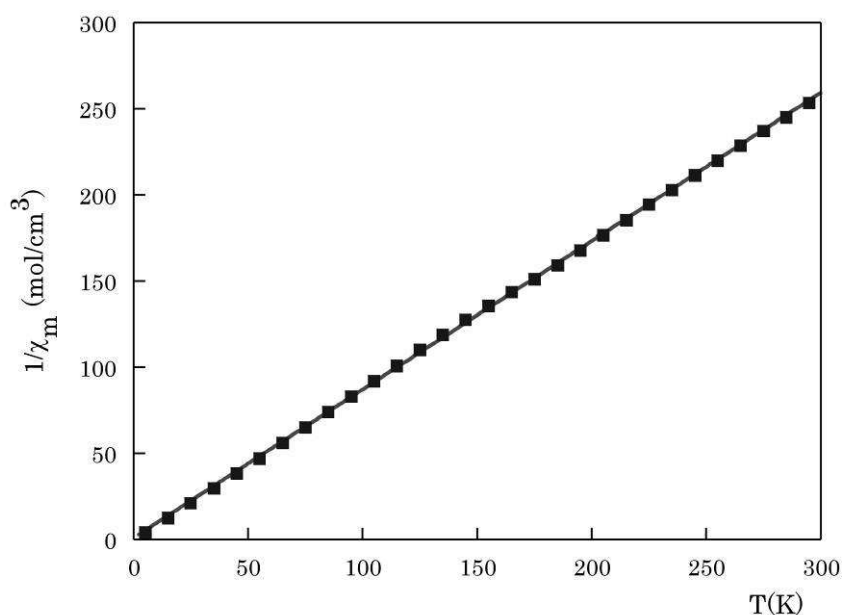


Fig. 1.17. Evolución térmica de $1/\chi_m$ para la fase NiVTae.

El valor ligeramente negativo de la temperatura de Weiss se debe al desdoblamiento del estado fundamental en presencia de campo magnético (*zero field splitting*).

³⁵ (a) Titiš, J., Boča, R., Dlhán, L., Ďurčeková, T., Fuese, H., Ivaníková, R., Mrázová, V., Papánková, B., Svoboda, I., *Polyhedron*, **2007**, 26, 1523; (b) Ivaníková, R., Boča, R., Dlhán, L., Fuese, H., Mašlejová, A., Mrázová, V., Svoboda, I., Titiš, J., *Polyhedron*, **2006**, 25, 3261.

CAPÍTULO 2

VANADATOS DE COBALTO(II),

NÍQUEL(II) Y COBRE(II)

CON 1-(2-AMINOETIL)PIPERAZINA

2. VANADATOS DE Co(II), Ni(II) Y Cu(II) CON 1-(2-AMINOETIL)PIPERAZINA

2.1. Síntesis y Caracterización

2.1.1. Síntesis Hidrotermal

El sistema V(V)/M(II)/1-(2-aminoetil)piperazina, se ha estudiado con los metales de transición cobalto(II), níquel(II) y cobre(II). Para ello se ha empleado la síntesis solvotermal, en condiciones de presión y temperatura moderadas. De este modo, se han obtenido tres nuevos vanadatos híbridos isoestructurales, el $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_3)_2(\text{VO}_3)_4$, el $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_3)_2(\text{VO}_3)_4$ y el $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_3)_2(\text{VO}_3)_4$, denominados con los acrónimos CoVAep, NiVAep y CuVAep, respectivamente.

En la síntesis de la fase CoVAep se han empleado como reactivos de partida el nitrato de cobalto(II) hexahidratado, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, el metavanadato de sodio, NaVO_3 , y el ligando orgánico 1-(2-aminoetil)piperazina ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3$), abreviado como Aep.

Los reactivos se han disueltos en agua y se han mezclado en proporción equimolar, dando lugar a una suspensión marrón con un pH aproximado de 8.4. Con el fin de realizar un barrido de pH, éste se ha regulado empleando una disolución 1M de ácido clorhídrico (HCl). Se han realizado pruebas a diferentes valores de pH desde 2 hasta 8.5. Las suspensiones se han introducido en recipientes de tetrafluoroetileno (teflón), que, herméticamente cerrados e introducidos en una carcasa de acero para evitar la deformación debida al calentamiento, se han colocado en una estufa de convección de aire, a 120 °C durante dos días. Transcurrido ese tiempo, los recipientes se han extraído de la estufa y se han dejado enfriar hasta temperatura ambiente.

El contenido de los teflones tras la reacción se ha filtrado y lavado con abundante agua y acetona. Una vez seco el producto, se ha observado cada una de las preparaciones en una lupa binocular. Tras la primera caracterización visual se han realizado otras pruebas de caracterización, como la espectroscopia infrarroja y la difracción de rayos X en muestra policristalina. Esto ha permitido determinar las condiciones de síntesis a variar en sucesivas pruebas.

Mediante este método de prueba y error se han podido determinar las condiciones de síntesis óptimas para la obtención de la fase CoVAep. Para ello, ha sido preciso pesar y disolver en 10 ml de agua destilada, 250.00 mg (0.86 mmol) de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 157.10 mg (1.28 mmol) de NaVO_3 . A esta mezcla se han añadido 225 μl (1.72 mmol) de la molécula orgánica Aep. El pH de la suspensión ha resultado ser de 10. Después, se han añadido 20 ml de butanol y se han colocado los recipientes de reacción en la estufa, donde se han mantenido a 120 °C durante 3 días.

De este modo, se ha obtenido una suspensión marrón junto con unos cristales naranjas en forma de rombos. La suspensión se ha eliminado fácilmente mediante sucesivos lavados con agua, debido a la diferencia de densidad con los cristales. Una preparación de estos cristales se muestra en la figura 2.1.

En el caso de los compuestos de níquel(II) y cobre(II) se ha procedido de igual manera, llevando a cabo, previamente, un barrido de pH y modificando las variables de la síntesis hasta obtener las mejores condiciones para la obtención de los compuestos.

Tras este proceso, el compuesto de níquel(II) se ha sintetizado pesando 250.00 mg (0.86 mmol) de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 104.82 mg (0.86 mmol) de NaVO_3 . Se han disuelto en 10 ml de agua destilada y se han añadido 225 μl (1.72 mmol) del ligando Aep. La mezcla resultante tiene un pH de aproximadamente 9. Se ha adicionado 20 ml de butanol y se han cerrado los recipientes de teflón para ser calentados a 120 °C durante dos días. Transcurrido este tiempo, los recipientes de reacción se han extraído de la estufa y dejado enfriar lentamente hasta temperatura ambiente. El producto que se ha obtenido tras la reacción está compuesto por una suspensión marrón y unos cristales con forma de rombos de color verde claro. La suspensión marrón se ha eliminado

mediante sucesivos lavados con agua. Por último, se han lavado los cristales con acetona y se han dejado secar al aire. En la figura 2.2 se puede observar una preparación de cristales de la fase NiVAep.

Una vez realizada la optimización de las variables de la síntesis para el compuesto CuVAep, éste se ha sintetizado pesando 350.00 mg (1.5 mmol) de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ y 227.50 mg (1.87 mmol) de NaVO_3 . Estos reactivos se han disueltos en 30 ml de agua destilada y se ha añadido 0.7 ml de una disolución 1 M de HNO_3 y 175 μl (1.3 mmol) del ligando Aep. El pH de la suspensión se ha situado en torno a 6. Esta mezcla se ha introducido en un recipiente de teflón hermético y se ha mantenido en una estufa a 100 °C durante 3 días. Tras este tiempo, el recipiente de teflón se ha dejado enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente y, posteriormente, se ha abierto. El producto de la reacción, compuesto por una suspensión marrón verdosa y unos cristales de color azul claro con forma de rombos, se ha lavado con abundante agua, con el fin de limpiar los cristales. En la figura 2.3 se muestra parte de los cristales de CuVAep obtenidos tras la síntesis hidrotermal.

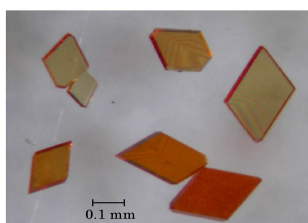


Fig. 2.1. Fotografía de una preparación de monocristales de la fase CoVAep tomada en una lupa binocular con luz reflejada.

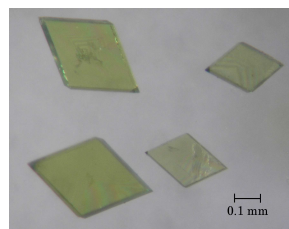


Fig. 2.2. Fotografía de una preparación de monocristales de la fase NiVAep tomada en una lupa binocular con luz reflejada.

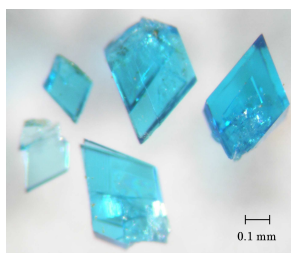


Fig. 2.3. Fotografía de una preparación de cristales de la fase CuVAep tomada en una lupa binocular con luz reflejada.

2.1.2. Difracción de Rayos X en Muestra Policristalina

Como en el capítulo anterior, la difracción de rayos X en muestra policristalina ha permitido caracterizar de un modo rápido los diferentes productos obtenidos en el proceso de síntesis. Esta caracterización ha conducido a la toma de diferentes decisiones a la hora de modificar las variables de la síntesis con el fin de obtener las fases químicamente puras. Los diagramas de difracción, que se han realizado de forma rutinaria tras la síntesis, se han llevado a cabo en un difractómetro Philips PW1710.

La primera observación importante que se puede realizar al comparar los diagramas de difracción de las fases CoVAep, NiVAep y CuVAep es que, probablemente, son isoestructurales, ya que tanto la posición en 2θ de los máximos de difracción como la intensidad relativa de los mismos es muy similar para los tres difractogramas (Fig. 2.4). El difractograma de la fase de cobre(II) presenta pequeñas diferencias en la posición y la intensidad de los máximos de difracción con respecto a las de cobalto(II) y níquel(II).

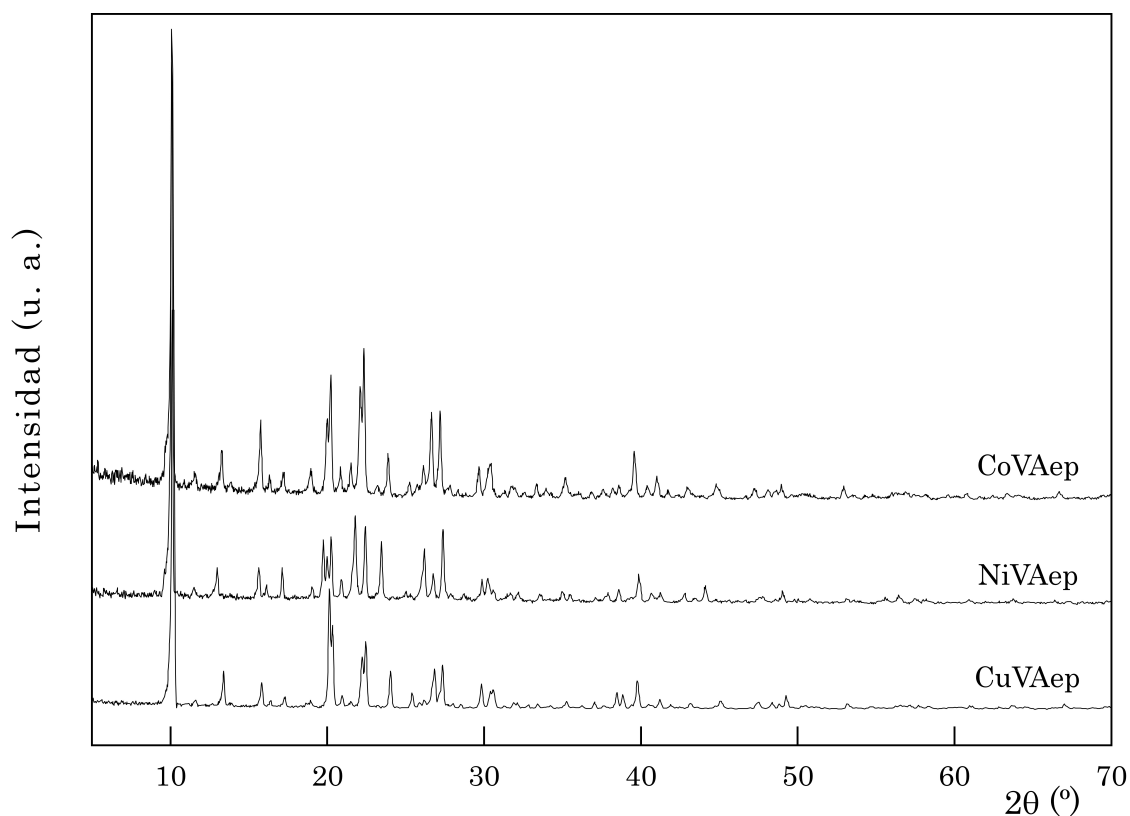


Fig. 2.4. Diagramas de difracción de las fases CoVAep, NiVAep y CuVAep.

Los parámetros de celda de las fases se han obtenido mediante la indexación de los máximos de difracción observados en los difractogramas empleando el programa DICVOL04¹, incluido en el paquete de programas WINPLOTR². Para ello, se ha leído la posición de los máximos situados a ángulos bajos en 2θ (desde 5° hasta aproximadamente 40°) y se ha generado el archivo de entrada, con el que se ha ejecutado el programa. Se han evaluado las diferentes soluciones propuestas por el mismo, teniendo en cuenta la simetría, el volumen de celda y las figuras de mérito ($M(20) > 12$).

Con los parámetros de celda seleccionados, se ha llevado a cabo un análisis del perfil completo del patrón de difracción, sin modelo estructural, *Pattern Matching*, utilizando el programa FULLPROF³. De esta forma, se han afinado los parámetros de celda, el desplazamiento de la muestra con respecto al eje del difractómetro, la forma de los máximos de difracción, así como, la evolución angular de su anchura a media altura y su asimetría. Las tres fases cristalizan en el sistema monoclinico, por lo que se han realizado los afinamientos con el grupo de Laue 2/m.

Los parámetros de celda obtenidos tras el afinamiento se recogen en la tabla 2.1. En la figura 2.5 se muestran los diagramas de difracción de las tres fases junto con el diagrama calculado tras el afinamiento y la diferencia entre el diagrama observado y calculado.

Tabla 2.1. *Parámetros de la celda unidad afinados para las fases CoVAep, NiVAep y CuVAep.*

	<i>Laue.</i>	<i>a(Å)</i>	<i>b(Å)</i>	<i>c(Å)</i>	<i>β(°)</i>	<i>V(Å³)</i>
CoVAep	2/m	13.754(1)	9.378(1)	9.847(1)	103.237(4)	1236.4(2)
NiVAep	2/m	13.692(1)	9.405(1)	9.813(1)	103.233(4)	1230.1(2)
CuVAep	2/m	13.916(1)	9.292(1)	9.758(1)	102.516(4)	1231.8(1)

¹ Boultif, A., Louer, D., *J. Appl. Crystallogr.*, **2004**, 37, 724.

² Roisnel, T., Rodríguez-Carvajal, J., *WinPLOTR: a Windows Tool for Powder Diffraction Patterns Analysis*, Materials Science Forum, Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7), **2000**, Barcelona, p.118-123, Ed. R. Delhez and E.J. Mittenmeijer.

³ Rodríguez-Carvajal, J., FullProf Program: Rietveld Pattern Matching Analysis of Powder Patterns, **2004**.

La fracción de suspensión marrón obtenida en las diferentes preparaciones también ha sido analizada por difracción de rayos X en muestra policristalina, observándose que se trata de un producto amorfo.

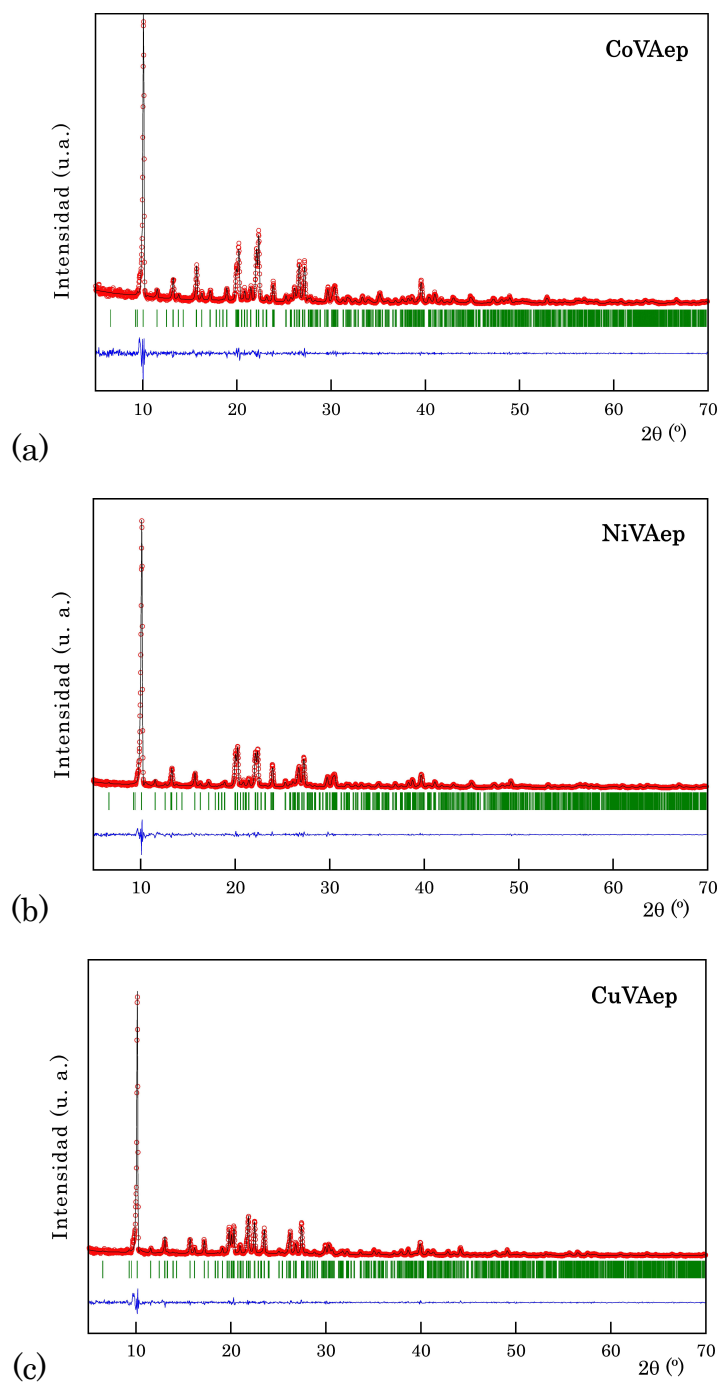


Fig. 2.5. Diagramas de difracción afinados para las fases (a) CoVAep, (b) NiVAep y (c) CuVAep. Diagrama observado (puntos), diagrama calculado (línea continua) y diagrama diferencia (parte inferior).

2.1.3. Espectroscopia Infrarroja

Los espectros infrarrojos de las fases CoVAep, NiVAep y CuVAep, se han registrado utilizando pastillas de bromuro potásico, KBr, con un 1 % de la fase correspondiente. Los espectros se han medido en un espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier, entre 4000 y 400 cm^{-1} (Fig. 2.6).

Para este tipo de compuestos, en general, podemos distinguir dos regiones importantes en el espectro, la primera desde 4000 hasta 1000 cm^{-1} , en la que se observan las bandas producidas por los enlaces de la parte orgánica del compuesto, y la segunda, de 1000 a 400 cm^{-1} , en la que aparecen las bandas de absorción de los enlaces de la parte inorgánica. En particular, observamos que las bandas debidas a las vibraciones de los enlaces de la molécula Aep se encuentran entre 3300 y 2400 cm^{-1} y entre 1600 y 990 cm^{-1} (intervalos en azul y verde en la figura 2.6), mientras que los diferentes enlaces V-O de los grupos vanadato absorben entre 950 y 500 cm^{-1} (región en amarillo en la figura 2.6).

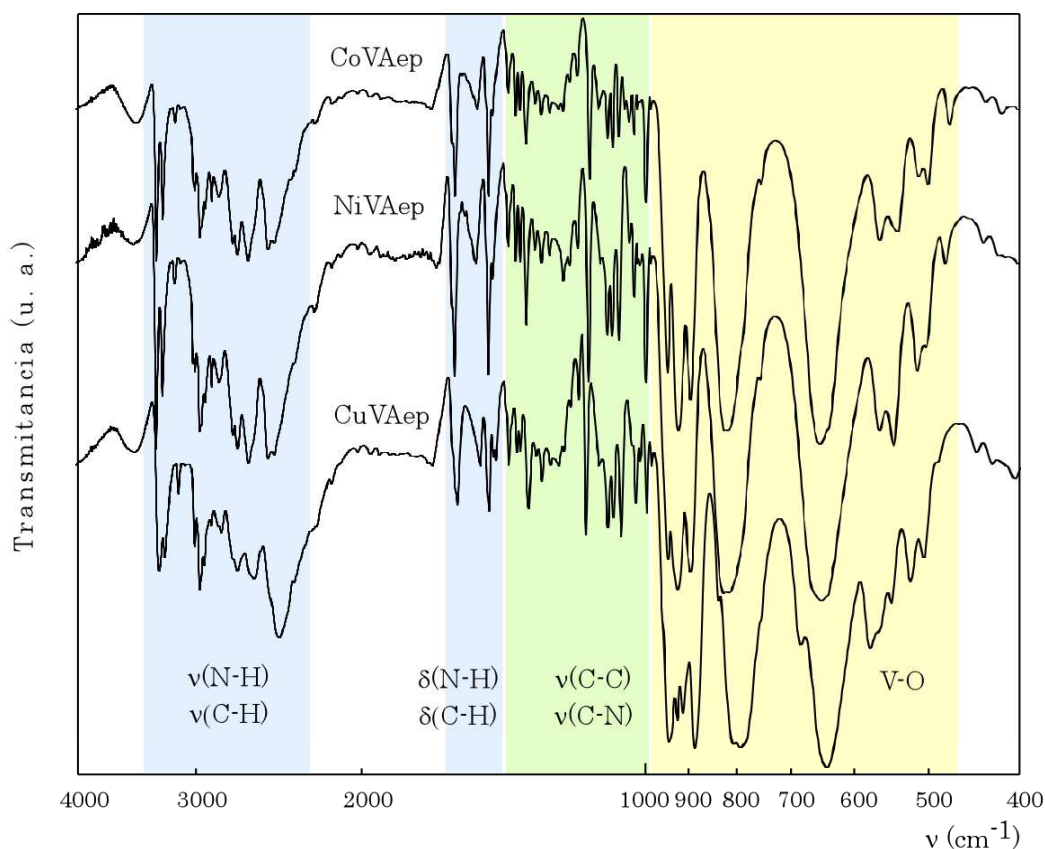


Fig. 2.6. Espectros infrarrojos de las fases CoVAep, NiVAep y CuVAep.

Los espectros de las tres fases son muy similares. Sólo el espectro de la fase de cobre(II) presenta algunas diferencias con respecto a los otros dos, sobre todo en la zona de los enlaces inorgánicos, lo que sugiere que la estructura de esta fase puede ser ligeramente diferente a la de las de cobalto(II) y níquel(II), como ya se había indicado en el difractograma de rayos X en muestra policristalina.

En el intervalo de número de onda comprendido entre 3300 y 2400 cm^{-1} , aparecen un grupo de bandas de absorción debidas a las vibraciones de tensión de los enlaces C-H y N-H de la molécula Aep. Entre 1600 y 1400 cm^{-1} , se observan las bandas de absorción de las vibraciones de flexión de estos mismos enlaces. Las bandas debidas a las vibraciones de tensión de los enlaces C-C y C-N aparecen entre 1400 y 990 cm^{-1} .

En el intervalo de 945 a 885 cm^{-1} , aparecen tres bandas correspondientes a los enlaces V=O terminales, para las fases de cobalto(II) y níquel(II) y cuatro bandas para la fase de cobre(II). Seguidamente, entre 835 y 750 cm^{-1} aparece una serie de bandas que no se llegan a resolver totalmente, producidas por las vibraciones de tensión antisimétrica de los enlaces V-O en los que el oxígeno se une a otro átomo de vanadio (V-O-V). Las vibraciones de tensión simétrica de estos mismos enlaces originan las bandas de absorción que se observan entre 580 y 535 cm^{-1} .

En el caso de la fase de cobre(II) estas bandas aparecen ligeramente desplazadas hacia valores de número de onda más bajos para la tensión antisimétrica y más altos para la tensión simétrica. Entre 690 y 630 cm^{-1} se observa otra banda con dos picos solapados, originada por la vibración de tensión antisimétrica de los enlaces V-O cuyo oxígeno se encuentra unido a su vez a un átomo de metal (V-O-M). Las vibraciones de tensión simétrica de estos mismos enlaces aparecen entre 525 y 495 cm^{-1} . El espectro de la fase de cobre(II) también presenta diferencias en estos grupos de bandas. En las vibraciones de tensión antisimétrica, las bandas aparecen más separadas y la primera es menos intensa y, en las vibraciones de tensión simétrica, las bandas aparecen a mayores valores de número de onda.

En la tabla 2.2 se recoge la posición de todas las bandas que aparecen en los espectros infrarrojo de las tres fases, junto con la asignación que se ha realizado para cada grupo de bandas.

Tabla 2.2. Posición de las bandas observadas (en cm^{-1}) en los espectros infrarrojo de las fases CoVAep, NiVAep y CuVAep, junto con sus asignaciones (ν = vibración de tensión, δ = vibración de flexión; f= fuerte, m= media, d= débil, h= hombro).

CoVAep	NiVAep	CuVAep	Asignación
3287(m), 3230(m), 3141(d), 3003(d), 2995(m), 2956(m), 2941(m), 2920(m), 2870(m), 2823(m), 2730(m), 2698(m), 2630(m), 2500(m), 2465(m)	3290(m), 3240(m), 3143(d), 3005(d), 2993(m), 2957(m), 2942(m), 2918(m), 2872(m), 2822(m), 2806(h), 2725(m), 2696(m), 2625(m), 2600(h), 2503(m), 2465(m)	3270(m), 3222(m), 3115(d), 2995(m), 2960(m), 2927(m), 2878(m), 2830(m), 2807(m), 2730(m), 2700(m), 2615(m), 2590(h), 2440(m)	$\nu(\text{C-H})$ $\nu(\text{N-H})$
1595(h), 1585(m), 1500(d), 1460(m), 1445(d)	1598(h), 1586(m), 1511(d), 1505(d), 1460(m), 1445(d)	1587(h), 1578(m), 1494(d), 1460(m), 1445(d), 1436(d)	$\delta(\text{C-H})$ $\delta(\text{N-H})$
1390(d), 1365(d), 1330(d), 1300(d), 1285(d), 1260(d), 1217(d), 1195(d), 1175(d), 1140(m), 1115(d), 1090(d), 1080(d), 1060(d), 1035(d), 1025(d), 995(m)	1392(d), 1366(d), 1352(d), 1331(d), 1303(d), 1283(d), 1257(d), 1216(d), 1198(d), 1174(d), 1145(m), 1112(d), 1092(d), 1080(d), 1060(d), 1034(d), 1023(d), 994(m)	1392(d), 1365(d), 1354(d), 1327(d), 1302(d), 1285(d), 1257(d), 1232(d), 1212(d), 1197(d), 1174(d), 1153(m), 1117(d), 1093(m), 1080(m), 1058(m), 1031(h), 1021(d), 1011(d), 995(d)	$\nu(\text{C-C})$ $\nu(\text{C-N})$
943(f), 918(f), 890(f) 815(f), 786(h), 749(h)	942(f), 920(f), 890(f) 815(f), 788(h), 750(h)	940(f), 923(f), 910(f), 884(f) 834(h), 806(f), 790(f), 752(h)	$\nu_s(\text{V=O})$ $\nu_{as}(\text{V-O-V})$
649(f), 634(f) 560(m), 537(m) 509(m), 498(m)	657(f), 636(f) 560(m), 542(m) 512(m), 500(m)	683(m), 640(f) 577(m), 564(m), 548(m) 522(m), 505(m)	$\nu_{as}(\text{V-O-M})$ $\nu_s(\text{V-O-V})$ $\nu_s(\text{V-O-M})$

2.1.4. Análisis Químico y Medida de Densidad

Una vez que hemos obtenido los compuestos, que los hemos estudiado por difracción de rayos X en muestra policristalina y hemos comprobado por espectroscopia infrarroja que se trata de vanadatos híbridos inorgánico-orgánicos, se ha procedido a realizar análisis químicos y medidas de densidad para deducir la fórmula de los mismos. Para ello, se ha utilizado la espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) y el análisis elemental N, C, H. Mediante la técnica ICP-AES se ha obtenido el contenido en vanadio, cobalto, níquel y cobre, mientras que el análisis elemental ha permitido determinar los porcentajes de nitrógeno,

carbono e hidrógeno presentes en cada una de las fases. En la tabla 2.3 se muestran los resultados experimentales para cada elemento y los porcentajes calculados a partir de la fórmula de cada compuesto.

Se ha medido la densidad de las tres fases a partir de un cristal de cada una de ellas mediante el método de flotación⁴. Con dos líquidos miscibles de diferente densidad, el diiodometano (CH_2I_2 , $\rho = 3.222 \text{ g/cm}^3$), y el diclorometano (CH_2Cl_2 , $\rho = 1.325 \text{ g/cm}^3$), se ha preparado una mezcla en la que se ha introducido un cristal de la fase a medir. La densidad de la mezcla se ha variado añadiendo uno u otro líquido, dependiendo de si el cristal se ha hundido o ha subido a la superficie, hasta alcanzar una densidad igual a la del cristal. Esta operación se ha repetido tres veces para cada cristal. Los valores de densidad obtenidos han sido: $1.90(1) \text{ g/cm}^3$ para la fase CoVAep, $1.90(1) \text{ g/cm}^3$ para la NiVAep y $1.93(1) \text{ g/cm}^3$ para la CuVAep.

El resultado de los análisis químicos, junto con las medidas de densidad realizadas para cada una de las fases, ha permitido proponer la fórmula $\text{M}(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_3)_2(\text{VO}_3)_4$, $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ y Cu , para esta familia de compuestos.

Tabla 2.3. Datos obtenidos mediante ICP-AES y Análisis Elemental (%) para las fases CoVAep, NiVAep y CuVAep.

		<i>ICP-AES</i>		<i>Análisis Elemental</i>		
		M(II)	V	N	C	H
<i>CoVAep</i>	<i>exp.</i>	8.5(1)	29.2(2)	11.6(1)	20.0(1)	4.4(4)
	<i>calc.</i>	8.24	28.49	11.75	20.15	4.51
<i>NiVAep</i>	<i>exp.</i>	8.8(1)	28.8(2)	11.68(7)	19.9(1)	4.47(1)
	<i>calc.</i>	8.21	28.50	11.75	20.16	4.51
<i>CuVAep</i>	<i>exp.</i>	10.2(1)	27.4(2)	11.40(6)	19.9(3)	4.46(7)
	<i>calc.</i>	8.83	28.31	11.68	20.02	4.48

⁴ Román, P., Gutiérrez-Zorrilla, J. M., *J. Chem. Educ.*, **1985**, 62, 167.

2.2. Estudio Estructural

2.2.1. Toma de datos, resolución y afinamiento de las estructuras

Se ha seleccionado un monocristal de cada una de las fases, CoVAep, NiVAep y CuVAep, tras observar diferentes preparaciones en una lupa binocular, y se ha fijado al extremo de una fibra de vidrio, para poder ser colocada en la cabeza goniométrica de un difractómetro automático. En la figura 2.7, se muestran los cristales seleccionados para las tomas de monocristal.

Los datos de difracción se han recogido, a temperatura ambiente, en un difractómetro Stoe IPDS, para las fases CoVAep y NiVAep, y en un difractómetro Oxford Diffraction Xcalibur2 para la fase CuVAep. Ambos difractómetros están dotados de un tubo de rayos X con anticátodo de Molibdeno ($\text{Mo-K}\alpha = 0.71073 \text{ \AA}$) y un detector de área.

Se ha realizado una toma previa de datos, para determinar las condiciones óptimas de la medida completa y los parámetros de celda de cada una de las fases. Estos parámetros son equivalentes a los obtenidos para los difractogramas en muestra policristalina.

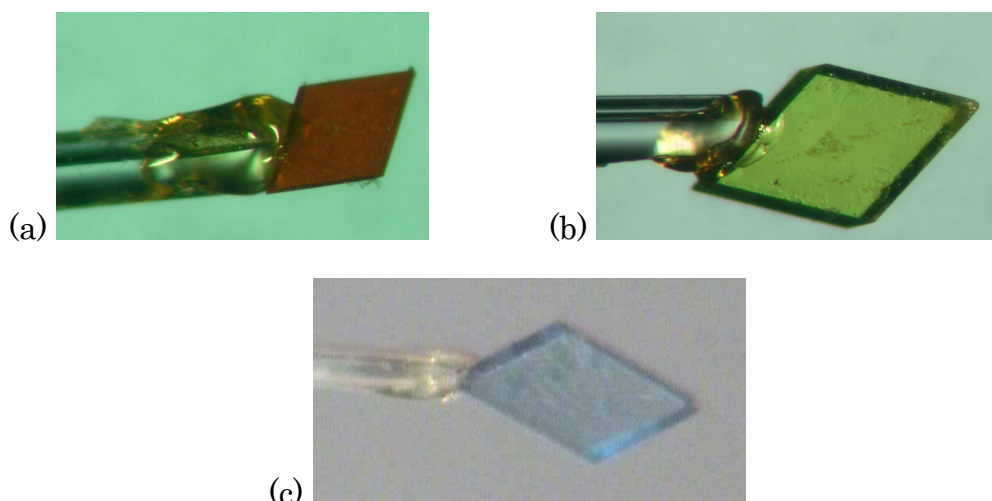


Fig. 2.7. Fotografía de los monocristales seleccionados para las tomas de datos de difracción de rayos X, (a) CoVAep (0.17 x 0.17 x 0.05 mm), (b) NiVAep (0.28 x 0.25 x 0.15 mm) y (c) CuVAep (0.25 x 0.20 x 0.05 mm).

Una vez finalizados los procesos de toma de las intensidades difractadas, se ha procedido a la reducción de los datos, aplicando las correcciones de Lorentz y polarización⁵, así como la corrección de absorción en función de la forma y el tamaño del cristal.

Tras obtener los factores de estructura, se ha llevado a cabo la resolución estructural por métodos directos, empleando para ello el programa SHELXS97⁶. Esto ha permitido obtener las posiciones atómicas de los metales y la de algunos de los átomos de oxígeno, nitrógeno y carbono presentes en las estructuras.

A continuación, se ha afinado el modelo preliminar con el programa SHELXL97⁷ y se han ido localizando en el mapa de densidad electrónica residual las posiciones de los átomos restantes hasta completar el modelo estructural. La posición de los átomos de hidrógeno se ha calculado geoméricamente. Todos los átomos, excepto los hidrógenos, se han afinado utilizando factores de temperatura anisotrópicos.

Una vez obtenido el modelo estructural completo, se ha procedido a realizar los cálculos geoméricos con el programa PLATON⁸. En la tabla 2.4 se recogen los detalles de los parámetros cristalográficos, de las tomas de datos y de los afinamientos estructurales de las tres fases.

En el anexo A se recogen las posiciones atómicas de las tres fases en las tablas A.2.1, A.2.5 y A.2.9.

⁵ Yingua, W., *J. Appl. Crystallogr.*, **1987**, 20, 258.

⁶ Sheldrick, G. M., *SHELXS97: Program for the Solution of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.

⁷ Sheldrick, G. M., *SHELXL97: Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.

⁸ Spek, A. L., *PLATON94*, Program for the automated analysis of molecular geometry, University of Utrecht, The Netherlands, **1994**.

Tabla 2.4. *Parámetros cristalográficos, condiciones de la toma de intensidades y del afinamiento estructural de las fases de fórmula $M(C_6H_{16}N_3)_2(VO_3)_4$, CoVAep, NiVAep y CuVAep.*

	CoVAep	NiVAep	CuVAep
Fórmula de la unidad asimétrica	$Co_{0.5}(C_6H_{16}N_3)(VO_3)_2$	$Ni_{0.5}(C_6H_{16}N_3)(VO_3)_2$	$Cu_{0.5}(C_6H_{16}N_3)(VO_3)_2$
Masa Molecular, g · mol ⁻¹	357.56	357.45	359.86
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo Espacial (n°)	P2 ₁ /c (14)	P2 ₁ /c (14)	P2 ₁ /c (14)
a, Å	9.881(1)	9.848(1)	9.763(1)
b, Å	9.400(1)	9.442(1)	9.295(1)
c, Å	15.024(2)	14.965(1)	15.158(2)
β, °	116.54(1)	116.52(1)	116.31(1)
V, Å ³	1248.4(2)	1245.2(2)	1233.0(2)
Z	4	4	4
ρ _{obs.} , ρ _{calc.} , gr.cm ⁻³	1.90(1), 1.902	1.90(1), 1.907	1.93(1), 1.939
F(000)	722	724	726
Toma de datos			
Temperatura, K	293(2)	293(2)	293(2)
Difractómetro	Stoe IPDS	Stoe IPDS	Xcalibur2
Radiación, λ(Mo Kα), Å	0.71073	0.71073	0.71073
μ, mm ⁻¹	2.159	2.254	2.376
Dimensión del cristal, mm	0.17x0.17x0.05	0.28x0.25x0.15	0.25x0.20x0.05
Intervalo de θ, °	2.87-29.78	3.60-33.14	2.87-32.62
Intervalo h, k, l	±13, ±13, ±20	±15, -11≤k≤10, -19≤l≤22	-14≤h≤13, -12≤k≤13, -21≤l≤22
N° de reflexiones medidas	24283	16043	12128
N° de reflexiones únicas	3531	4583	4069
R(int)	0.0446	0.0314	0.0255
Afinamiento Estructural			
Datos/Restricc./Parámetros	3531/0/160	4583/0/160	4069/0/160
Fact. de acuerdo [I>2σ(I)]	R1= 0.0240, wR2= 0.0379	R1= 0.0245, wR2= 0.0484	R1= 0.0284 wR2= 0.0677
Fact. de acuerdo [Todos]	R1= 0.0412, wR2= 0.0396	R1= 0.0378, wR2= 0.0506	R1= 0.0393 wR2= 0.0709
w= 1/[σ ² F _o ² +(xp) ²], p=[máx. F _o ² +2 F _c ²]/3	x= 0.0150	x= 0.0273	x=0.0426
Máx. y min. pico de densidad residual, e.Å ⁻³	0.409, -0.235	0.411, -0.359	0.712,-0.438
G. O. F	0.944	0.921	0.990

$$R1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|} ; wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(|F_o| - |F_c|)^2}{\sum w|F_o|^2}}$$

2.2.2. Descripción de las estructuras

Las fases CoVAep, NiVAep y CuVAep son isoestructurales. Estas fases presentan una estructura bidimensional compuesta por octaedros del metal divalente, tetraedros de vanadio(V) y moléculas de Aep.

Los átomos de vanadio(V) se encuentran en un entorno de coordinación tetraédrico. Cada tetraedro VO_4 se une a otros dos tetraedros a través de dos de sus vértices. Esta unión, origina una cadena $[\text{VO}_3]_n^{n-}$, que se propaga en la dirección $[0\ 1\ 0]$. En la figura 2.8 se representa una de estas cadenas.

Los iones metálicos, Co^{2+} , Ni^{2+} y Cu^{2+} , se encuentran en un entorno octaédrico, unidos a dos oxígenos O(1) de dos cadenas $[\text{VO}_3]_n^{n-}$ diferentes en las posiciones axiales y a cuatro átomos de nitrógeno de dos moléculas de Aep diferentes en el plano ecuatorial. La molécula orgánica se une al metal a través del nitrógeno 1 del anillo de piperazina y del nitrógeno del radical aminoetílico. El otro átomo de nitrógeno del anillo se encuentra protonado. En la figura 2.9 se muestra un octaedro de la estructura MVAep.

La unión entre los octaedros y las cadenas de vanadato a través del O(1) da lugar a las capas paralelas al plano $(1\ 0\ 0)$, que se muestran en la figura 2.10. Estas capas se apilan de forma paralela, estableciéndose entre ellas enlaces de hidrógeno entre el hidrógeno H(11) unido al nitrógeno protonado N(3) y el átomo de oxígeno O(2) de la cadena $[\text{VO}_3]_n^{n-}$, $\text{N}(3)\text{-H}(11)\cdots\text{O}(2)$ (Fig. 2.11). Además de éste, también existen enlaces de hidrógeno dentro de las capas $(1\ 0\ 0)$.

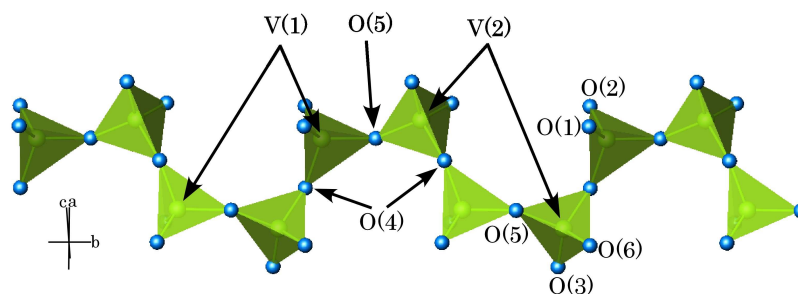


Fig. 2.8. Cadenas de tetraedros de vanadio(V) paralelas a la dirección $[0\ 1\ 0]$ presentes en la estructura de las fases MVAep ($M = \text{Co}^{2+}$, Ni^{2+} y Cu^{2+}).

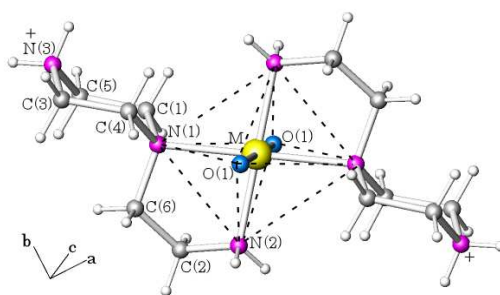


Fig. 2.9. Representación del entorno octaédrico del metal en la estructura MVAep.

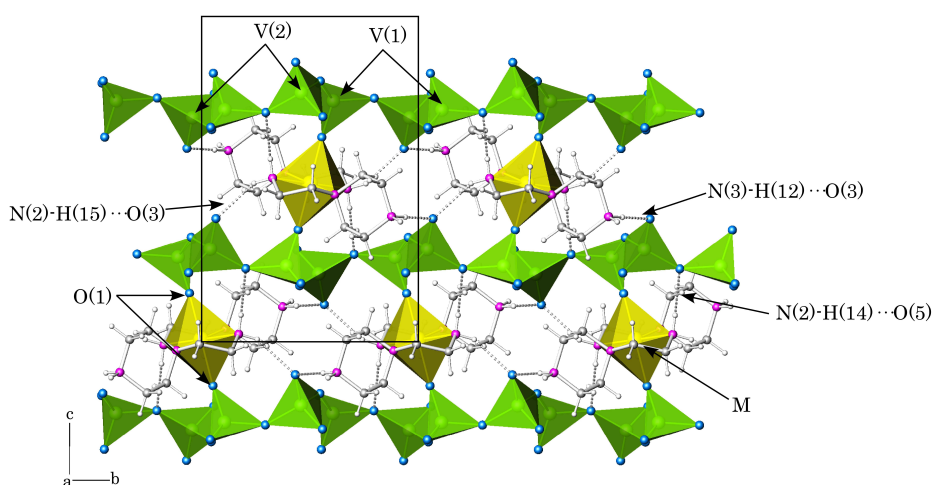


Fig. 2.10. Capas (1 0 0) presentes en la estructura de las fases MVAep.

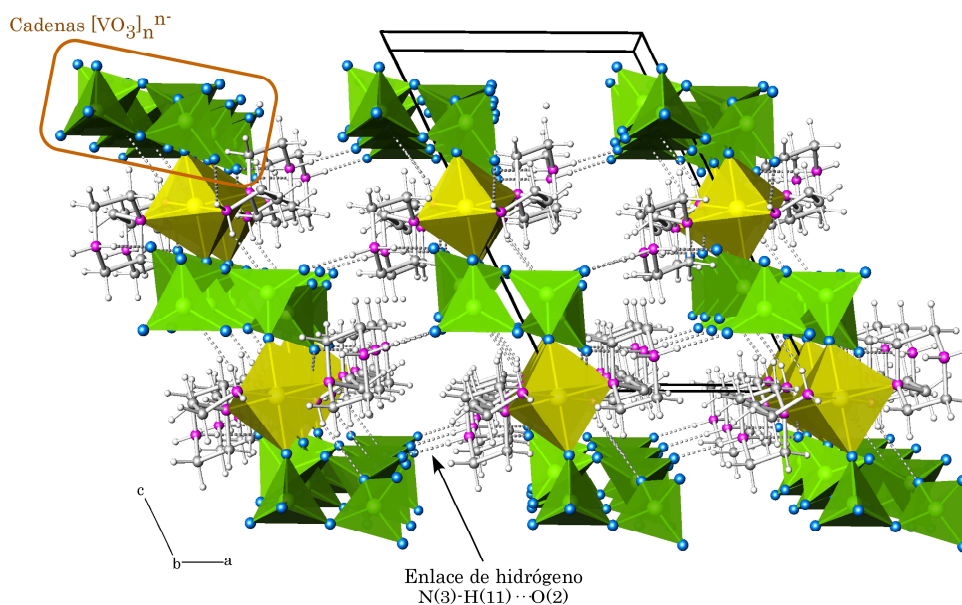


Fig. 2.11. Vista del apilamiento de las capas (1 0 0) de la estructura de las fases MVAep.

Las distancias M-N son muy similares para los tres compuestos y varían desde 1.992(1) hasta 2.271(1) Å. Por el contrario, las distancias M-O varían bastante si se comparan las de las fases CoVAep y NiVAep con las de la fase CuVAep. Mientras que para las primeras estas distancias son del orden de 2.1 Å, para la fase de cobre(II) esta distancia es de 2.330(1) Å, lo cual se debe al efecto Jahn-Teller del catión Cu(II). Como consecuencia de ello, estos octaedros se encuentran ligeramente elongados y el parámetro de celda *c* es inesperadamente mayor que el de la fase de níquel(II). Esta diferencia en la distancia Cu-O es la que hace que el diagrama de difracción en muestra policristalina de la fase CuVAep muestre ligeras diferencias con respecto a los de los compuestos de cobalto(II) y níquel(II).

Los ángulos de enlace *cis* varían entre 81.82(5) y 98.18(5) ° en el compuesto CoVAep, entre 83.48(4) y 96.52(4) ° en el NiVAep y entre 84.62(5) y 95.38(5) ° en el CuVAep. Los ángulos *trans* son de 180 °, ya que el centro metálico se encuentra situado en una posición especial en la celda unidad, sobre un centro de inversión.

En los tetraedros VO₄, los enlaces V-O se pueden clasificar en enlaces cortos, medios y largos. Los enlaces cortos son del orden de 1.6 Å y corresponden a los enlaces que el vanadio forma con oxígenos terminales, que no se encuentran unidos a otros átomos. Los enlaces medios suelen presentar un valor en torno a 1.65-1.70 Å y son los formados con átomos de oxígeno que se encuentran enlazados a otros átomos metálicos.

Por último, los enlaces largos son aquellos en los que un átomo de vanadio comparte el oxígeno con otro vanadio. Estos enlaces suelen ser del orden de 1.8 Å. En la estructura de las fases MVAep existen dos tetraedros de vanadio cristalográficamente independientes, en los que podemos encontrar tres oxígenos terminales, uno compartido con el metal divalente y dos compartidos entre vanadios. Por lo tanto, cabría esperar tres distancias del orden de 1.6 Å, una cercana al 1.7 Å y otras dos próximas 1.8 Å.

⁹ Shannon, R. D., Calvo, C., *J. Solid State Chem.*, **1973**, 6, 538.

Por el contrario, encontramos solamente una distancia corta, 1.62 Å, que corresponde a los enlaces V-O(6). Los otros dos oxígenos terminales, O(2) y O(3), presentan unas distancias cercanas a 1.65 Å, mayores de lo esperado. Esto se debe a que estos átomos forman parte de los enlaces de hidrógeno presentes en la estructura.

Las distancias de los enlaces V(1)-O(1), son de 1.657(1) Å para la fase de cobalto(II) y de 1.658(1) Å para la fase de níquel(II). Sin embargo, esta distancia es algo menor de la esperada en la estructura de la fase CuVAep, 1.632(1) Å. Esto se relaciona con que el O(1) está más alejado de lo normal del átomo de cobre(II), por lo que, en el tetraedro de vanadio(V), toma una distancia intermedia entre un oxígeno terminal y uno unido a un centro metálico. Esta ligera diferencia en el poliedro de coordinación provoca las diferencias observadas en el espectro infrarrojo de esta fase con respecto a las de las otras dos.

Las distancias de enlace que establecen los átomos de vanadio(V) con los oxígenos compartidos con otros átomos de vanadio(V) están en torno a 1.8 Å para las tres fases MVAep, como cabría esperar. En todos los casos, los átomos O(4) y O(5) están ligeramente más cerca del V(1) que del V(2).

Los ángulos de enlace O-V-O presentes en los tetraedros de vanadio (V) se encuentran dentro de los valores esperados. Para la fase CoVAep, los ángulos de enlace del poliedro V(1)O₄ oscilan entre 108.2(1) ° y 111.5(1) ° y los del poliedro V(2)O₄ lo hacen entre 107.3(1) ° y 112.1(1) °. En la fase NiVAep, estos ángulos van desde 108.1(1) ° hasta 111.7(1) ° para el tetraedro V(1)O₄ y desde 107.5(1) ° hasta 112.31(1) ° para el V(2)O₄. Para la fase CuVAep, se encuentran entre 108.3(1) ° y 111.0(1) ° en el tetraedro V(1)O₄ y entre 107.4(1) ° y 112.3(1) ° en el V(2)O₄.

En el anexo A se encuentran recogidas las tablas de distancias y ángulos de enlace de las fases CoVAep, NiVAep y CuVAep, así como los de los enlaces de hidrógeno y los cálculos realizados para el balance de cargas de cada átomo.

2.2.3. Estudio de la distorsión de los poliedros de coordinación de las fases MVAep.

Se ha llevado a cabo el estudio de la distorsión de los poliedros de coordinación presentes en las estructuras de las fases MVAep mediante el método de medida continua de simetría (Continuous Symmetry Measure, CSM)^{10,11}. Tanto los octaedros como los tetraedros se han analizado con respecto a octaedros y tetraedros ideales para calcular cuánto se desvían de la idealidad. Este cálculo se ha llevado a cabo empleando el programa SHAPE v1.1a, desarrollado por S. Álvarez y col.¹².

El valor de S(Oh) para los octaedros de las fases CoVAep, NiVAep y CuVAep, es de 0.49, 0.34 y 0.59, respectivamente. Estos valores indican que la distorsión de estos octaedros es pequeña ya que el valor de S(Oh) para un octaedro ideal es de 0, mientras que si comparamos un prisma trigonal con un octaedro obtenemos un S(Oh)= 16.73¹³. El octaedro de níquel(II) de la fase NiVAep es el más regular. El octaedro de cobalto(II) en la fase CoVAep se encuentra ligeramente elongado debido al efecto Jahn-Teller; por ello presenta un mayor valor de S(Oh) que el octaedro de níquel(II). El octaedro de cobre(II) de la fase CuVAep es el que mayor valor de S(Oh) presenta, en buen acuerdo con la mayor diferencia que existe entre las distancias Cu-N(1), Cu-N(2) y Cu-O(1), esperable, ya que el cobre(II) se encuentra más afectado por el efecto Jahn-Teller que el cobalto(II).

El valor S(Td) de los tetraedros de vanadio(V) presentes en las diferentes fases MVAep es del orden de 0.12 para el V(1) y 0.25 para el V(2). Estos valores son algo mayores para la fase de Cu(II). El valor de S(Td) para el tetraedro ideal es de 0, y el de un cuadrado plano es 33.3¹⁴. Por lo tanto, los valores obtenidos indican que los tetraedros de las fases MVAep están poco distorsionados con respecto al tetraedro ideal.

¹⁰ Zabrodsky, H., Peles, S., Avnir, D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 7843.

¹¹ Pinsky, M., Avnir, D., *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 5575.

¹² Lluell, M., Casanova, D., Cirera, J., Bofill, J. M., Alemany, P., Álvarez, S., Pinsky, M., Yatonir, D., SHAPE v1.1a "Program for Continuous Shape Measure Calculations of Polyhedral Xn and MLn Fragments", **2003**.

¹³ Álvarez, S., Avnir, D., Lluell, M., Pinsky, M., *New J. Chem.*, **2002**, 26, 996.

¹⁴ Cirera, J., Alemany, P., Álvarez, S., *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 190.

2.3. Estudio Térmico

2.3.1. Análisis Termogravimétrico

Las fases MVAep se han calentado en una termobalanza a una velocidad de 5 °C/min desde temperatura ambiente hasta 500 °C, en atmósfera de aire sintético, registrándose las variaciones de peso de la muestra con el aumento de la temperatura. Además, se ha medido la diferencia de temperatura entre la muestra y una sustancia inerte de referencia para obtener el termograma diferencial (ATD). En el caso de la fase CuVAep, se ha realizado el análisis térmico diferencial mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Esta técnica mide las diferencias de calor entre la muestra y la sustancia de referencia durante el proceso de calentamiento, en lugar de las diferencias de temperatura. La información obtenida es similar. En la figura 2.12 se muestran los termogramas y las curvas ATD de las tres fases.

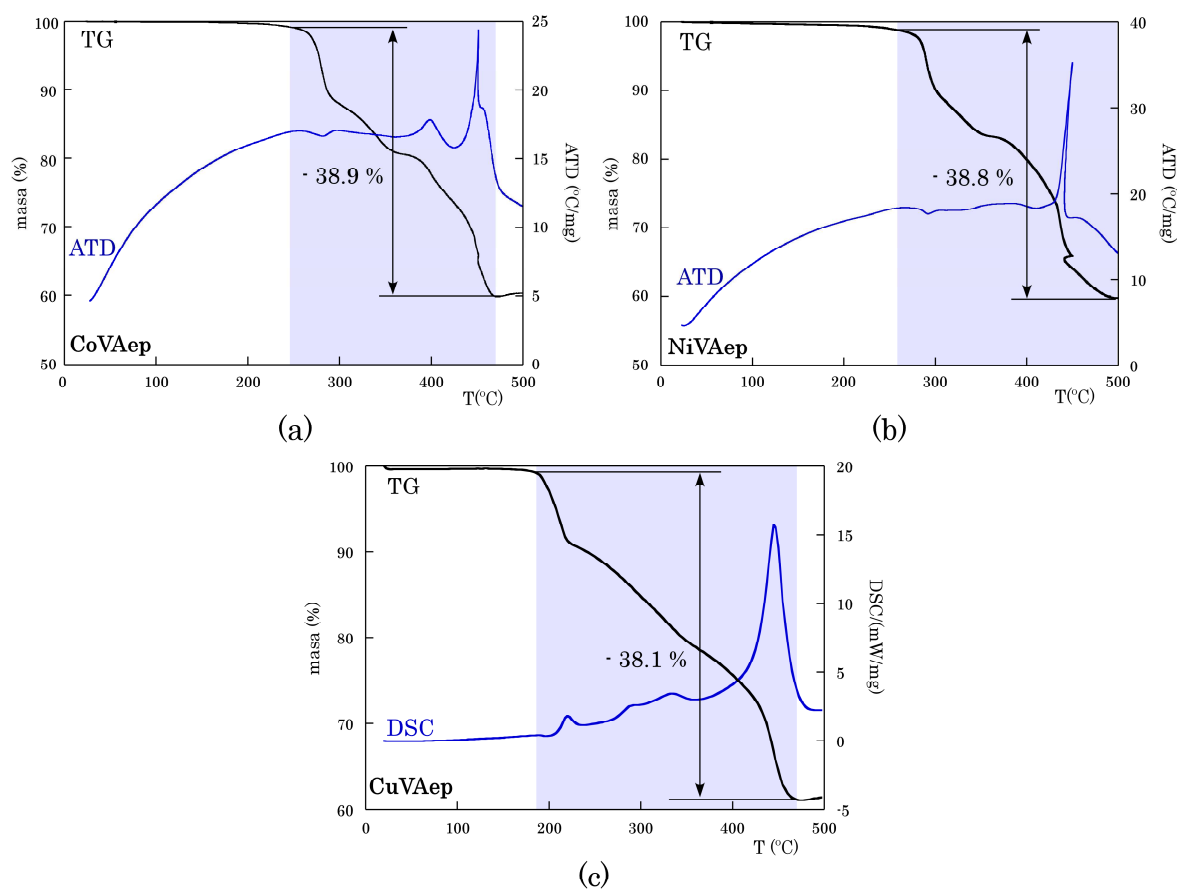


Fig. 2.12. Termogramas (TG) y Análisis Térmicos Diferenciales (ATD o DSC) de las fases CoVAep (a), NiVAep (b) y CuVAep (c).

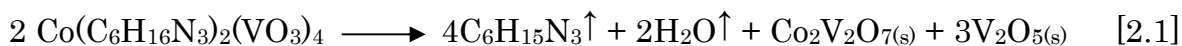
En los termogramas de las tres fases se observa que la descomposición térmica se produce en varios procesos sucesivos de pérdida de masa solapados entre sí, que comienzan a aproximadamente 250 °C y terminan casi a 500 °C para las fases CoVAep y NiVAep y, que para la fase CuVAep, suceden entre 187 y 470 °C. Estos procesos son de carácter exotérmico, como se puede ver en las curvas ATD y DSC. La pérdida de masa que se produce en este intervalo de temperatura es del 38.9 % para la fase CoVAep, del 38.8 % para la fase NiVAep y del 38.1 % para la de CuVAep.

Este porcentaje es muy cercano al porcentaje teórico del contenido de la molécula Aep en los compuestos, 37.2 % para el CoVAep, 37.3 % para el NiVAep y 36.2 % para el CuVAep. Por lo tanto, se puede afirmar que en estos intervalos de temperatura se produce la calcinación del componente orgánico. Como se ha comentado previamente, esta descomposición se produce en varios procesos sucesivos, por lo que cabe pensar que los enlaces de la molécula orgánica se rompan y la eliminación suceda progresivamente. Dada la coordinación que presenta la molécula Aep con el metal es posible que esta descomposición se produzca eliminándose, en primer lugar, el anillo de piperazina y, posteriormente, la parte del radical aminoetílico, coordinada al metal. La eliminación del anillo de piperazina supone aproximadamente un 20 % del total de masa del compuesto. Tras la pérdida del 20 % de la masa, en los tres casos, se observa el pico más exotérmico en las curvas ATD y DSC, por lo que puede deberse a la eliminación de la parte de la molécula coordinada directamente al metal.

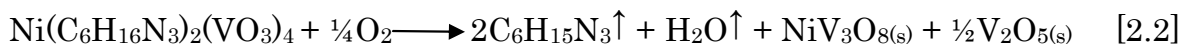
Los residuos obtenidos a 500 °C se han recogido y caracterizado por difracción de rayos X en muestra policristalina. La fase CoVAep se ha transformado en el proceso de calentamiento en el divanadato de cobalto(II) monoclinico, $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (G.E. $P2_1/c$, $a= 6.599 \text{ \AA}$, $b= 8.388 \text{ \AA}$, $c= 9.492 \text{ \AA}$, $\beta= 100.17^\circ$)¹⁵ y el óxido de vanadio(V) rómbico, V_2O_5 (G.E. $Pmn2_1$, $a= 11.503 \text{ \AA}$, $b=4.369 \text{ \AA}$, $c= 3.557 \text{ \AA}$)¹⁶. La reacción propuesta para la descomposición térmica de la fase CoVAep se muestra en la ecuación [2.1]:

¹⁵ "Powder Diffraction File- Inorganic and Organic", ICCD, Pennsylvania. Ficha nº 38-0252, 2001.

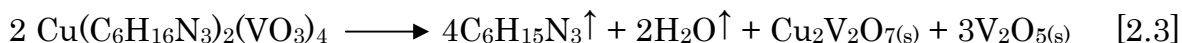
¹⁶ "Powder Diffraction File- Inorganic and Organic", ICCD, Pennsylvania. Ficha nº 86-2248, 2001.



El residuo que se ha recogido en el caso de la fase NiVAep está compuesto por un vanadato de níquel(II) rómbico, NiV_3O_8 ($a= 14.310 \text{ \AA}$, $b= 8.395 \text{ \AA}$, $c= 10.040 \text{ \AA}$)¹⁷ y por el óxido de vanadio(V) rómbico, V_2O_5 ¹⁶. La reacción de descomposición térmica se presenta en la ecuación [2.2].



La fase de cobre(II) se descompone en el vanadato de cobre(II) monoclinico $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (G.E. C2/c, $a= 7.687 \text{ \AA}$, $b= 8.007 \text{ \AA}$, $c= 10.090 \text{ \AA}$, $\beta= 110.45^\circ$)¹⁸ y el óxido de vanadio(V) rómbico V_2O_5 ¹⁶. La reacción de descomposición térmica se describe mediante la ecuación [2.3].



El hecho de que para ajustar las reacciones [2-1] a [2.3] sea necesario incluir la pérdida de moléculas de agua, debidas a la combinación de parte del oxígeno del compuesto original con los protones de la molécula orgánica, hace que la pérdida de masa teórica sea más cercana a la pérdida experimental, ya que, de esta manera, la pérdida teórica sería de un 38.7 % para el compuesto de cobalto(II), de un 38.7 % para el de níquel(II) y de un 38.4 % para el de cobre(II).

2.3.2. Análisis Termofractométrico

Mediante la termofractometría podemos observar cómo varía la estructura de la fase al aumentar la temperatura, registrando difractogramas de rayos X mientras incrementamos la temperatura. Para ello se ha empleado un difractómetro de muestra policristalina Bruker D8 Advance, equipado con un detector ultrarrápido Vantec y una cámara de temperatura variable con un portamuestras de platino. Los difractogramas se han registrado cada 10 °C, desde 30 hasta 450 °C para el compuesto de cobalto(II) y hasta 500 °C para los compuestos de níquel(II) y cobre(II). La información obtenida es

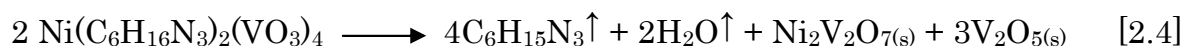
¹⁷ "Powder Diffraction File- Inorganic and Organic", ICCD, Pennsylvania. Ficha nº 22-0454, 2001.

¹⁸ "Powder Diffraction File- Inorganic and Organic", ICCD, Pennsylvania. Ficha nº 73-1032, 2001.

complementaria a la de la termogravimetría y permite obtener un mayor conocimiento de los procesos de descomposición de las muestras en estudio.

En la figura 2.13 se muestra el termodifractograma correspondiente a la fase CoVAep. La estructura del compuesto es estable hasta 270 °C. A esta temperatura, el edificio cristalino se destruye, coincidiendo con la eliminación del componente orgánico, lo que produce una fase amorfa. A 380 °C comienzan a aparecer máximos de difracción, que corresponden a los residuos que se obtienen a 450 °C. Estos residuos son el divanadato de cobalto(II) monoclinico, $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (G.E. $\text{P}2_1/c$, $a = 6.599 \text{ \AA}$, $b = 8.388 \text{ \AA}$, $c = 9.492 \text{ \AA}$, $\beta = 100.17^\circ$)¹⁹ y el óxido de vanadio(V) rómbico, V_2O_5 (G.E. $\text{P}mn2_1$, $a = 11.503 \text{ \AA}$, $b = 4.369 \text{ \AA}$, $c = 3.557 \text{ \AA}$)²⁰, coincidiendo con los obtenidos tras las termogravimetría. Por lo tanto, la reacción de descomposición térmica que se produce en este proceso es la recogida en la ecuación [2.1].

El termodifractograma obtenido para la fase NiVAep se representa en la figura 2.14. Esta fase mantiene su estructura hasta 280 °C. A partir de esta temperatura, a la que comienza a eliminarse la molécula orgánica, la fase se transforma en otra amorfa. A 430 °C comienzan a aparecer máximos de difracción, que según aumenta la temperatura aumentan en intensidad, hasta obtener a 500 °C el residuo de la descomposición térmica. Este residuo está formado por dos fases, el divanadato de níquel(II) monoclinico $\text{Ni}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (G.E. $\text{P}2_1/c$, $a = 6.515 \text{ \AA}$, $b = 8.303 \text{ \AA}$, $c = 9.350 \text{ \AA}$, $\beta = 99.86^\circ$)²¹ y el óxido de vanadio(V) rómbico, V_2O_5 ²⁰. El máximo que se observa a aproximadamente 40° en 2θ en todo el intervalo de temperatura se debe a la difracción del portamuestras de platino. La reacción de descomposición térmica para este proceso se presenta en la ecuación [2.4].



¹⁹ "Powder Diffraction File- Inorganic and Organic", ICCD, Pennsylvania. Ficha nº 38-0252, 2001.

²⁰ "Powder Diffraction File- Inorganic and Organic", ICCD, Pennsylvania. Ficha nº 86-2248, 2001.

²¹ "Powder Diffraction File- Inorganic and Organic", ICCD, Pennsylvania. Ficha nº 29-0945, 2001.

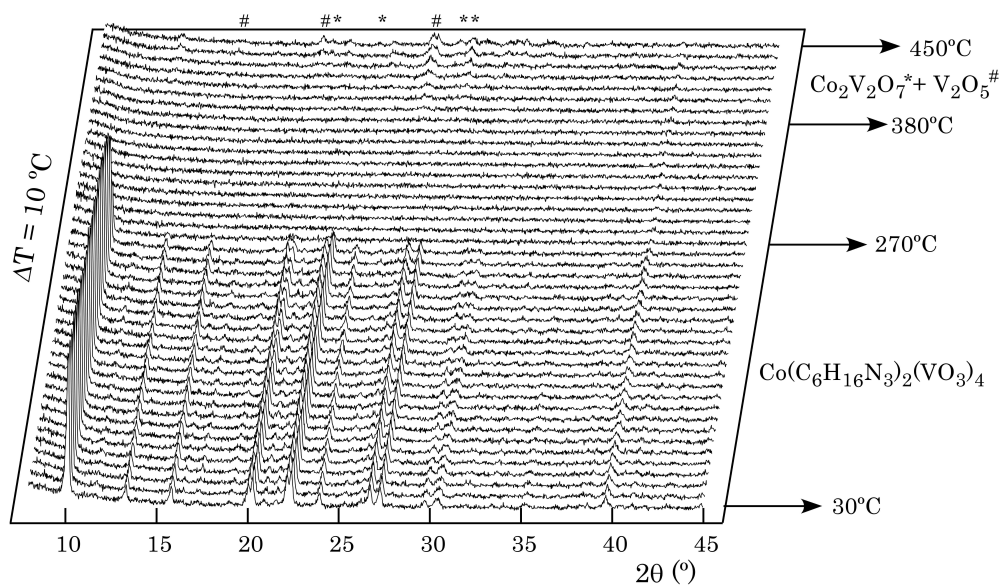


Fig. 2.13. Termodiffractograma de la fase CoVAep.

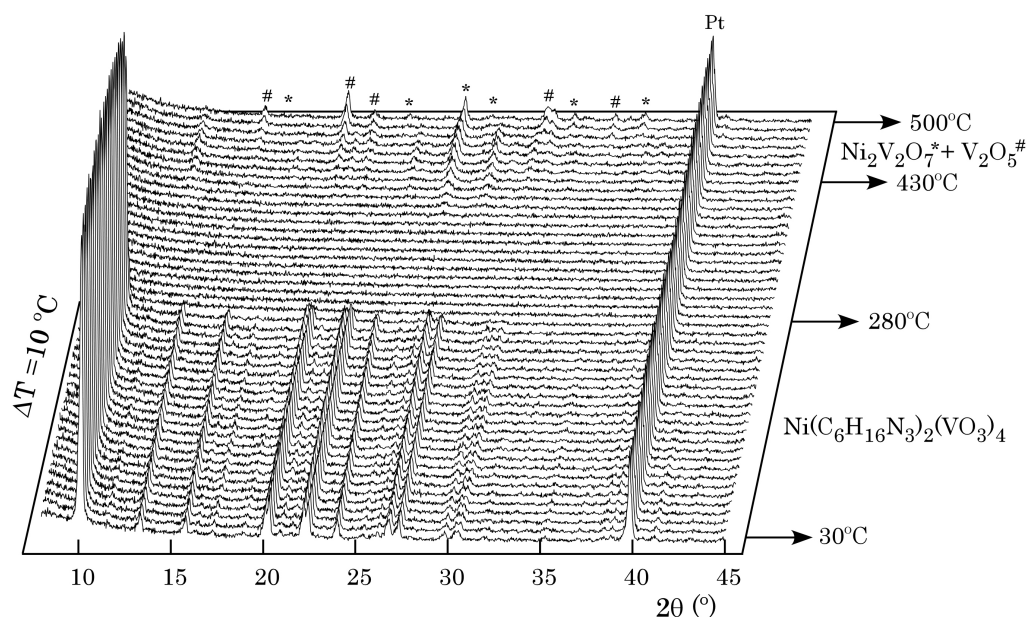


Fig. 2.14. Termodiffractograma de la fase NiVAep.

Al igual que en la termogravimetría, en el termodiffractograma de la fase CuVAep se observa que ésta es menos estable térmicamente que las fases isoestructurales de cobalto(II) y níquel(II) (Fig. 2.15). La estructura de la fase se destruye a 180 °C, temperatura a la que aproximadamente comienza la eliminación de la molécula orgánica. Entre 180 y 360 °C no se observan máximos de difracción. A 360 °C comienzan a aparecer, de nuevo, máximos de difracción que se mantienen hasta 500 °C, temperatura a la cual se ha

finalizado el tratamiento térmico. El residuo obtenido a 500 °C está compuesto por el vanadato de cobre(II) triclinico, CuV_2O_6 (G.E. P-1, $a=9.170 \text{ \AA}$, $b=3.552 \text{ \AA}$, $c=6.480 \text{ \AA}$, $\alpha=92.30^\circ$, $\beta=110.35^\circ$, $\gamma=91.78^\circ$)²² y el óxido de vanadio(V) rómbico, V_2O_5 ²³. El máximo de difracción que se observa a aproximadamente 40 ° en 2θ en todo el intervalo de medida se debe a la difracción del portamuestras de platino. La reacción de descomposición térmica para este proceso se presenta en la ecuación [2.5].

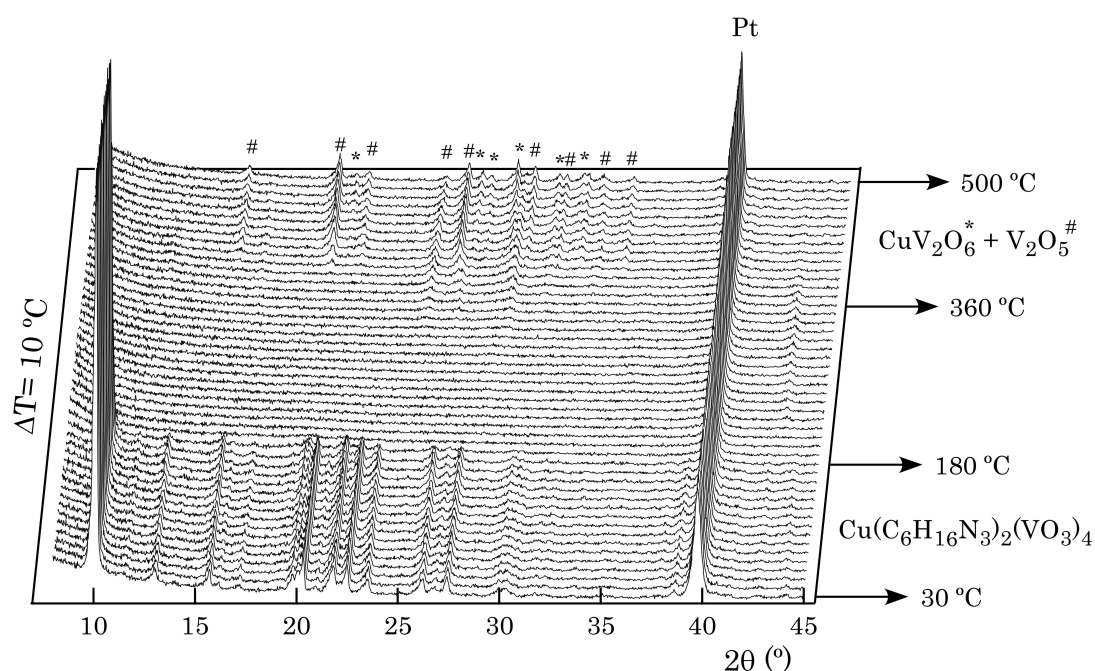
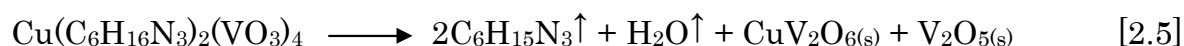


Fig. 2.15. Termodifractograma de la fase CuVAep.

La temperatura a la que se destruye el edificio cristalino en el caso de la fase de cobre(II) es notablemente menor que en los casos de las fases isoestructurales de cobalto(II) y níquel(II). Esta menor estabilidad, puede deberse a que el entorno de coordinación del catión Cu^{2+} se encuentra afectado por el efecto Jahn-Teller y, en consecuencia, la unión con los oxígenos compartidos con las cadenas de vanadato $[\text{VO}_3]_n$ (ver figura 2.10) es más débil.

²² "Powder Diffraction File- Inorganic and Organic", ICCD, Pennsylvania. Ficha nº 45-1054, 2001.

²³ "Powder Diffraction File- Inorganic and Organic", ICCD, Pennsylvania. Ficha nº 86-2248, 2001.

2.4. Espectroscopía Ultravioleta-Visible

Se han realizado los espectros de absorción ultravioleta-visible mediante reflectancia difusa de las fases CoVAep, NiVAep y CuVAep, en el intervalo de número de onda entre 4000 y 50000 cm⁻¹.

En el espectro de la fase CoVAep (Fig. 2.16) se observa una banda a 8300 cm⁻¹ junto con un hombro a 10400 cm⁻¹. La banda de transferencia de carga se produce a, aproximadamente, 25000 cm⁻¹, por lo que enmascara las posibles bandas de absorción que pueden producirse a números de onda mayores. A 17900 cm⁻¹ aparece un hombro de la banda de transferencia de carga, que puede relacionarse con una transición electrónica.

Según el diagrama de niveles de energía²⁴ de un sistema de configuración electrónica d⁷ de alto espín (Fig. 2.17), existen tres bandas permitidas de espín, asociadas a las transiciones entre el estado fundamental ⁴T_{1g}(⁴F) y los estados excitados ⁴T_{2g}(⁴F), ⁴A_{2g}(⁴F) y ⁴T_{1g}(⁴P) del catión Co(II). Sin embargo, con frecuencia la banda debida a la transición ⁴T_{1g}(⁴F) → ⁴A_{2g}(⁴F) no se observa²⁵.

La banda que aparece a 8300 cm⁻¹, ν₁, corresponde a la transición electrónica ⁴T_{1g}(⁴F) → ⁴T_{2g}(⁴F), mientras que el hombro que se observa a 10400 cm⁻¹, ν₂, se debe a la transición prohibida de espín entre el estado fundamental ⁴T_{1g}(⁴F) y el estado excitado ²E_g(²G). El hombro que se observa en la banda de transferencia de carga a 17900 cm⁻¹, ν₃, puede asignarse a la transición ⁴T_{1g}(⁴F) → ⁴T_{1g}(⁴P). La posición de estas bandas de absorción viene determinada por las siguientes ecuaciones [2.6] a [2.8].

$$\nu_1 = 5Dq - 7.5B + 0.5\sqrt{225B^2 + 100Dq^2 + 180DqB} \quad [2.6]$$

$$\nu_2 = 4C - 15Dq - 0.5B - 60B^2/10Dq + 0.5\sqrt{225B^2 + 100Dq^2 + 180DqB} \quad [2.7]$$

$$\nu_3 = \sqrt{225B^2 + 100Dq^2 + 180DqB} \quad [2.8]$$

²⁴ Tanabe, Y., Sugano, S., *J. Phys. Soc. Japan*, **1954**, 9, 753.

²⁵ Lever, A. B. P., *Inorganic Electronic Spectroscopy*, **1984**, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, Holanda.

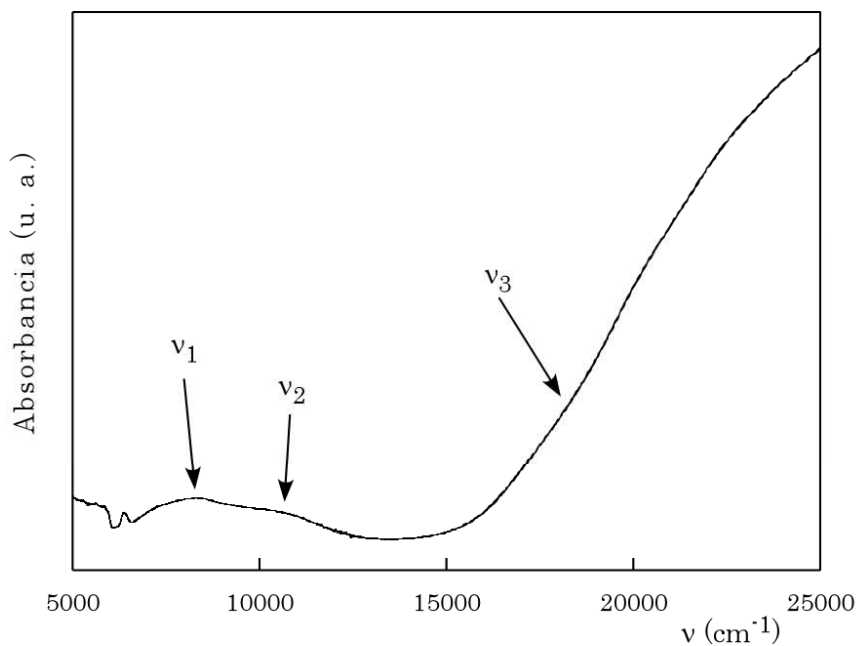


Fig. 2.16. Espectro de reflectancia difusa de la fase CoVAep.

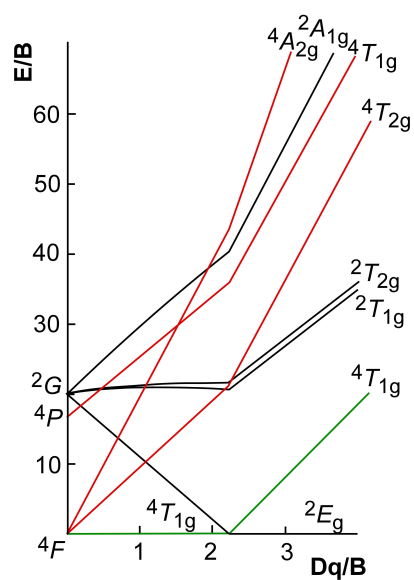


Fig. 2.17. Diagrama de Tanabe-Sugano para un ion d^7 . En color verde se muestra el estado fundamental y, en rojo, las transiciones permitidas a campo cristalino bajo.

Empleando las ecuaciones [2.6] a [2.8] y la posición de las bandas en el espectro ha sido posible calcular el valor de desdoblamiento del campo cristalino y los parámetros de Racah B y C, obteniéndose que $Dq = 935 \text{ cm}^{-1}$, $B = 710 \text{ cm}^{-1}$ y $C = 4765 \text{ cm}^{-1}$. El valor de B es un 65 % del valor para el ion libre ($B_0(\text{Co}^{2+}) = 1115 \text{ cm}^{-1}$)²⁶. Estos resultados se encuentran dentro de los normalmente observados para iones Co^{2+} en un entorno octaédrico distorsionado de alto espín^{27,28}.

El espectro de la fase NiVAep se muestra en la figura 2.18 observándose dos bandas de absorción a 11000 y 16600 cm^{-1} . La banda de transferencia de carga aparece a, aproximadamente, 28000 cm^{-1} , con lo que las bandas de absorción situadas a mayor número de onda quedan enmascaradas.

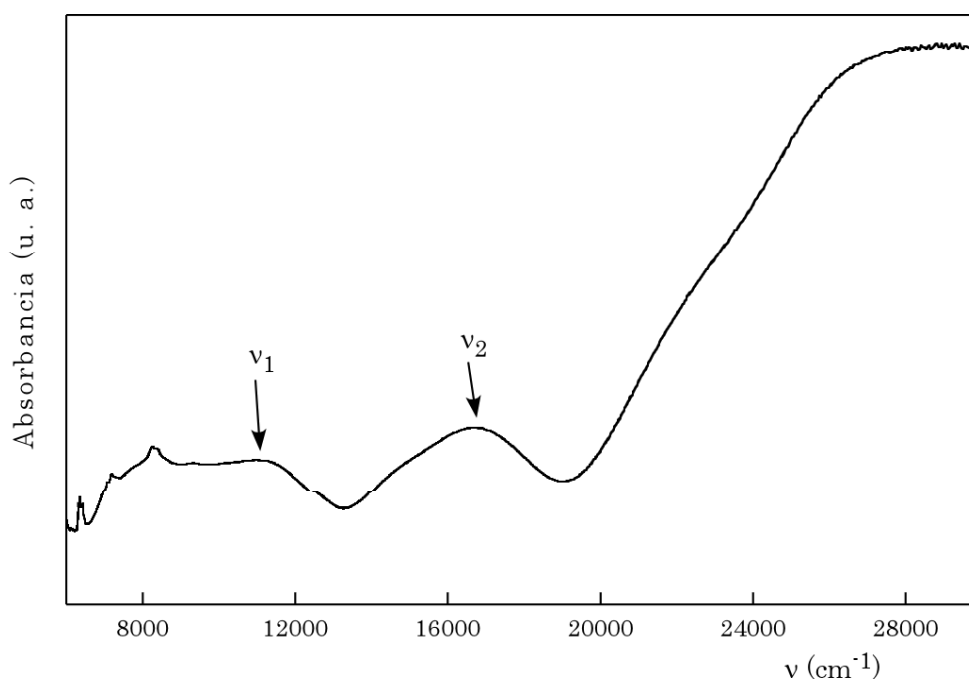


Fig. 2.18. Espectro de reflectancia difusa de la fase NiVAep.

²⁶ Griffith, J. S., *The Theory of Transition-Metal Ions*, **1964**, Cambridge University Press, Londres.

²⁷ Lever, A. B. P., *Inorganic Electronic Spectroscopy*, **1984**, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, Holanda.

²⁸ Rojo, J. M., Mesa, J. L., Pizarro, J. L., Lezama, L., Arriortua, M. I., Rojo, T., *Mat. Res. Bull.*, **1996**, 31,925.

Según el diagrama de Tanabe-Sugano²⁹ para un catión d⁸ en un entorno octaédrico (ver figura 1.15) existen tres transiciones electrónicas permitidas de espín, que se producen entre el nivel fundamental ³A_{2g}(³F) y los estados excitados ³T_{2g}(³F), ³T_{1g}(³F) y ³T_{1g}(³P) del ion Ni(II). En el espectro de la fase NiVAep, se observan las bandas debidas a las dos primeras transiciones. La banda correspondiente a la transición ³A_{2g}(³F) → ³T_{1g}(³P)²⁷ aparece entre 19000 y 27000 cm⁻¹, por lo que se encuentra enmascarada por la banda de transferencia de carga.

El valor de desdoblamiento de campo cristalino, Dq y el parámetro de Racah B, se han calculado teniendo en cuenta la posición de las bandas en el espectro, utilizando las ecuaciones [2.9] y [2.10]:

$$\nu_1 = 10Dq \quad [2.9]$$

$$\nu_2 = 7.5B + 15Dq - 0.5\sqrt{225B^2 + 100Dq^2 - 180DqB} \quad [2.10]$$

Se ha obtenido un valor para el desdoblamiento del campo cristalino Dq= 1100 cm⁻¹ y un valor para el parámetro de Racah B= 630 cm⁻¹. Este valor es aproximadamente un 60 % del ión libre (B₀(Ni²⁺)= 1030 cm⁻¹). Estos valores están dentro del intervalo habitualmente observado para el ión Ni²⁺ en coordinación octaédrica^{27,28,30}.

Por último, el espectro de la fase CuVAep, muestra dos bandas, a 9950 y a 15500 cm⁻¹, como se puede ver en la figura 2.19. La banda de transferencia de carga para este compuesto aparece a 30000 cm⁻¹.

La configuración electrónica del catión cobre(II) es d⁹, con lo que, sólo puede producirse un salto electrónico y, en consecuencia, en principio, sólo se observaría una banda en el espectro. Sin embargo, los espectros de los compuestos de cobre(II) son más complejos, debido a la distorsión a la que se encuentran sometidos los entornos de coordinación de este catión. Así, el estado fundamental ²E_g de los cationes cobre(II) hexacoordinados está muy afectado por el efecto Jahn-Teller.

²⁹ Tanabe, Y., Sugano, S., *J. Phys. Soc. Japan*, **1954**, 9, 753.

³⁰ Escobal, J., Pizarro, J. L., Mesa, J. L., Arriortua, M. I., Rojo T., *J. Solid State Chem.*, **2000**, 154, 460.

El poliedro de coordinación de cobre(II) presente en la fase CuVAep, presenta distancias menores en las posiciones ecuatoriales que en las axiales. Por ello, la disposición de los orbitales estará cercana a la de un catión Cu(II) en un entorno de coordinación octaédrico con distorsión tetragonal. Estos compuestos dan lugar a una banda de absorción en la región visible cercana a 16000 cm^{-1} , que puede ser resuelta en tres componentes. Los tres componentes de la banda, se pueden asignar a transiciones desde los orbitales d_{z^2} , d_{xz} - d_{yz} y d_{xy} al nivel semiocupado $d_{x^2-y^2}$. Por lo tanto, no es posible determinar valores de repulsión interelectrónica, ya que las transiciones d-d se producen entre componentes del mismo término iónico³¹.

La banda que en el espectro de la fase CuVAep aparece a 9950 cm^{-1} puede asignarse a la transición desde el orbital d_{z^2} al $d_{x^2-y^2}$, mientras que la banda que se observa a 15500 cm^{-1} puede estar debida a las transiciones desde los orbitales degenerados d_{xz} y d_{yz} al $d_{x^2-y^2}$.

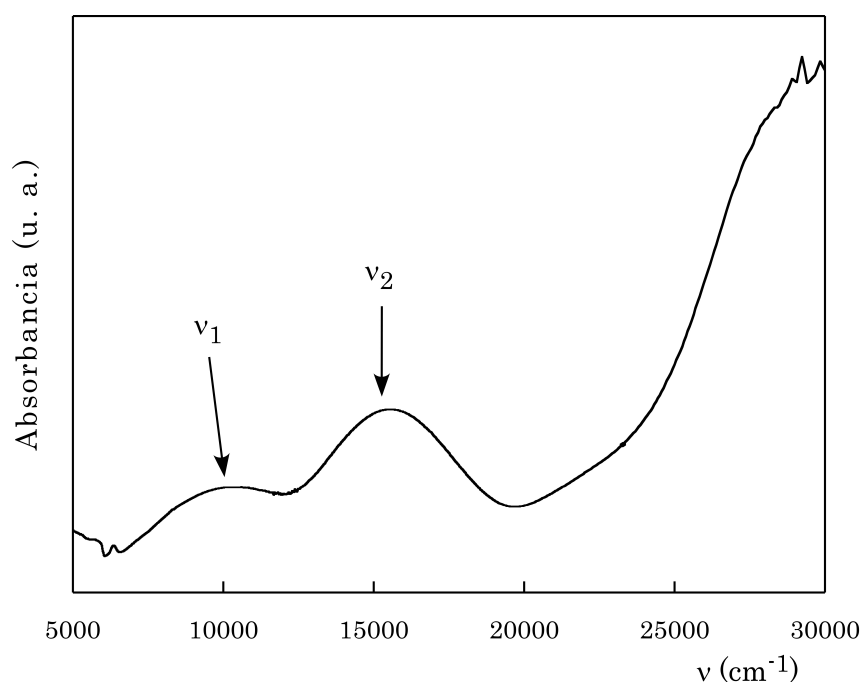


Fig. 2.19. Espectro de reflectancia difusa de la fase CuVAep.

³¹ Lever, A. B. P., *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 1984, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, Holanda.

2.5. Propiedades Magnéticas

La caracterización magnética de las fases CoVAep, NiVAep y CuVAep se ha llevado a cabo mediante medidas de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura. Éstas se han realizado sobre muestra policristalina, proveniente de cristales molidos, empleando un campo de 1000 Gauss, y en un intervalo de temperatura de 2 a 300 K. Todas las medidas se han llevado a cabo enfriando el sistema en ausencia de campo magnético (ZFC) y en presencia de campo (FC). Debido a la baja señal de las muestras se ha restado la contribución de la capsula en la que se introducen para realizar la medida. Por este motivo, a altas temperaturas se observan irregularidades en las curvas del producto $\chi_m T$.

2.5.1. Estudio Magnético de la Fase CoVAep

En la figura 2.20 se observa la evolución térmica de la susceptibilidad magnética molar y del producto $\chi_m T$ para la fase CoVAep. La susceptibilidad magnética aumenta al disminuir la temperatura en todo el intervalo de medida.

La inversa de la susceptibilidad magnética molar, $1/\chi_m$ se puede ajustar a una ley de Curie-Weiss desde 30 hasta 300 K (Fig. 2.21). La constante de Curie tiene un valor de $3.10 \text{ cm}^3\text{K/mol}$ y la temperatura de Weiss es de -14.0 K . El producto $\chi_m T$ disminuye con la temperatura en todo el intervalo de medida, desde $2.90 \text{ cm}^3\text{K/mol}$ a 300 K hasta $1.80 \text{ cm}^3\text{K/mol}$ a 2 K. El valor de μ_{eff} para este compuesto es de $4.84 \mu_B$. Este valor es superior al esperado para un ión cobalto(II), $S=3/2$ ($\mu_{\text{eff}}=3.87$).

Analizando las características estructurales de la fase, se puede observar que la menor distancia a la que se encuentran dos centros metálicos en la estructura es de $8.861(1) \text{ \AA}$. Esta distancia es demasiado larga como para que se produzca un canje magnético directo entre los iones Co^{2+} . Por otro lado, los centros metálicos no comparten ninguno de sus ligandos por lo que no existen vías de supercanje. La vía más directa que comunica dos átomos de cobalto(II) transcurre a través de tres grupos vanadato, por lo que la interacción magnética será mínima. Por lo tanto, la disminución que se observa en el

producto $\chi_m T$ con la temperatura se debe al acoplamiento espín-órbita³², hecho que está en buen acuerdo con un valor de μ_{eff} mayor que el del ión libre.

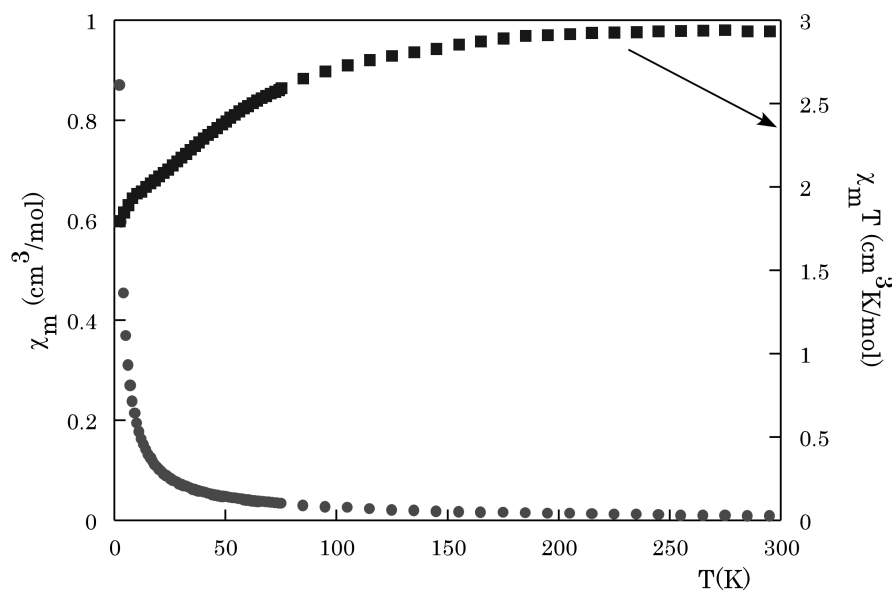


Fig. 2.20. Evolución térmica de χ_m y $\chi_m T$ para la fase CoVAep a 1000 Gauss.

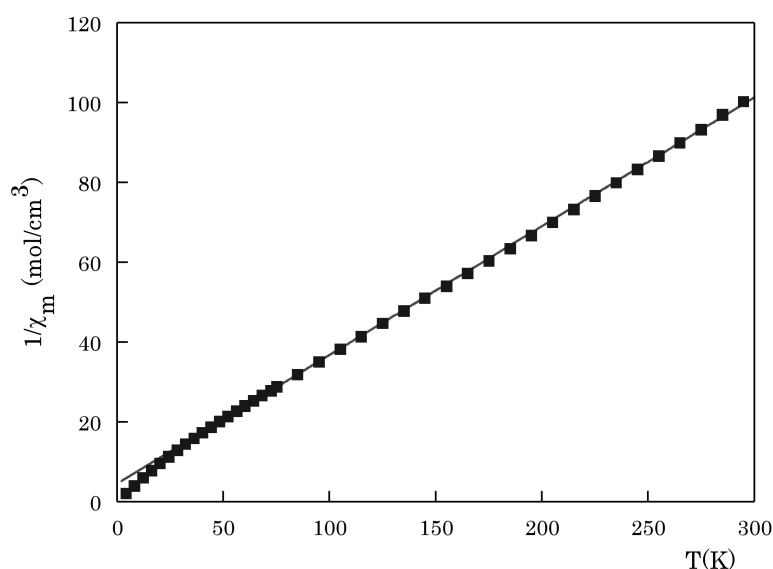


Fig. 2.21. Evolución térmica de $1/\chi_m$ de la fase CoVAep y ajuste de la recta correspondiente a la ley de Curie-Weiss.

³² Carlin, R. L., *Magnetochemistry*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1986.

2.5.2. Estudio Magnético de la Fase NiVAep

En la figura 2.22 se representa la variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura. Se observa que la susceptibilidad magnética aumenta al disminuir la temperatura en todo el intervalo de medida. El producto $\chi_m T$ presenta diferentes anomalías a alta temperatura, que se deben, como se ha comentado anteriormente, a la sustracción de la contribución de la capsula. También, aparece un máximo a 13.0 K, que puede deberse a la existencia de una impureza ferromagnética. Como se ha comentado anteriormente, mediante difracción de rayos X en muestra policristalina no se ha observado la existencia de ningún máximo adicional a los propios de la fase en estudio. Sin embargo, en los análisis químicos realizados mediante ICP-AES se han observado unos porcentajes de níquel y vanadio mayores de lo esperado. Por lo tanto, es probable que la impureza sea un vanadato o un óxido de níquel(II) ferromagnético.

Teniendo en cuenta que los iones Ni^{2+} se encuentran aislados en la estructura, se ha ajustado la curva de χ_m a un modelo de iones $S=1$ con desdoblamiento del nivel fundamental, en presencia del campo magnético (ZFS), utilizando la ecuación [2.11]³³.

$$\chi = \frac{2Ng^2\beta^2}{3kT} \left[\frac{2/x - 2\exp(-x)/x + \exp(-x)}{1 + 2\exp(-x)} \right]; \quad [2.11]$$

donde $x = D/kT$, N es el número de Avogadro, β el magnetón de Bohr y k la constante de Boltzmann. Tras el afinamiento, se ha obtenido un valor de $g = 2.26$ y un valor de $D/k = 10.25$. El valor de $D/hc = 7.12 \text{ cm}^{-1}$, por lo que se encuentra dentro del intervalo observado para compuestos de níquel(II) con entornos octaédricos ligeramente distorsionados³⁴.

La evolución térmica de $1/\chi_m$ cumple una ley de Curie-Weiss desde 12 K hasta temperatura ambiente (Fig. 2.23). La constante de Curie para este compuesto es de $0.99 \text{ cm}^3\text{K/mol}$ y la temperatura de Weiss de 3.2 K.

³³ Carlin, R. L., *Magnetochemistry*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1986.

³⁴ (a) Titiš, J., Boča, R., Dlháň, L., Ďurčeková, T., Fuese, H., Ivaníková, R., Mrázová, V., Papánková, B., Svoboda, I., *Polyhedron*, 2007, 26, 1523; (b) Ivaníková, R., Boča, R., Dlháň, L., Fuese, H., Mašlejová, A., Mrázová, V., Svoboda, I., Titiš, J., *Polyhedron*, 2006, 25, 3261.

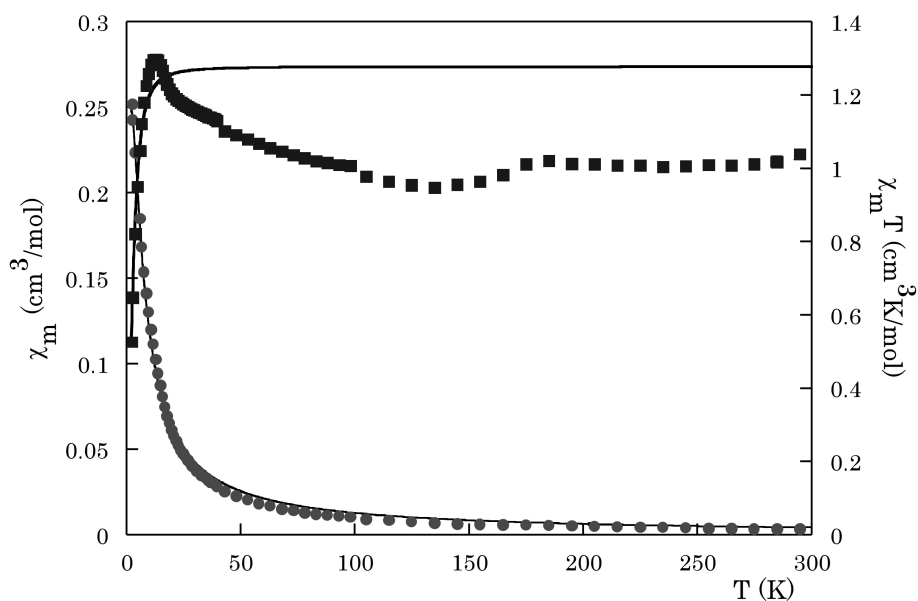


Fig. 2.22. Evolución térmica de χ_m y $\chi_m T$ para el compuesto NiVAep a 1000 Gauss.

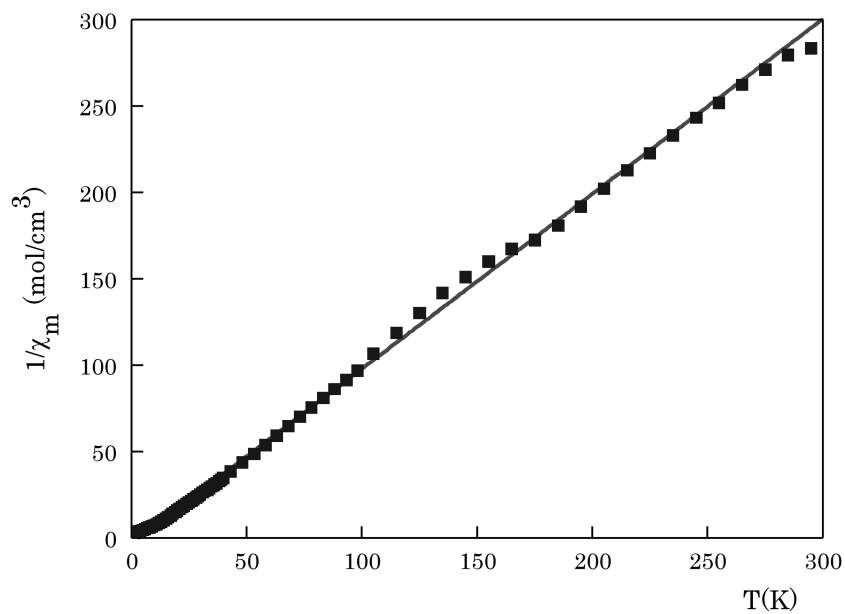


Fig. 2.23. Evolución térmica de $1/\chi_m$ de la fase NiVAep y ajuste de la recta correspondiente a la ley de Curie-Weiss.

2.5.3. Estudio Magnético de la Fase CuVAep

Como se puede observar en la figura 2.24, la susceptibilidad magnética de la fase CuVAep aumenta al disminuir la temperatura en todo el intervalo de medida. El producto $\chi_m T$ se mantiene alrededor de 0.44 cm³K/mol desde 2 K hasta temperatura ambiente, aunque se observan diferentes irregularidades en la curva debido a que se ha restado la contribución de la capsula de medida. El pico que se observa a 14 K puede deberse a la existencia de una impureza ferromagnética que no ha sido posible detectar por difracción de rayos X. Considerando los resultados de los análisis químicos realizados por ICP-AES es probable que se trate de un óxido de cobre(II).

La evolución térmica de la susceptibilidad magnética se ha ajustado satisfactoriamente a un centro aislado de Cu²⁺ (línea continua figura 2.24), teniendo en cuenta las características estructurales de la fase. Para ello, se ha utilizado la siguiente ecuación para un compuesto paramagnético³⁵:

$$\chi_m = \frac{Ng^2\beta^2 S(S+1)}{3kT}; \quad [2.12]$$

obteniéndose un valor para g de 2.16.

La inversa de la susceptibilidad magnética cumple una ley de Curie-Weiss desde temperatura ambiente hasta 2 K (figura 2.25). Se han calculado los valores para la constante de Curie y la temperatura de Weiss. Se ha obtenido que $C_m = 0.44$ cm³K/mol y $\theta = -0.7$ K.

El valor ligeramente negativo de la temperatura de Weiss es asociable a interacciones dipolares de naturaleza antiferromagnética.

³⁵ Carlin, R. L., *Magnetochemistry*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1986.

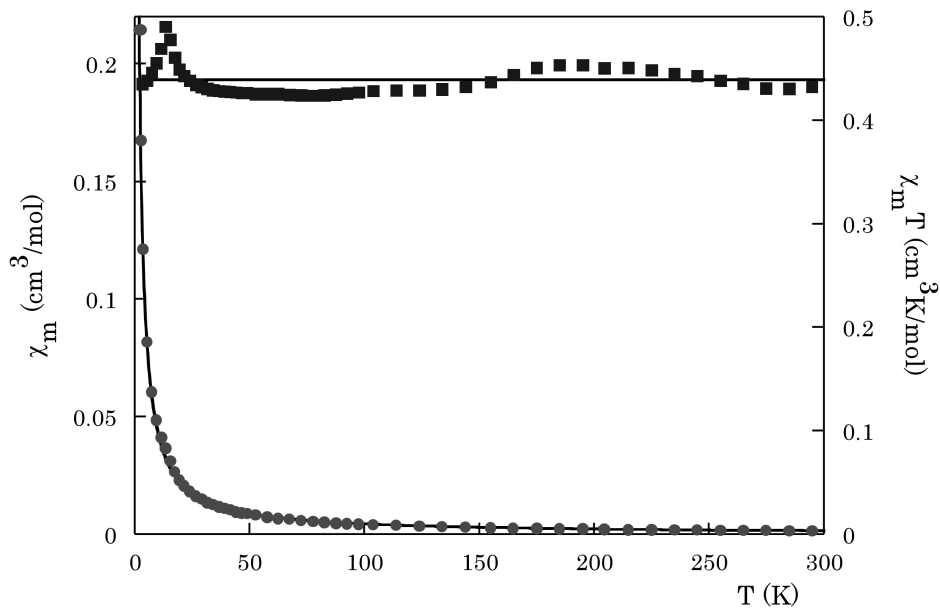


Fig. 2.24. Evolución térmica de χ_m y $\chi_m T$ para el compuesto CuVAep a 1000 Gauss junto con el ajuste realizado para un ión Cu²⁺ aislado, línea continua.

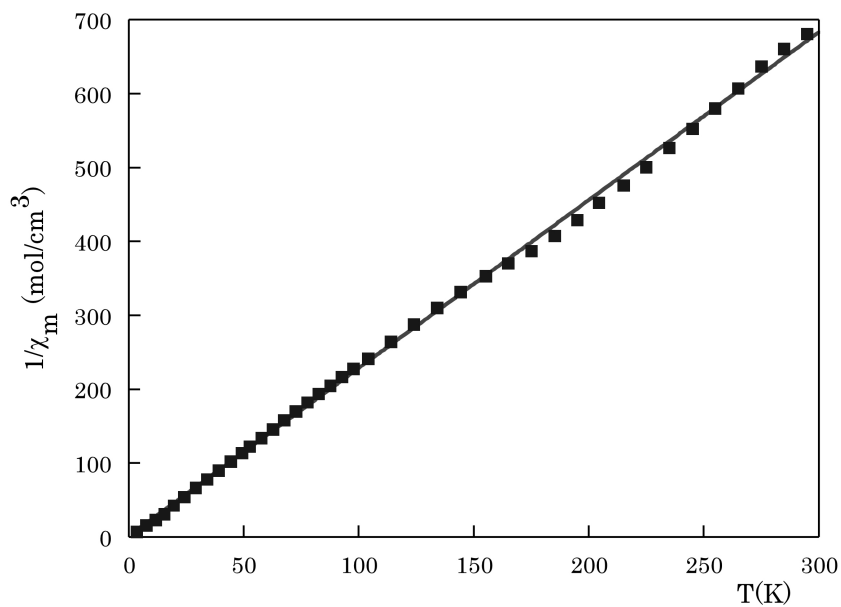


Fig. 2.25. Evolución térmica de $1/\chi_m$ de la fase CuVAep y ajuste de la recta correspondiente a la ley de Curie-Weiss.

CAPÍTULO 3

VANADATOS DE NÍQUEL (II)

CON PIRAZINA

3. VANADATOS DE NÍQUEL(II) CON PIRAZINA

3.1. Síntesis y Caracterización

3.1.1. Síntesis Hidrotermal

La síntesis de los vanadatos de níquel(II) con pirazina ($C_4H_4N_2$, pz), de composición $Ni_2(pz)(V_4O_{12})(H_2O)_2$ y $Ni_3(pz)_3(V_8O_{23})$, denominados con los acrónimos NiPzV2 y NiPzV4, respectivamente, se ha llevado a cabo en condiciones hidrotermales suaves, utilizando recipientes herméticos de teflón, a una temperatura de 170°C y presión autógena.

Para la obtención de las fases, se ha partido de los reactivos $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $NaVO_3$ y pirazina, en una proporción equimolar. Se han pesado 100.00 mg del compuesto $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.34 mmol), 41.93 mg del compuesto $NaVO_3$ (0.34 mmol) y 27.23 mg de la molécula pirazina (0.34 mmol), para disolverlos, posteriormente, en 30 ml de agua destilada. El pH resultante de la mezcla es de aproximadamente 5.5. Para modificarlo se han utilizado disoluciones de concentración 1M de HCl y de NaOH, llevándose a cabo un barrido desde 2 hasta 9.

Los recipientes de teflón, herméticamente cerrados e introducidos en sus carcasas de acero, se han mantenido en una estufa a 170 °C durante 5 días, consiguiéndose en su interior una presión autógena de entre 10 y 20 bares, establecida por el equilibrio líquido-vapor. Transcurrido el tiempo de reacción, los sistemas teflón-carcasa se han extraído de la estufa y se han dejado enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente.

El producto obtenido en cada uno de los recintos de reacción se ha lavado con abundante agua y acetona y se ha dejado secar al aire. Tras una observación a simple vista, cabe destacar que, entre pH 3 y 6 se obtienen cristales de color verde intenso, junto con una suspensión amarilla que se retira fácilmente por decantación. Una observación detallada de las preparaciones bajo una lupa binocular indica que en este intervalo de pH se ha obtenido una mezcla de fases de dos componentes, que se diferencian en el hábito y en la tonalidad de los monocristales, como se puede observar en la figura 3.1. Este hecho se ha corroborado mediante difracción de rayos X en muestra policristalina.

Una vez confirmada la existencia de dos fases en el producto, se ha procedido a la optimización de las variables de la síntesis con el fin de obtener las fases puras. Las variables que se han modificado en este proceso de optimización de la síntesis han sido la relación estequiométrica de los reactivos, la concentración global de la mezcla de reactivos, el pH, el tiempo y la temperatura de reacción y los reactivos de partida.

Después de este proceso se ha podido aislar la fase NiPzV2, aumentando la concentración global de los reactivos, manteniendo su relación molar, y a un valor de pH de 6. Para la síntesis de esta fase se ha pesado 150 mg (0.5 mmol) de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 62.86 mg (0.5 mmol) de NaVO_3 y 41.32 mg (0.5 mmol) de la molécula pirazina y se han disuelto en 30 ml de agua destilada. El pH de la mezcla ha resultado ser de 5.5, por lo que se ha aumentado hasta aproximadamente 6, añadiendo unas gotas de disolución 1M de NaOH. Los recipientes de teflón introducidos en sus carcasas de acero, se han mantenido a 170 °C durante 5 días. Tras este tiempo, los sistemas de reacción se han dejado enfriar, lentamente, hasta temperatura ambiente.

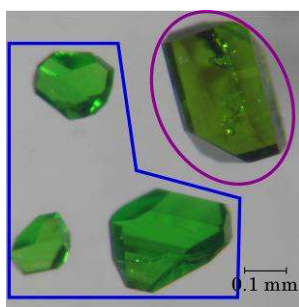


Fig. 3.1. Fotografía de una preparación de cristales con mezcla de las fases NiPzV2, redondeada en color morado, y NiPzV4, recuadrada en color azul, tomada en una lupa binocular.

En estas condiciones de reacción se obtienen monocristales de la fase NiPzV2 junto con una suspensión amarilla que se elimina por decantación, tras lavar con abundante agua y acetona. Al observar la preparación con una lupa binocular se observa que, en esta preparación, no aparece, en principio, ningún individuo de la fase NiPzV4, hecho que se ha confirmado por difracción de rayos X en muestra policristalina. En la figura 3.2 se presenta una preparación de monocristales sintetizados en estas condiciones.

Para la obtención de la fase NiPzV4 de forma químicamente pura han sido necesarios procesos de separación físicos, ya que la modificación de las variables de la síntesis no ha permitido el aislamiento de esta fase con respecto de la fase NiPzV2. Se ha aprovechado la diferencia de densidad que presentan las dos fases para su separación ($\rho(\text{NiPzV2})= 2.70 (1)$ y $\rho(\text{NiPzV4})= 2.41(1)$ g/cm³, ver apartado 3.1.4).

Para ello, se ha utilizado una disolución de densidad intermedia, en la que los cristales de la fase pesada (NiPzV2) se han hundido mientras que los de la fase ligera (NiPzV4) se han quedado en la superficie, pudiendo ser retirados fácilmente. Tras este procedimiento se ha realizado una observación de las preparaciones en una lupa binocular para eliminar posibles cristales residuales de la fase NiPzV2. Después de la eliminación mecánica de estos, se ha confirmado la pureza de las muestras mediante difracción de rayos X en muestra policristalina.

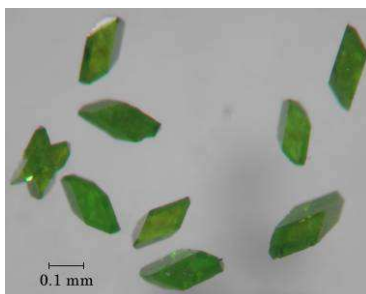


Fig. 3.2. *Fotografía de los cristales de la fase NiPzV2, sintetizados tras la optimización de las variables de la síntesis, tomada en una lupa binocular.*

3.1.2. Difracción de Rayos X en Muestra Policristalina

Todos los productos obtenidos en la síntesis se han caracterizado mediante difracción de rayos X en muestra policristalina, utilizando un difractómetro PHILIPS PW 1710. Estos difractogramas se han empleado para una identificación rápida de las fases obtenidas y para determinar su pureza.

Una vez realizada la purificación de las fases, mediante la optimización de las variables de la síntesis, en el caso de la fase NiPzV2, y mediante separación física de monocristales, para la fase NiPzV4, se han pulverizado los cristales en un mortero de ágata, con el fin de realizar sendos diagramas de difracción en muestra policristalina. El análisis de perfil completo de los difractogramas sin modelo estructural se ha llevado a cabo con el programa FULLPROF¹. Ha sido necesario partir de los parámetros de celda obtenidos de datos de difracción de rayos X en monocristal, ya que la indexación de los difractogramas a partir de los diagramas de policristal no ha proporcionado resultados satisfactorios. En la figura 3.3 se muestran los resultados de ambos afinamientos.

Los parámetros de celda obtenidos tras el ajuste de los diagramas de difracción en muestra policristalina para las fases NiPzV2 y NiPzV4 se recogen en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Parámetros de la celda unidad afinados para las fases NiPzV2 y NiPzV4.

	<i>NiPzV2</i>	<i>NiPzV4</i>
G. E.	P-1	P-1
a(Å)	7.370(1)	8.504(1)
b(Å)	7.446(1)	9.061(1)
c(Å)	7.662(1)	12.509(1)
α(°)	66.03(1)	71.039(3)
β(°)	76.60(1)	83.499(3)
γ(°)	86.79(1)	61.193(3)
V(Å³)	376.43(6)	797.7(1)

¹ Rodríguez-Carvajal, J., FullProf Program: Rietveld Pattern Matching Analysis of Powder Pattern, 1994.

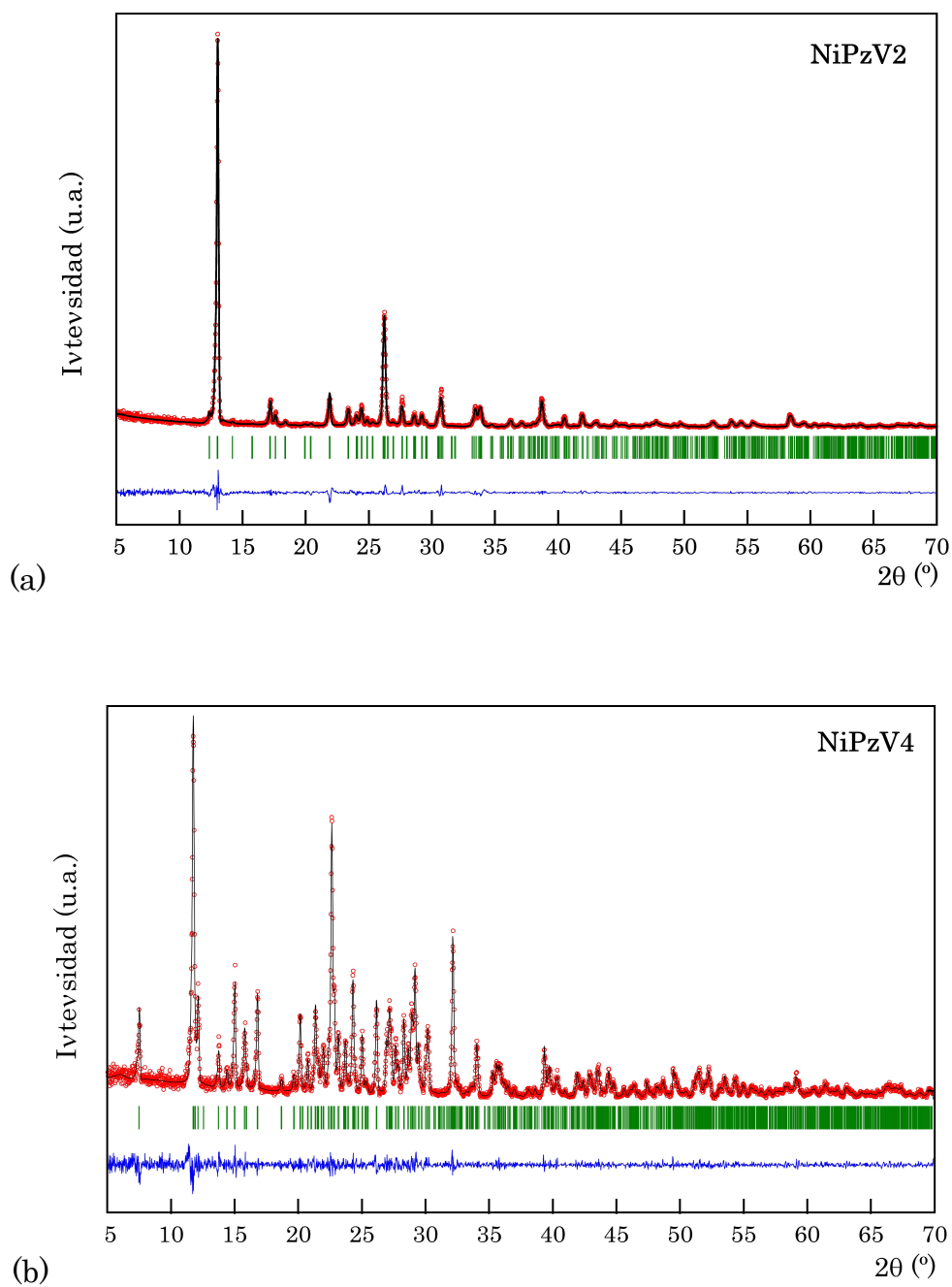


Fig. 3.3. Diagramas de difracción afinados para las fases (a) NiPzV2 y (b) NiPzV4. Diagrama observado (puntos), diagrama calculado (línea continua) y diagrama diferencia (parte inferior).

3.1.3. Espectroscopia Infrarroja

Los espectros infrarrojo de las fases NiPzV2 y NiPzV4 se han registrado en un espectrofotómetro IR con transformada de Fourier entre 400 y 4000 cm^{-1} (Fig. 3.5).

Las bandas debidas a las vibraciones de los enlaces correspondientes a la molécula de pirazina aparecen en ambos espectros en los intervalos de número de onda de 3150 a 2850 cm^{-1} y de 1630 a 970 cm^{-1} . En la región del espectro comprendida entre 1000 y 470 cm^{-1} se encuentran las bandas de absorción debidas a los diferentes enlaces V-O. En esta región, podemos observar diferencias entre ambos espectros, lo que sugiere que la subestructura de los poliedros de coordinación de vanadio(V) presente en las fases es diferente. Por último, en el espectro de la fase NiPzV2, se observan bandas a 3360 y 1460 cm^{-1} , debidas a los enlaces O-H de las moléculas de agua.

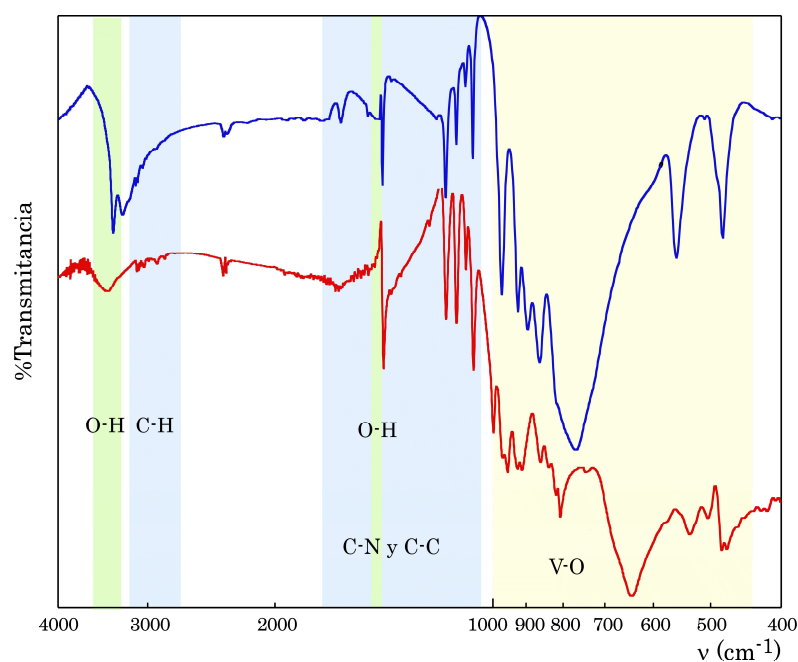


Fig. 3.5. Espectros infrarrojo de las fases NiPzV2, en azul, y NiPzV4, en rojo.

Las bandas de absorción debidas a los enlaces de la molécula de pirazina aparecen en dos regiones diferentes del espectro. En la primera, en el intervalo $3150-2850\text{ cm}^{-1}$, se observa un conjunto de bandas débiles que están producidas por los enlaces C-H presentes en la molécula. En la segunda región, $1630-970\text{ cm}^{-1}$, aparecen una serie de bandas, en su mayoría, más intensas y bastante estrechas. Estas bandas se producen por la vibración de los enlaces C-N y C-C del anillo aromático de pirazina.

Los oxoaniones vanadato presentan distancias de enlace V-O diferentes dependiendo de si el oxígeno es terminal, está unido a un centro metálico o, por el contrario, se encuentra unido a otro átomo de vanadio. Esto origina que en el espectro infrarrojo aparezcan en la zona comprendida entre 1000 y 470 cm^{-1} un gran número de bandas de difícil asignación. La banda debida a los enlaces V-O terminal aparece a números de onda de 925 y 1000 cm^{-1} para las fases NiPzV2 y NiPzV4, respectivamente. A números de onda más bajos, aparecen las vibraciones de tensión antisimétrica debidas a los enlaces V-O-V. Para el compuesto NiPzV2 estas bandas aparecen a 895 y 860 cm^{-1} . En el espectro de la fase NiPzV4 entre 970 y 912 cm^{-1} aparecen una serie de bandas que se pueden asignar a estos enlaces puente entre dos grupos vanadato. Las vibraciones de tensión simétrica aparecen a 556 cm^{-1} para la fase NiPzV2 y a 641 cm^{-1} para la fase NiPzV4.

Las vibraciones de tensión antisimétrica de los enlaces V-O-Ni, que son los enlaces de los átomos de vanadio con átomos de oxígeno que, a su vez, están enlazados a un átomo de níquel(II) aparecen en el espectro del compuesto NiPzV2 a 820 cm^{-1} y a 770 cm^{-1} , mientras que en el espectro de la fase NiPzV4 aparecen cuatro bandas debidas a este tipo de enlaces entre 860 y 805 cm^{-1} . Las vibraciones de tensión simétrica de este tipo de enlaces aparecen a 480 cm^{-1} para el NiPzV2 y para el NiPzV4 se observan un grupo de cuatro bandas entre 534 y 474 cm^{-1} .

La asignación de las bandas, ocasionadas por los diferentes modos de vibración de los enlaces presentes en la estructura de las fases, se muestra en la tabla 3.2.

Tabla 3.2. Bandas observadas en cm^{-1} en los espectros infrarrojo de las fases NiPzV2 y NiPzV4, junto con sus asignaciones (f=fuerte, m=media, d=débil; ν = vibración de tensión, δ = vibración de flexión).

	<i>NiPzV2</i>		<i>NiPzV4</i>	
	Posición	Asignación	Posición	Asignación
Pirazina	3140(h), 3120(d)	$\nu(\text{C-H})$	3115(d), 3095(d), 3045(d),2920(d), 2850(d)	$\nu(\text{C-H})$
	1630(d), 1435(d), 1165(d), 1120(d), 1090(d) 1060(d), 970(f)	$\nu(\text{C-C})$ y $\nu(\text{C-N})$	1418(m), 1160(m), 1120(m), 1090(d), 1065(m)	$\nu(\text{C-C})$ y $\nu(\text{C-N})$
Grupo Vanadato	925(f)	$\nu_s(\text{V=O})$	998(f)	$\nu_s(\text{V=O})$
	895(f), 860(f)	$\nu_{as}(\text{V-O-V})$	970(f),955(f), 926(f),912(f)	$\nu_{as}(\text{V-O-V})$
	820(f), 770(f)	$\nu_{as}(\text{V-O-Ni})$	860(f), 838(f), 818(f),805(f)	$\nu_{as}(\text{V-O-Ni})$
	556(m)	$\nu_s(\text{V-O-V})$	641(f)	$\nu_s(\text{V-O-V})$
	480(m)	$\nu_s(\text{V-O-Ni})$	534(f), 505(f), 482(f), 474(f)	$\nu_s(\text{V-O-Ni})$
Molécula de Agua	3360(m)	$\nu(\text{H-O-H})$		
	1460(d)	$\delta(\text{H-O-H})$		

3.1.4. Análisis Químico y Medida de Densidad

Para determinar el contenido químico de las fases NiPzV2 y NiPzV4 se han llevado a cabo espectros de Absorción Atómica (AAS) y de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-AES) y Análisis Elemental NCH. Mediante las espectroscopias se ha obtenido el contenido en níquel y vanadio y el análisis elemental ha permitido calcular los porcentajes de nitrógeno, carbono e hidrógeno presentes en las fases. Los resultados obtenidos para ambos compuestos se muestran en la tabla 3.3.

La densidad de ambas fases se ha determinado por el método de flotación². En ambos casos, se ha preparado una mezcla de diiodometano (CH₂I₂, ρ= 3.222 g/cm³) y diclorometano (CH₂Cl₂, ρ= 1.325 g/cm³). Se ha seleccionado un monocristal de cada una de las fases de tamaño suficiente para poder ser observado en el seno de la mezcla de líquidos. La densidad experimental de la fase NiPzV2 ha sido de 2.70(1) g/cm³ y la de la fase NiPzV4 2.41(1) g/cm³.

Los resultados de los análisis químicos, junto con las medidas de densidad de los cristales, han permitido proponer las fórmulas Ni₂(pz)(V₄O₁₂)(H₂O)₂ (NiPzV2) y Ni₃(pz)₃(V₈O₂₃) (NiPzV4).

Tabla 3.3. Datos obtenidos mediante AAS, ICP-AES y Análisis Elemental para las fases NiPzV2 y NiPzV4.

		AAS		ICP-AES		Análisis Elemental		
		Ni	V	Ni	V	N	C	H
<i>NiPzV2</i>	<i>exp.</i>	18.2(1)	31.8(1)	-	-	4.2(1)	7.5(1)	1.1(1)
	<i>calc.</i>	18.6	32.4	-	-	4.4	7.6	1.3
<i>NiPzV4</i>	<i>exp.</i>	-	-	14.3(2)	33.9(1)	6.8(1)	11.8(1)	0.9(1)
	<i>calc.</i>	-	-	14.8	34.2	7.0	12.1	1.0

² Román, P., Gutiérrez-Zorrilla, J. M., *J. Chem. Educ.*, **1985**, 62, 167.

3.2. Estudio Estructural

3.2.1. Toma de Datos, Resolución y Afinamiento de las Estructuras

Las preparaciones de cristales obtenidas en las diferentes síntesis se han observado bajo luz polarizada en una lupa binocular y se han seleccionado monocristales de tamaño y calidad adecuada para hacer sendas tomas de datos de difracción de rayos X en monocristal.

Los cristales seleccionados se han fijado al extremo de una fibra de vidrio para poder ser colocados en la cabeza goniométrica del difractómetro. En la figura 3.6 se muestran los cristales utilizados en las tomas de datos de difracción de las fase NiPzV2 y NiPzV4.

La toma de datos de las intensidades difractadas se ha llevado a cabo a temperatura ambiente en un difractómetro automático Oxford Diffraction Xcalibur2 dotado de un tubo de rayos X con un anticátodo de molibdeno ($\text{Mo-K}\alpha = 0.71073 \text{ \AA}$) y un detector de area CCD Shapphire2.

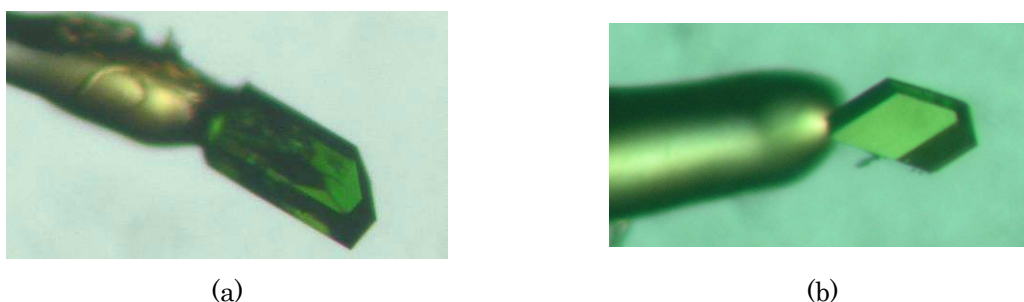


Fig. 3.6. Cristales seleccionados para la toma de datos de difracción (a) fase NiPzV2 (0.26 mm x 0.10 mm x 0.04 mm) y (b) fase NiPzV4 (0.12 mm x 0.06 mm x 0.04 mm).

Se ha realizado una primera toma de intensidades mediante un programa estándar de cinco minutos de duración, con el fin de determinar la calidad de los cristales y los posibles parámetros de celda unidad, a partir de un número reducido de imágenes. Posteriormente, se ha realizado la toma de datos completa de cada uno de los cristales midiendo máximos de difracción de toda la esfera de Ewald. Una vez finalizados los procesos de toma de datos, se ha procedido a la reducción de los mismos, aplicando las correcciones de Lorentz y polarización³, así como las correcciones de absorción, en función de la forma y tamaño de cada cristal.

La resolución de la estructura cristalina de ambas fases se ha llevado a cabo mediante métodos directos, empleando el programa SHELXS97⁴. Esto ha permitido localizar los átomos de níquel y vanadio y alguno de los átomos de oxígeno, carbono y nitrógeno presentes en cada una de las estructuras.

A continuación, se ha procedido al afinamiento estructural, empleando el programa SHELXL97⁵, que utiliza el método de mínimos cuadrados de matriz completa. De este modo, se han localizado las posiciones del resto de los átomos ligeros, oxígeno, nitrógeno y carbono en los mapas de densidad electrónica residual. Los átomos de hidrógeno de la molécula orgánica pirazina se han posicionado geoméricamente. Por el contrario, los átomos de hidrógeno pertenecientes a la molécula de agua de cristalización de la fase NiPzV2 se han localizado en el mapa de densidades electrónicas residuales, siendo necesario introducir restricciones blandas para las distancias de enlace O-H.

Todos los átomos han sido afinados utilizando factores de temperatura anisotrópicos, excepto los átomos de hidrógeno. En la tabla 3.4 se muestran los detalles de los parámetros cristalográficos, de las tomas de datos y de los afinamientos de ambas fases. En el Anexo A se recogen las posiciones atómicas finales obtenidas tras los afinamientos (tablas A.3.1 y A.3.5).

³ Yingua, W., *J. Appl. Crystallogr.*, **1987**, 20, 258.

⁴ Sheldrick, G. M., *SHELXS97: Program for the Solution of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.

⁵ Sheldrick, G. M., *SHELXL97: Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.

Tabla 3.4. Parámetros cristalográficos, condiciones de la toma de de intensidades y del afinamiento de las fases NiPzV2 y NiPzV4.

	NiPzV2	NiPzV4
Fórmula de la unidad asimétrica	Ni(C ₂ H ₂ N)(V ₂ O ₆)(H ₂ O)	Ni _{1.5} (C ₄ H ₄ N ₂) _{1.5} (V ₄ O _{11.5})
Masa Molecular, g mol ⁻¹	314.65	595.96
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico
Grupo Espacial (nº)	P-1 (2)	P-1 (2)
a, Å	7.437(3)	8.556(2)
b, Å	7.571(3)	9.117(2)
c, Å	7.756(4)	12.619(3)
α, °	65.64(4)	71.05(2)
β, °	76.09(4)	83.48(2)
γ, °	86.25(3)	61.32(3)
V, Å ³	385.9(3)	815.7(3)
Z	2	2
ρ _{obs.} , ρ _{calc.} , gr cm ⁻³	2.70(1), 2.708	2.41(1), 2.426
F(000)	306	578
Toma de datos		
Temperatura, K		293(2)
Difractómetro		Oxford Diffraction Xcalibur2
Radiación, λ(Mo Kα), Å		0.71073
μ, mm ⁻¹	4.790	3.962
Dimensión del cristal, mm	0.26x0.10x0.04	0.12x0.06x0.04
Intervalo de θ, °	4.17-26.01	2.87-26.37
Intervalo h, k, l	-7≤h≤9, ±9, ±9	-10≤h≤8, -11≤k≤10, ±15
Nº de reflexiones medidas	2775	6134
Nº de reflexiones únicas	1491	3269
R(int)	0.0901	0.0376
Afinamiento Estructural		
Datos/Restricc./Parámetros	1491/2/125	3269/0/238
Fact. de acuerdo [I>2σ(I)]	R1= 0.0506, wR2= 0.1249	R1= 0.0272, wR2= 0.0409
Fact. de acuerdo [Todos]	R1= 0.0535, wR2= 0.1277	R1= 0.0460, wR2= 0.0439
w= 1/[σ ² F _o ² +(xp) ² +yp], p=[máx. F _o ² +2 F _c ²]/3	x= 0.0912, y= 0	x= 0.0045, y= 0
Máx. y min. pico de densidad residual, e.Å ⁻³	0.876, -0.878	0.411, -0.359
G. O. F	1.015	0.901

$$R1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|} \quad ; wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(|F_o| - |F_c|)^2}{\sum w|F_o|^2}}$$

3.2.2. Descripción de las estructuras.

ESTRUCTURA DE LA FASE NiPzV2

La fase NiPzV2 presenta una estructura tridimensional, formada por capas (0 0 1) que se unen entre sí a través de moléculas de pirazina. En estas capas, cada octaedro de níquel(II) se encuentra compartiendo una de sus aristas con otro octaedro, formando unidades diméricas, $[\text{Ni}_2\text{O}_6(\text{H}_2\text{O})_2\text{N}_2]$. Los tetraedros de vanadio(V), por otro lado, forman ciclos de cuatro miembros, $[\text{V}_4\text{O}_{12}]$, uniéndose entre sí a través de vértices. La unión de los dímeros de níquel(II) y los ciclos de tetraedros de vanadio da lugar a las capas (0 0 1) que se representan en la figura 3.7.

Las capas se apilan paralelamente y se encuentran unidas a través de las moléculas de pirazina. Los átomos de nitrógeno de la pirazina se unen a los átomos de níquel de dos capas adyacentes, generando el entramado tridimensional de la estructura de la fase, que se muestra en la figura 3.8. Los átomos de hidrógeno de las moléculas de agua, que se encuentran coordinadas a los átomos de níquel(II), quedan orientados hacia el espacio entre las capas. Estos átomos establecen enlaces de hidrógeno con un átomo de la capa contigua, $\text{Ow}(7)\text{-Hw}(1)\cdots\text{O}(6)$, y con un átomo de la misma capa, $\text{Ow}(7)\text{-Hw}(2)\cdots\text{O}(3)$.

En el poliedro de coordinación NiO_5N , las distancias de enlace Ni-O varían desde 2.170(3) hasta 2.055(3) Å, mientras que la distancia Ni-N es de 2.082(3) Å. Los ángulos *cis* de este octaedro están comprendidos entre 83.9(1) y 93.6(1)° y los *trans* entre 170.2(1) y 177.3(1)°.

En el tetraedro $\text{V}(1)\text{O}_4$ existen dos enlaces V-O del orden de 1.8 Å, otro de del orden de 1.7 Å y uno del orden de 1.6 Å. El enlace de menor longitud corresponde a la unión del átomo V(1) con el único oxígeno terminal presente en la estructura, O(3). Los enlaces cuyas distancias se encuentran en torno a 1.7 Å, son los que contienen los oxígenos a través de los cuales se unen tetraedros y octaedros, mientras que los enlaces de mayor distancia son los formados por oxígenos que unen dos átomos de vanadio pertenecientes a dos tetraedros diferentes.

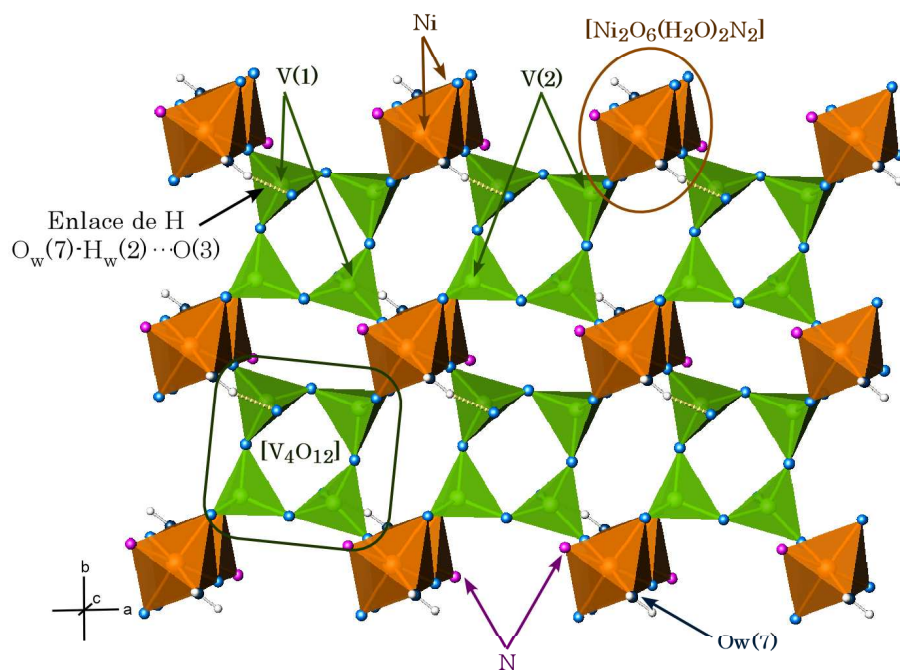


Fig. 3.7. Esquema de la capa (0 0 1) presente en la estructura de la fase NiPzV2.

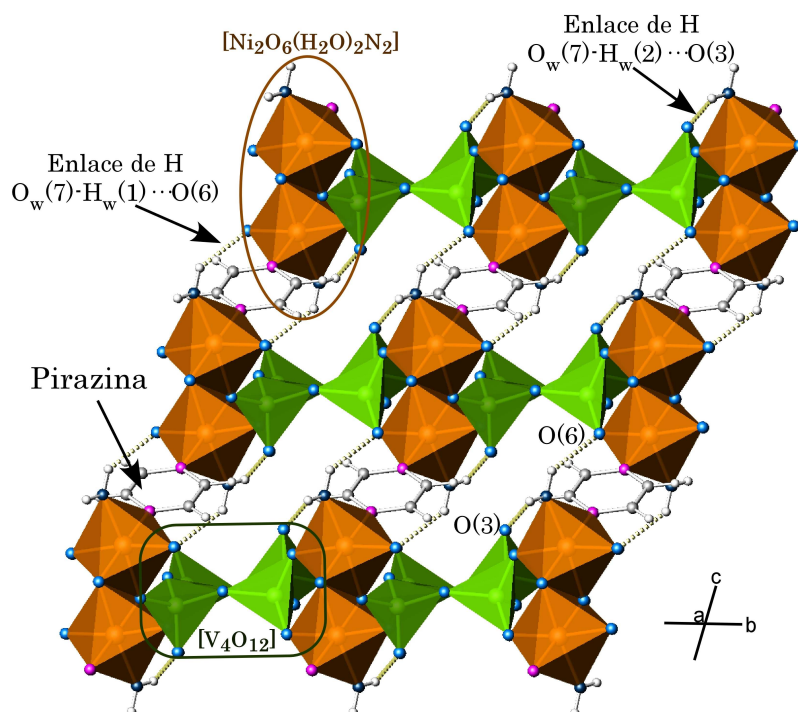


Fig. 3.8. Estructura tridimensional de la fase NiPzV2, donde las moléculas de pirazina actúan uniendo las capas.

El tetraedro V(2)O₄ presenta dos distancias V-O cercanas a 1.8 Å y dos de longitud alrededor de 1.7 Å. Al igual que en el tetraedro V(1)O₄, las distancias de 1.7 Å, corresponden a los enlaces que contienen oxígenos que se enlazan a su vez con los átomos de Ni, y las distancias de en torno a 1.8 Å, a los enlaces que contienen oxígenos compartidos con los tetraedros VO₄ adyacentes.

Los ángulos de enlace O-V-O en el poliedro de coordinación V(1)O₄ están comprendidos entre 107.7(2) y 111.9(2)°, y en el poliedro V(2)O₄ dichos ángulos se encuentran entre 106.1(2) y 110.9(2)°. En el anexo A (tablas A.3.2-4) se recogen las distancias y ángulos de enlace de los diferentes poliedros de coordinación descritos para la estructura de la fase NiPzV₂, así como los cálculos de valencia de enlace para cada átomo, los cuales se encuentran en buen acuerdo con las cargas +2 y +5 para los átomos de níquel y vanadio, respectivamente. Los enlaces de hidrógeno que se establecen entre las moléculas de agua coordinadas al níquel y los átomos O(3) y O(6) tienen una distancia dador-aceptor de 2.804(6) y 2.829(5) Å y unos ángulos de enlace D-H...A de 156(6) y 163(5)°, respectivamente.

ESTRUCTURA DE LA FASE NiPzV₄

La fase NiPzV₄ presenta una estructura tridimensional formada a partir de tetraedros VO₄, octaedros NiO₄N₂ y moléculas de pirazina. Los tetraedros de vanadio(V) forman una subestructura no descrita previamente en la bibliografía⁶. Los tetraedros V(1)O₄, V(2)O₄ y V(4)O₄ comparten dos de sus vértices con los tetraedros adyacentes, formando una cadena. Esta cadena se une a través de dímeros de tetraedros V(3)O₄ a una segunda cadena dando lugar a una cadena compleja que se extiende en la dirección [1 0 0], en la que aparecen anillos de 12 miembros, tal y como se puede observar en la figura 3.9. Por su parte, los átomos de níquel(II) se unen a los átomos de nitrógeno de las moléculas de pirazina, que actúan como puentes entre dos octaedros NiO₄N₂, formando cadenas paralelas a la dirección [0 $\bar{1}$ 1], [NiO₄(C₄H₄N₂)]_n, como se muestra en la figura 3.10. Las cadenas adoptan una disposición en zig-zag, ya que en los octaedros de Ni(1) la posición relativa de los átomos de nitrógeno es *trans*, mientras que en los de Ni(2) es *cis*.

⁶ Larrea, E. S., Mesa, J. L., Pizarro, J. L., Arriortua, M. I., Rojo, T., *J. Solid State Chem.*, **2007**, 180, 1149.

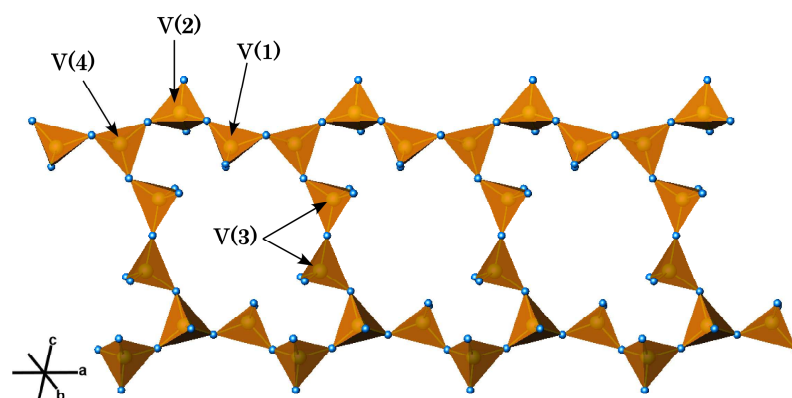


Fig. 3.9. Subestructura de tetraedros de vanadio presente en la estructura de la fase NiPzV4.

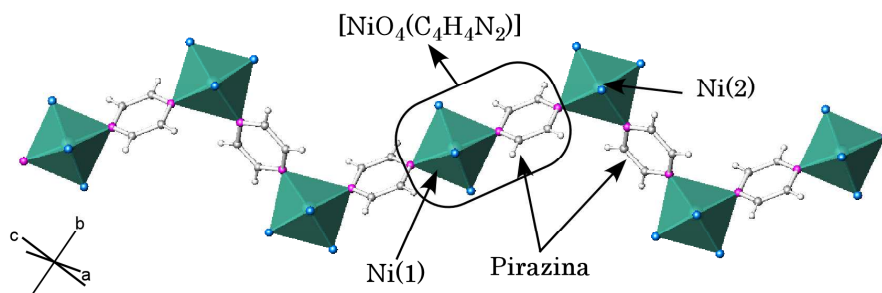


Fig. 3.10. Cadenas $[NiO_4(C_4H_4N_2)]_n$ de orientación $[0 \bar{1} 1]$ presentes en la estructura de la fase NiPzV4.

Las cadenas de vanadatos se unen vía átomos de oxígeno a los átomos de níquel(II) de las cadenas $[NiO_4(C_4H_4N_2)]_n$. Esta unión genera un entramado tridimensional compacto que se representa en la figura 3.11.

Las distancias de enlace en el octaedro $Ni(1)O_4N_2$ oscilan entre 2.095(2) y 2.028(2) Å. La mayor distancia corresponde a los enlaces Ni(1)-N(2). Los ángulos para los enlaces *cis* se encuentran entre 88.7(1) y 91.3(1)°. Los ángulos *trans* son de 180 °, debido a que el átomo de Ni(1) se encuentra en posición especial sobre un centro de inversión. El poliedro $Ni(2)O_4N_2$ es más irregular. En éste, las distancias de enlace varían desde 2.106(2) a 2.033(2) Å. El enlace más largo corresponde al enlace Ni(2)-N(3). Los ángulos de enlace *cis* se encuentran entre 86.0(1) y 98.5(1)° y los *trans* entre 174.9(1) y 178.5(1)°.

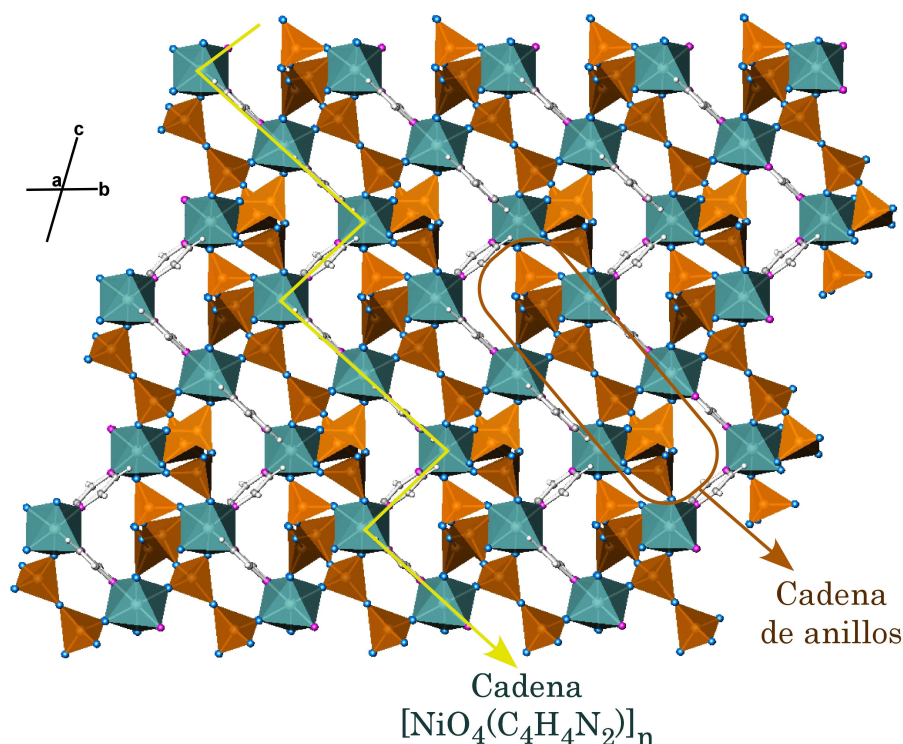


Fig. 3.11. Entramado tridimensional de la fase NiPzV4.

Las distancias de enlace que se observan en los cuatro tetraedros VO_4 siguen la misma tendencia con respecto a las distancias de los enlaces V-O observada para el compuesto NiPzV2. Es decir, los enlaces que establece el vanadio con átomos de oxígeno que no se enlazan a otros átomos son de longitud corta, alrededor de 1.6 Å; los que establece con átomos de oxígeno enlazados a átomos de níquel son de longitud media, alrededor de 1.7 Å y, por último, los que establece con átomos de oxígeno que están enlazados a su vez con otro átomo de vanadio son de longitud larga, del orden de 1.8 Å. Así, la distancia más corta es la que corresponde al enlace V(4)-O(9), de 1.599(2) Å, ya que el O(9) es el único átomo de oxígeno que se enlaza exclusivamente con un catión de vanadio(V). Las distancias de enlace que se han llamado de longitud media se encuentran entre 1.643(2) y 1.663(2) Å, y las largas, están comprendidas entre 1.830(2) y 1.770(2) Å.

En el Anexo A (tablas A.3.6 y 7) se recogen las distancias y ángulos de enlace de los diferentes poliedros de coordinación descritos para la estructura de la fase NiPzV4, así como los cálculos de valencia de enlace para cada átomo, que confirman los valores de estado de oxidación +2 y +5 para el níquel y el vanadio, respectivamente.

3.2.3. Estudio de la distorsión de los poliedros de coordinación de las fases NiPzV2 y NiPzV4

El estudio de la distorsión de los poliedros de coordinación de níquel(II) y vanadio(V) de ambas fases se ha llevado a cabo mediante el método de Medida Continua de Simetría (Continuous Symmetry Measure, CSM) descrito por D. Avnir y col.^{7,8}. Los cálculos de medida continua de la distorsión de los poliedros se han realizado utilizando el programa SHAPE v1.1a, desarrollado por S. Álvarez y col.⁹. Los valores obtenidos para cada uno de los poliedros de coordinación de las estructuras de las fases NiPzV2 y NiPzV4 se recogen en la tabla 3.5.

Los poliedros de coordinación de níquel(II) se encuentran ligeramente distorsionados con respecto al octaedro ideal. El valor de $S(O_h)$ varía entre 0.030 y 0.274, lo que supone una distorsión muy pequeña ($S(O_h)_{\text{octaedro}} = 0$, $S(O_h)_{\text{prisma trigonal}} = 16.73$)¹⁰. Cabe destacar que el octaedro menos distorsionado es el que forma el Ni(1) de la fase NiPzV4 debido a que este átomo se encuentra en posición especial sobre un centro de inversión. Los tetraedros de vanadio(V) también presentan una leve distorsión con respecto al tetraedro ideal, que oscila entre 0.075 y 0.291 ($S(Td)_{\text{tetraedro}} = 0$, $S(Td)_{\text{cuadrado plano}} = 33.3$)¹¹.

Tabla 3.5. Valores de la distorsión con respecto al tetraedro (Td) y al octaedro (Oh) ideales para los poliedros de coordinación de las fases NiPzV2 y NiPzV4.

Fase	Octaedro	$S(O_h)$	Tetraedro	$S(Td)$
NiPzV2	NiO ₆ N	0.274	V(1)O ₄	0.187
			V(2)O ₄	0.075
NiPzV4	Ni(1)O ₄ N ₂	0.030	V(1)O ₄	0.212
			V(2)O ₄	0.211
	Ni(2)O ₄ N ₂	0.205	V(3)O ₄	0.291
			V(4)O ₄	0.189

⁷ Zabrodsky, H., Peles, S., Avnir, D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 7843.

⁸ Pinsky, M., Avnir, D., *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 5575.

⁹ Lluñel, M., Casanova, D., Cirera, J., Bofill, J. M., Alemany, P., Álvarez, S., Pinsky, M., Yatonir, D., *SHAPE v1.1a "Program for Continuous Shape Measure Calculations of Polyhedral Xn and MLn Fragments"*, **2003**.

¹⁰ Álvarez, S., Avnir, D., Lluñel, M., Pinsky, M., *New J. Chem.*, **2002**, 26, 996.

¹¹ Cirera, J., Alemany, P., Álvarez, S., *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 190.

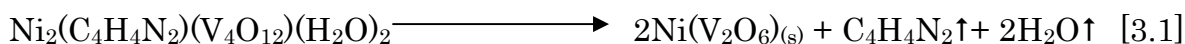
3.3. Estudio Térmico

3.3.1. Análisis Termogravimétrico

Se ha llevado a cabo el estudio del comportamiento térmico de las fases mediante su análisis termogravimétrico. Las medidas se han realizado en atmósfera de aire sintético, calentando la muestra a una velocidad de 5 °C/min, desde temperatura ambiente hasta 500 °C. En las figuras 3.12 y 3.13 se muestran los termogramas, junto con el análisis térmico diferencial (ATD), de las fases NiPzV2 y NiPzV4, respectivamente.

Para la fase NiPzV2, en el intervalo de medida, se observan dos procesos de pérdida de masa. El primero de ellos, ligeramente exotérmico, transcurre entre 280 y 370 °C y supone una pérdida de masa del 5.6 %. Esta pérdida se debe a la eliminación de las moléculas de agua de la estructura, cuyo porcentaje teórico es 5.7 %. El segundo, es un proceso exotérmico, como se puede observar en la curva ATD, que se produce entre 415 y 445 °C, y supone una pérdida de masa de 12.3 %. En este intervalo de temperaturas, se calcina la molécula de pirazina, lo que supone un porcentaje teórico de pérdida del 12.7%.

El residuo obtenido después de realizar el termograma se ha analizado por difracción de rayos X en muestra policristalina. Se ha identificado como única fase el vanadato de níquel Ni(V₂O₆) (G.E. P-1, a= 7.128 Å, b= 8.820 Å, c= 4.793 Å, α= 90.24 °, β= 94.10 °, γ=102.15 °)¹². La reacción de descomposición térmica que tiene lugar puede definirse según la ecuación [3.1]:



Para la fase NiPzV4, se observa un único proceso de pérdida de masa, altamente exotérmico, que comienza a 405 °C y finaliza a 441 °C. En este intervalo de temperatura se produce una pérdida de masa del 20.07 %, lo que equivale al porcentaje de pirazina presente en el compuesto, 20.1%.

¹² "Powder Diffraction File- Inorganic and Organic", ICCD, Pennsylvania. Ficha nº 76-0359, 2001.

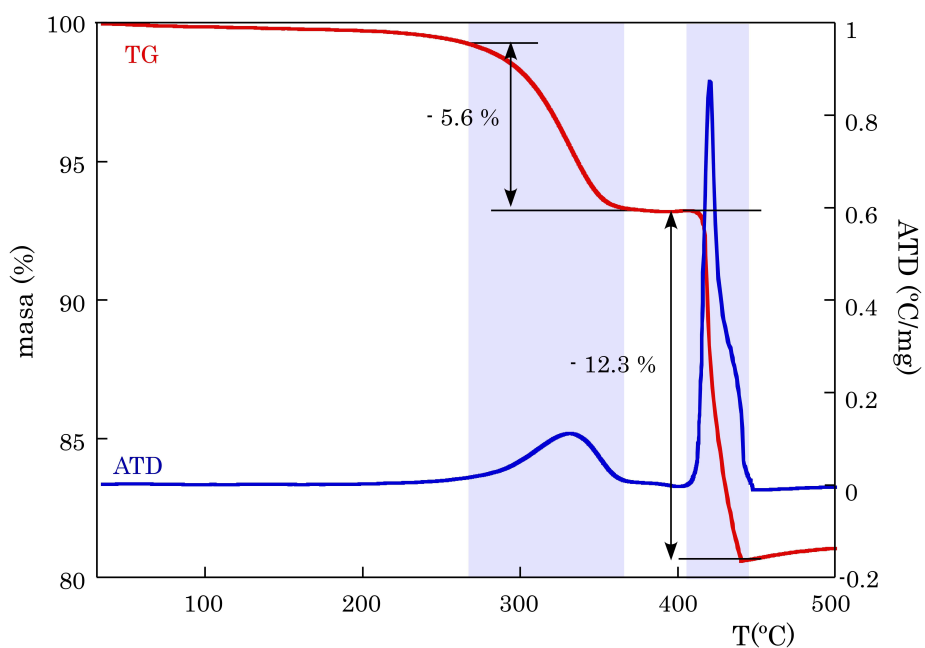


Fig. 3.12. Termograma (TG) y análisis térmico diferencial (ATD) de la fase NiPzV2.

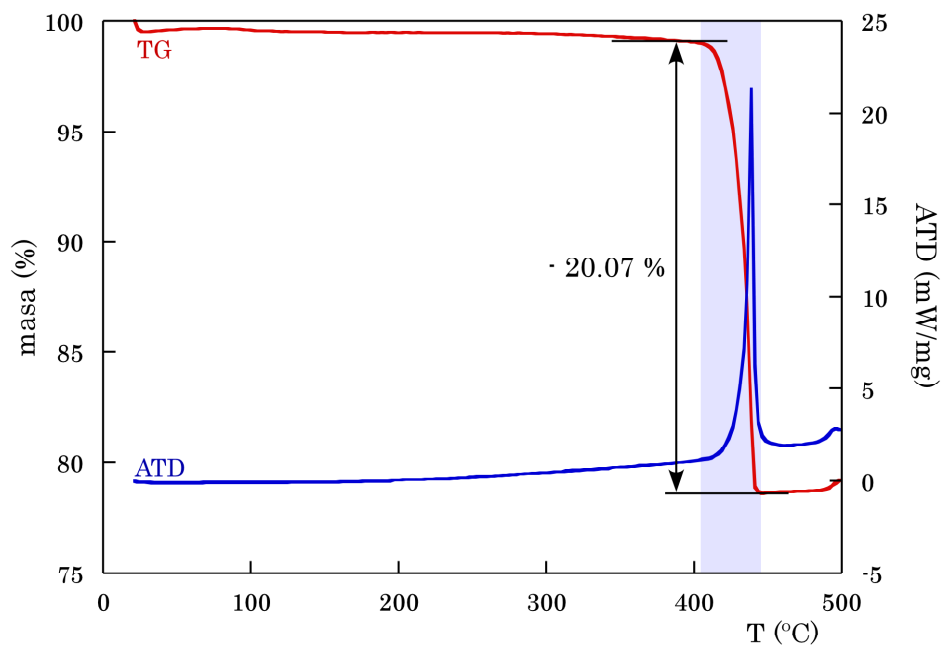
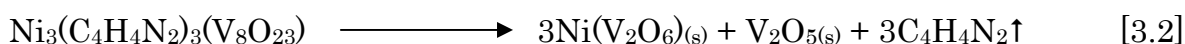


Fig. 3.13. Termograma (TG) y análisis térmico diferencial (ATD) de la fase NiPzV4.

El residuo que se obtiene tras el proceso de descomposición se ha analizado por difracción de rayos X en muestra policristalina, estando compuesto por el vanadato de níquel(II) triclinico, Ni(V₂O₆) (G.E. P-1, a= 7.128 Å, b= 8.820 Å, c= 4.793 Å, α= 90.24 °, β= 94.10 °, γ= 102.15 °)¹³ y por el óxido de vanadio(V) rómbico, V₂O₅ (G.E. Pmn2₁, a= 11.503 Å, b=4.369 Å, c= 3.557 Å)¹⁴. La reacción de descomposición térmica que tiene lugar se recoge en la ecuación [3.2]



3.3.2. Análisis Termodifractométrico

Se ha realizado el estudio de descomposición térmica de las fases NiPzV2 y NiPzV4 mediante análisis termodifractométrico para poder completar la información obtenida mediante la termogravimetría. Para la fase NiPzV2 se han registrado difractogramas de rayos X cada 15 °C desde la temperatura ambiente hasta 805 °C. El intervalo angular de medida de los difractogramas ha sido de 5 a 35 ° en 2θ, con un incremento angular de 0.06 ° por paso y un tiempo de contaje de 2 segundos. El experimento se ha realizado en un difractómetro Philips X'pert, equipado con un tubo de rayos X con anticátodo de cobre y una cámara de temperatura variable Anton Paar HTK16. En el caso de la fase NiPzV4, la medida se ha llevado a cabo desde temperatura ambiente hasta 500 °C. Los diagramas de difracción se han registrado cada 10 °C, en un intervalo angular de 5 a 38 ° en 2θ, con un incremento angular de 0.01667 ° por paso y un tiempo de contaje de 0.1 segundos. El difractómetro empleado ha sido un Bruker D8 Advance Vantec, dotado de una cámara de temperatura variable HTK2000.

En la figura 3.14 se muestra el termodifractograma correspondiente a la fase NiPzV2. En él se puede observar la existencia de cuatro etapas, en las que predominan diferentes fases. La fase inicial se mantiene estable hasta 280 °C. A partir de esta temperatura, la intensidad de los máximos de la fase NiPzV2

¹³ "Powder Diffraction File- Inorganic and Organic", ICCD, Pennsylvania. Ficha nº 76-0359, 2001.

¹⁴ "Powder Diffraction File- Inorganic and Organic", ICCD, Pennsylvania. Ficha nº 86-2248, 2001.

empieza a disminuir y aparecen otros máximos, que pertenecen a una fase intermedia desconocida.

La formación de este compuesto desconocido coincide con la eliminación de la molécula de agua de la estructura que se observa en la termogravimetría. Por lo tanto, éste será el producto de la deshidratación de la fase inicial. La fase inicial desaparece completamente a la temperatura de 340 °C. Desde esta temperatura y hasta 415 °C es estable el producto de la deshidratación. A partir de 415 °C, y coincidiendo con el proceso de pérdida de masa exotérmico observado en la termogravimetría, comienza a formarse una tercera fase, que es estable hasta 745 °C. Esta fase es el vanadato de níquel(II) tricínico, $\text{Ni}(\text{V}_2\text{O}_6)$ (G.E. P-1, $a=7.128 \text{ \AA}$, $b=8.820 \text{ \AA}$, $c=4.793 \text{ \AA}$, $\alpha=90.24^\circ$, $\beta=94.10^\circ$, $\gamma=102.15^\circ$)¹⁵, identificado como producto final del análisis termogravimétrico. Por último, a 745 °C se produce la transformación del vanadato de níquel(II) en el pirovanadato de níquel(II) monoclinico, $\text{Ni}_2(\text{V}_2\text{O}_7)$ (G.E: $\text{P}2_1/c$, $a=6.515 \text{ \AA}$, $b=8.303 \text{ \AA}$, $c=9.350 \text{ \AA}$, $\beta=99.86^\circ$)¹⁶.

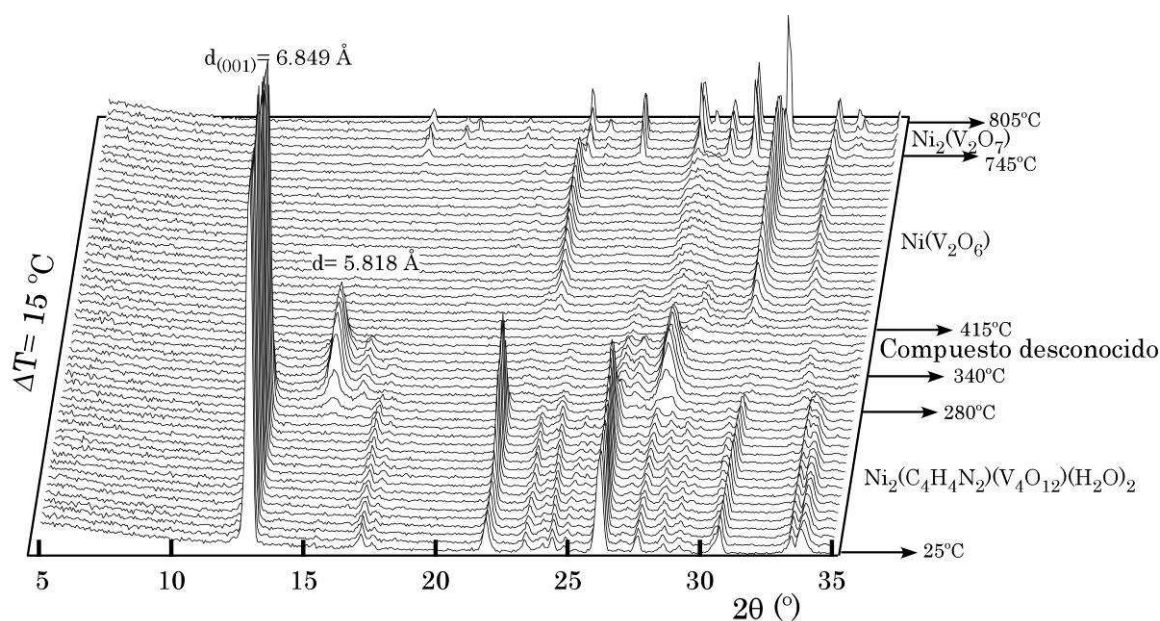
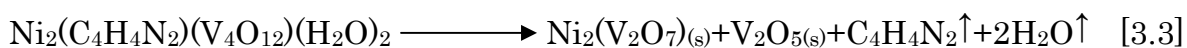


Fig. 3.14. Termodifractograma del compuesto NiPzV_2 .

¹⁵ "Powder Diffraction File- Inorganic and Organic", ICCD, Pennsylvania. Ficha nº 76-0359, 2001.

¹⁶ "Powder Diffraction File- Inorganic and Organic", ICCD, Pennsylvania. Ficha nº 29-0945, 2001.

Tras finalizar la medida, se ha enfriado la muestra y se ha realizado un último difractograma, observándose que en el proceso de enfriamiento cristaliza un óxido de vanadio(V) rómbico, V_2O_5 (G.E. Pmn₂₁, a= 11.503 Å, b=4.369 Å, c= 3.557 Å)¹⁷. Por lo tanto, el proceso global de descomposición térmica se puede describir con la siguiente reacción:



El compuesto desconocido que aparece como producto de la deshidratación ha podido ser aislado en forma policristalina. La asignación de los índices hkl de su diagrama de difracción utilizando los programas habituales no ha conducido a resultados satisfactorios, debido al pequeño número de máximos de difracción que presenta esta fase. Por ello, se han analizado las posibles distorsiones que puede sufrir la estructura de la fase NiPzV2 al eliminarse las moléculas de agua coordinadas al catión níquel(II). Se han descrito tres posibilidades:

1. Que el catión níquel(II) pase de tener una coordinación 6 a una coordinación 5, con lo cual el resto de la estructura no se vería, en gran medida, afectada.
2. Que el catión níquel(II) se coordine con el átomo de oxígeno O(6) de la capa contigua para suplir la vacante que deja el oxígeno de la molécula de agua (ver figura 3.8).
3. Que el catión níquel(II) se coordine con el átomo de oxígeno O(3) presente en la misma capa para suplir la vacante que deja el oxígeno de la molécula de agua (ver figura 3.8).

Comparando los diagramas de difracción de las fases inicial y deshidratada es posible afirmar que la hipótesis más probable es la tercera. Esto supondría que los octaedros de níquel compartiesen una de sus aristas con el tetraedro de V(1), produciéndose una inclinación de los dímeros hacia la capa que conllevaría una disminución de la distancia interlaminar para que la molécula de pirazina no se rompa. En esta hipótesis, el primer máximo de difracción se desplazaría a valores de 2θ mayores. Evaluando los dos primeros

¹⁷ "Powder Diffraction File- Inorganic and Organic", ICCD, Pennsylvania. Ficha n° 86-2248, 2001.

máximos de difracción observamos que el espaciado reticular presente en la fase NiPzV2 es $d_{(001)} = 6.849 \text{ \AA}$, mientras que la fase deshidratada tiene un espaciado reticular de $d = 5.818 \text{ \AA}$, lo que es compatible con este mecanismo de reajuste estructural.

En la figura 3.15 se recoge el termodifractograma de la fase NiPzV4. La estructura de esta fase se mantiene estable hasta aproximadamente $380 \text{ }^\circ\text{C}$. La destrucción del edificio cristalino se produce al comienzo de la eliminación de la molécula orgánica. Coincidiendo con la desaparición de los máximos de difracción de la fase NiPzV4, aparecen los máximos de difracción de los residuos que se forman tras la eliminación de la molécula orgánica. Estos máximos corresponden al vanadato de níquel(II) triclínico $\text{Ni}(\text{V}_2\text{O}_6)$ (G.E. P-1, $a = 7.128 \text{ \AA}$, $b = 8.820 \text{ \AA}$, $c = 4.793 \text{ \AA}$, $\alpha = 90.24^\circ$, $\beta = 94.10^\circ$, $\gamma = 102.15^\circ$)¹⁸ y al óxido de vanadio(V) rómbico, V_2O_5 (G.E. Pmn2₁, $a = 11.503 \text{ \AA}$, $b = 4.369 \text{ \AA}$, $c = 3.557 \text{ \AA}$)¹⁹. Por lo tanto, la reacción de descomposición térmica que tiene lugar durante el proceso de termodifractometría es la misma que ocurre durante la termogravimetría.

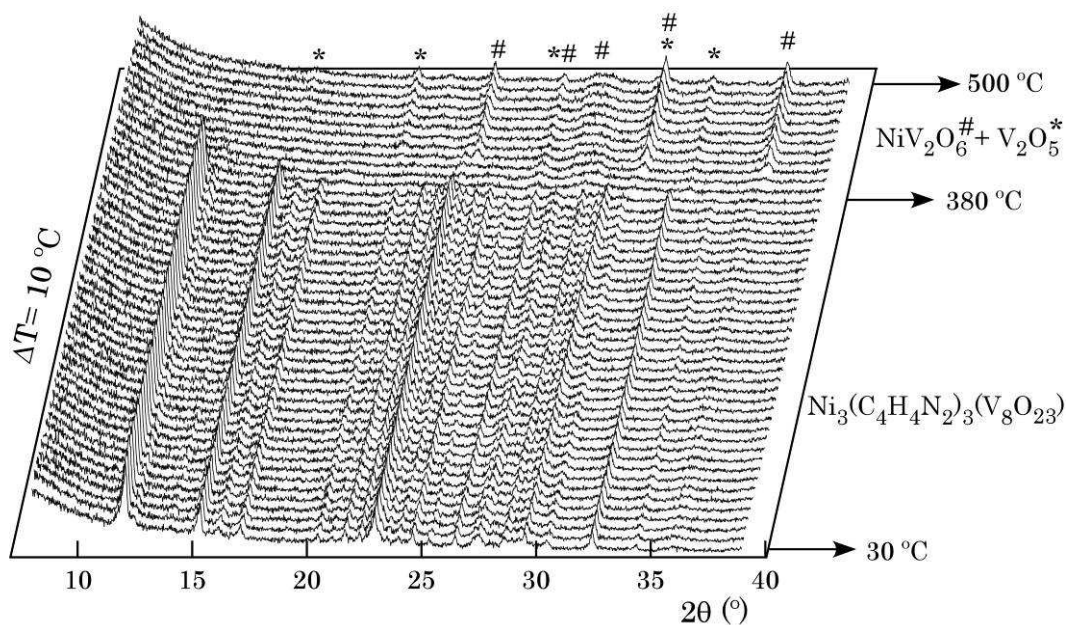


Fig. 3.15. Termodifractograma de la fase NiPzV4.

¹⁸ "Powder Diffraction File- Inorganic and Organic", ICCD, Pennsylvania. Ficha nº 76-0359, 2001.

¹⁹ "Powder Diffraction File- Inorganic and Organic", ICCD, Pennsylvania. Ficha nº 86-2248, 2001.

3.4. Espectroscopia Ultravioleta-Visible

Las fases NiPzV2 y NiPzV4 se han caracterizado mediante espectroscopia ultravioleta-visible, por reflectancia difusa. Para ello, se ha empleado muestra de las fases en forma policristalina, midiendo en el intervalo de números de onda comprendido entre 4000 y 50000 cm^{-1} . Los espectros de absorción de las fases se muestran en la figura 3.16.

En el espectro de la fase NiPzV2 (Fig. 3.16a) se observan dos bandas de absorción a 8720 y a 14700 cm^{-1} . También es posible distinguir un hombro en esta última banda, a 12580 cm^{-1} . La banda de transferencia de carga aparece a aproximadamente 30000 cm^{-1} . En el espectro de la fase NiPzV4 (Fig. 3.16b) aparecen también dos bandas de absorción a 8900 y 15400 cm^{-1} . A 12250 cm^{-1} se observa una banda de pequeña intensidad.

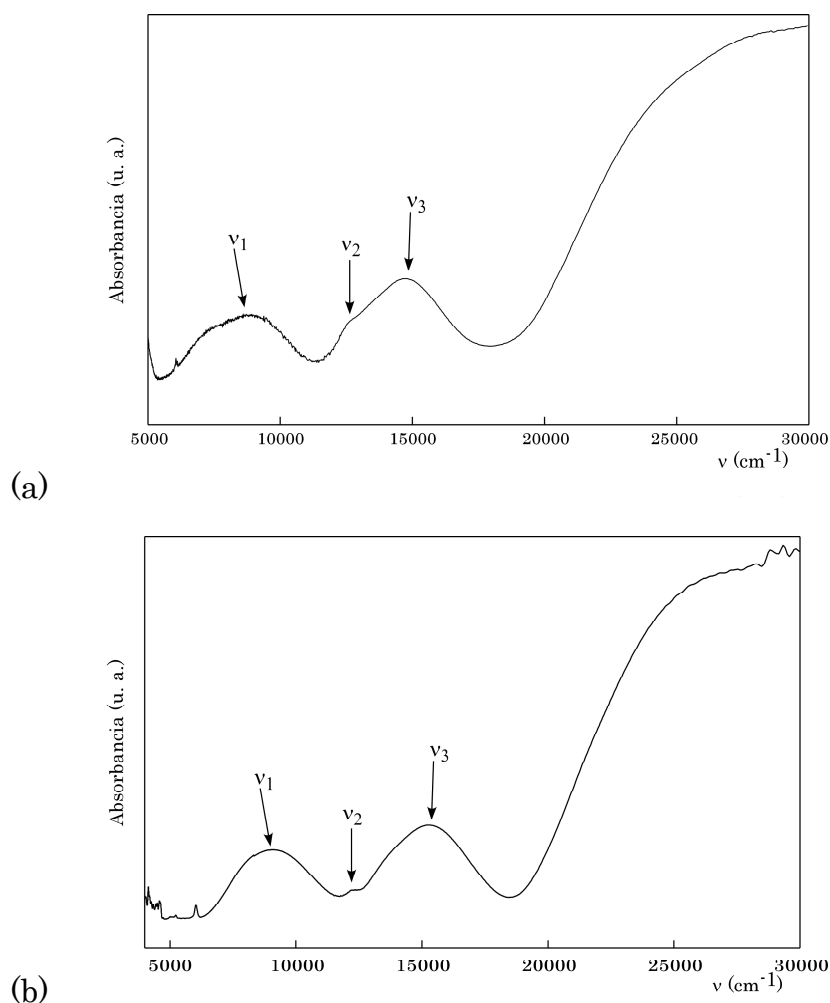


Fig. 3.16. Espectros ultravioleta-visible de las fases NiPzV2 (a) y NiPzV4 (b).

Según el diagrama de niveles de energía²⁰ de un sistema de configuración electrónica d⁸ de alto espín (ver figura 1.15, capítulo 1), existen tres bandas permitidas de espín, asociadas a las transiciones entre el estado fundamental ³A_{2g}(³F) y los estados excitados ³T_{2g}(³F), ³T_{1g}(³F) y ³T_{1g}(³P) del catión Ni(II). Además, es frecuente observar dos bandas prohibidas de espín, debidas a las transiciones electrónicas a los niveles ¹E_g(¹D) y ¹T_{2g}(¹D)²¹.

La banda que se observa a 8720 cm⁻¹ para la fase NiPzV2 y a 8900 cm⁻¹ para la NiPzV4 se debe a la transición del estado fundamental ³A_{2g}(³F) al estado excitado ³T_{2g}(³F). La pequeña banda en forma de hombro que aparece a 12580 cm⁻¹ en el espectro del compuesto NiPzV2 y a 12250 cm⁻¹ en el de NiPzV4 se relaciona con la transición electrónica prohibida de espín del estado fundamental al estado excitado ¹E_g(¹D). Por último, las bandas situadas a 14700 y 15400 cm⁻¹ para las fases NiPzv2 y NiPzV4, respectivamente, se deben a la transición electrónica permitida de espín ³A_{2g}(³F)→³T_{1g}(³F).

El valor del desdoblamiento de campo cristalino, Dq y los parámetros de Racah B y C, se han calculado teniendo en cuenta la posición de las bandas en el espectro y utilizando las ecuaciones [3.4], [3.5] y [3.6].

$$\nu_1 = 10Dq \quad [3.4]$$

$$\nu_2 = 8B + 2C - \frac{6B^2}{10Dq} \quad [3.5]$$

$$\nu_3 = 7.5B + 15Dq - 0.5\sqrt{225B^2 + 100Dq^2 - 180DqB} \quad [3.6]$$

El compuesto NiPzV2 presenta un valor de desdoblamiento de campo cristalino de 880 cm⁻¹ y unos parámetros de Racah, B= 980 cm⁻¹ y C= 2700 cm⁻¹. Para la fase NiPzV4 se ha obtenido un valor de Dq= 890 cm⁻¹, y unos parámetros B= 760 cm⁻¹ y C= 3280 cm⁻¹. El valor de B representa un 95 % del correspondiente a un ion Ni²⁺ libre (B_o(Ni²⁺)= 1030 cm⁻¹)²⁰ para el compuesto NiPzV2, mientras que en el compuesto NiPzV4 este valor supone un 74 %. Esto nos indica que los enlaces que establece el ion Ni²⁺ en la fase NiVPz4 tienen un mayor grado de covalencia que los de la fase NiPzV2. Estos valores

²⁰ Tanabe, Y., Sugano, S., *J. Phys. Soc. Japan*, **1954**, 9, 753.

²¹ Lever, A. B. P., *Inorganic Electronic Spectroscopy*, **1984**, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, Holanda.

están dentro del intervalo normalmente observado para iones Ni^{2+} en un entorno octaédrico de alto espín^{21,22}.

3.5. Propiedades Magnéticas

El estudio del comportamiento magnético de las fases NiPzV_2 y NiPzV_4 se ha llevado a cabo mediante medidas de susceptibilidad magnética, sobre monocristales pulverizados en un mortero de ágata. Las medidas se han realizado en el intervalo de temperaturas desde 5 y 2 a 300 K a diferentes campos, en primer lugar enfriando el sistema sin campo (ZFC) y, en segundo lugar, aplicando un campo igual al de la medida a realizar durante el proceso de enfriamiento (FC).

3.5.1. Estudio Magnético de la Fase NiPzV_2

La evolución de la susceptibilidad magnética molar, χ_m , y del producto $\chi_m T$ con la temperatura se representa en la figura 3.17. La susceptibilidad magnética aumenta al disminuir la temperatura hasta alcanzar un máximo ancho a 38 K. Por debajo de esta temperatura, la susceptibilidad magnética disminuye, alcanzándose un mínimo a 11 K. A menor temperatura, la susceptibilidad magnética aumenta nuevamente, debido, posiblemente, a la presencia de una impureza paramagnética. El producto $\chi_m T$ presenta un descenso continuo desde 300 hasta 2 K.

La evolución térmica de $1/\chi_m$ puede ajustarse a una ley de Curie-Weiss a temperaturas superiores a 85 K (Fig. 3.18) con una constante de Curie de $2.87 \text{ cm}^3\text{K/mol}$ y una temperatura de Weiss de -51.4 K . El producto $\chi_m T$ muestra una continua disminución con el descenso de la temperatura, desde $2.4 \text{ cm}^3\text{K/mol}$ a 300 K hasta $0.1 \text{ cm}^3\text{K/mol}$ a 5 K, indicativo, junto con el valor negativo de la temperatura de Weiss, de la existencia predominante de interacciones antiferromagnéticas en esta fase.

²² Escobal, J., Pizarro, J. L., Mesa, J. L., Arriortua, M. I., Rojo T., *J. Solid State Chem.*, **2000**, 154, 460.

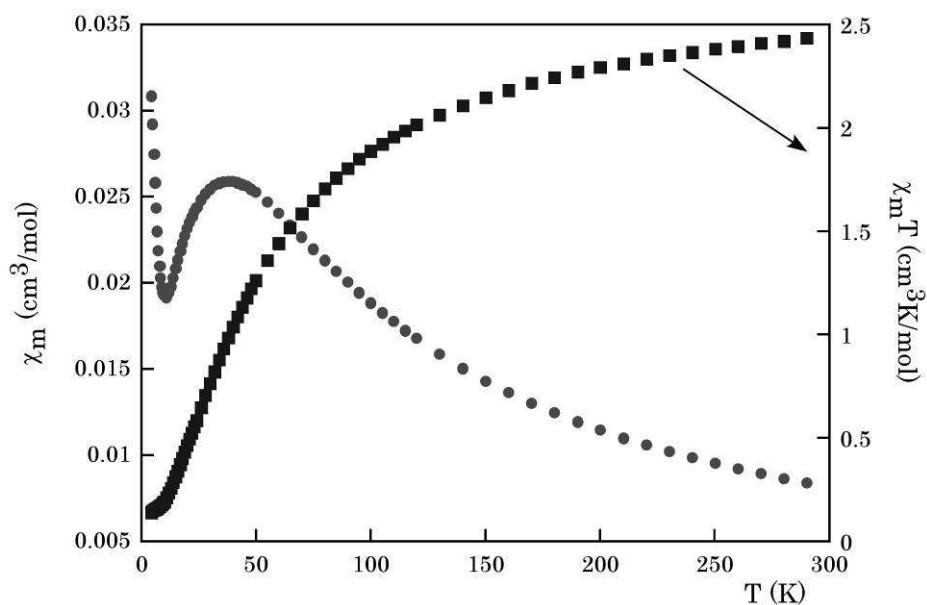


Fig. 3.17. Evolución térmica de las curvas χ_m y $\chi_m T$ para el compuesto NiPzV2.

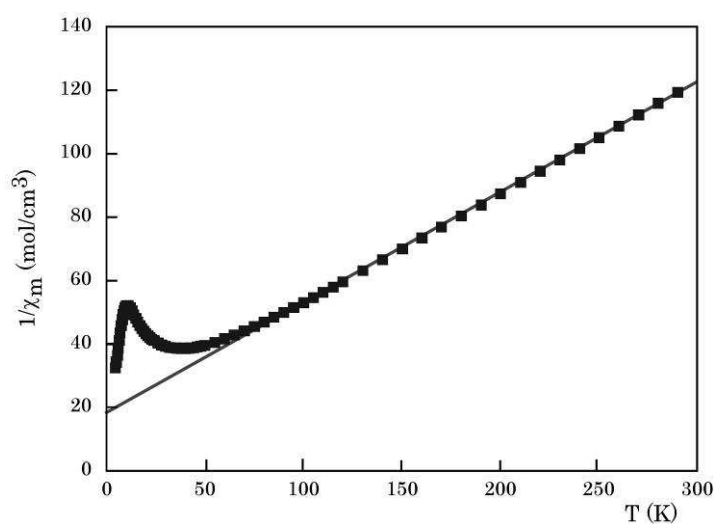


Fig. 3.18. Evolución térmica de $1/\chi_m$ de la fase NiPzV2 y ajuste de la recta correspondiente a la ley de Curie-Weiss.

Se ha realizado un estudio de las correlaciones magneto-estructurales que presenta esta fase. La menor distancia entre dos átomos de níquel(II) es 3.1(1) Å, valor no suficientemente corto como para que se produzca un canje directo entre los centros metálicos. Existen tres posibles caminos por los que la interacción magnética se puede propagar entre los centros metálicos a través de otros átomos no metálicos. El primero de ellos es una vía de supercanje a través de los átomos de oxígeno O(1) compartidos en los dímeros de níquel, el segundo un camino de super-supercanje que discurre por un grupo vanadato y una tercera vía de supercanje que se produce a través de las moléculas de pirazina.

En el primer camino de supercanje, J_1 , entran en juego los orbitales $d_{x^2-y^2}$ del catión níquel(II) y los p_y y p_x del oxígeno O(1), que transmiten el canje magnético debido al electrón desapareado que existe en el orbital $d_{x^2-y^2}$. En la figura 3.19 se muestra un esquema de esta vía de supercanje. Las distancias de los enlaces Ni-O(1) son 2.063(3) y 2.102(3) Å, y el ángulo entre ellos es 95.9(1) °.

El segundo de los caminos de canje magnético, J_2 , transcurre a través de la secuencia de átomos Ni-O(5)-V(2)-O(6)-Ni. En esta vía, el átomo de níquel contribuye con el otro electrón desapareado que se encuentra en el orbital d_z^2 . Las distancias de enlace se muestran en la figura 3.20. El ángulo de enlace formado por los de átomos Ni-O(5)-V(2) es de 127.8(2) °, el formado por los átomos O(5)-V(2)-O(6) es de 110.9(2) ° y el que forman los átomos V(2)-O(6)-Ni de 123.4(2) °, tal y como se muestra en la figura 3.20.

Por último, se observa un tercer camino de canje, J_3 , en el que los centros metálicos se unen a través de las moléculas de pirazina, las cuales presentan un sistema de enlaces π capaz de transmitir las interacciones magnéticas con gran eficiencia²³. Este camino de canje conlleva la unión de dímeros de níquel pertenecientes a diferentes capas (Fig. 3.21). Para que la interacción se transmita a través de los enlaces π , es necesario el solapamiento entre el orbital d_{yz} del níquel(II) y los orbitales π de la pirazina. En el caso del níquel(II), el orbital d_{yz} está totalmente ocupado, por lo que no interviene en la propagación de las interacciones magnéticas.

²³ O'Connor, C. J., Klein, C. L., Majeste, R. J., Trefonas, L. M., *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, 64.

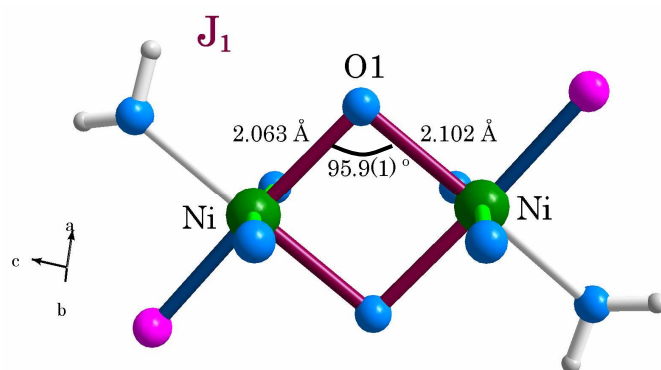


Fig. 3.19. Esquema del camino de supercanje magnético J_1 , representado por los enlaces (en granate), presente en los dímeros de la fase NiPzV2.

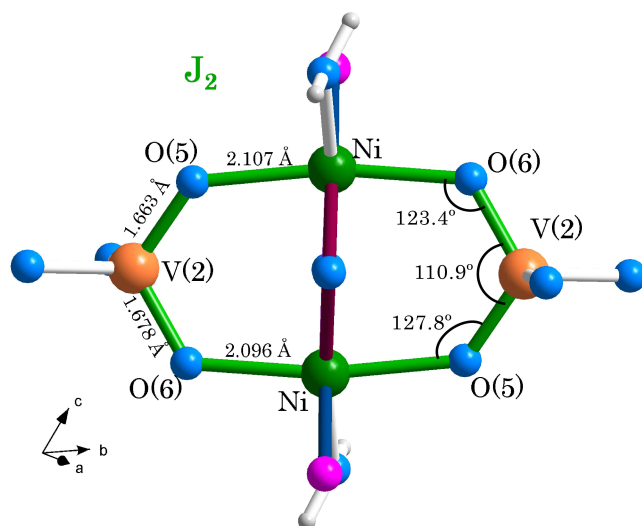


Fig. 3.20. Esquema del camino de super-super-canje J_2 , representado por los enlaces (en color verde), de la fase NiPzV2.

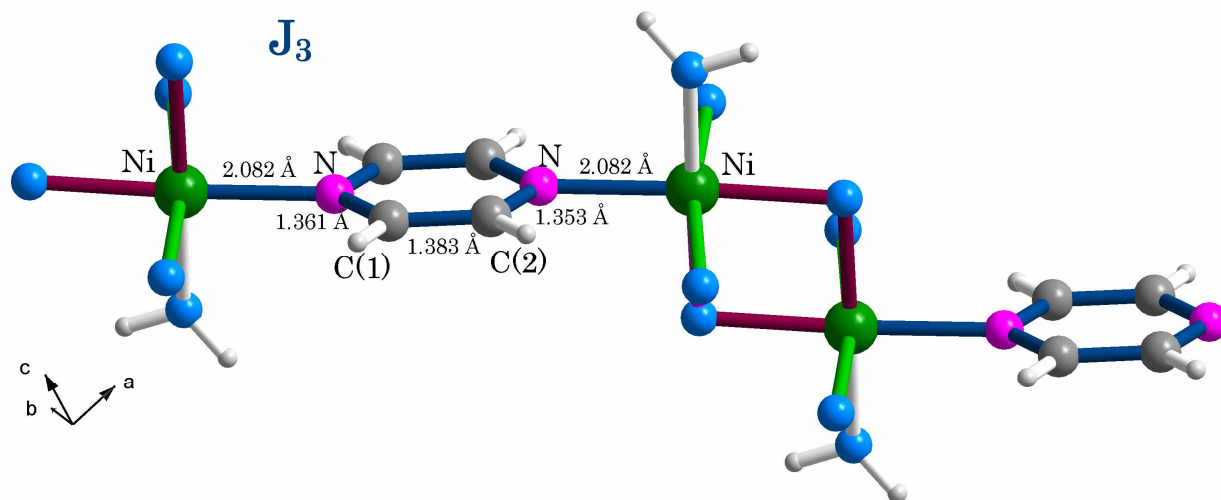


Fig. 3.21. Esquema del camino de canje J_3 , marcado con los enlaces en azul, de la fase NiPzV2.

Por lo tanto, la interacción magnética se propagará a través de los orbitales σ de la pirazina. Las distancias de los enlaces presentes en este camino quedan recogidas en la figura 3.22. Los ángulos de enlaces implicados en esta vía de canje son $123.4(3)^\circ$ para los átomos Ni-N-C(1), $121.2(5)^\circ$ para los átomos N-C(1)-C(2) y $118.9(3)^\circ$ para los átomos C(2)-N-Ni.

En la figura 3.22, se representa un esquema en el que se puede ver cómo están relacionados los tres caminos de canje que presenta la fase NiPzV2. Se observa que las interacciones magnéticas se propagan dentro de los dímeros a través de J_1 y J_2 y entre los dímeros a través de J_3 . Es lógico pensar que el camino de supercanje J_1 será más eficiente a la hora de transmitir las interacciones magnéticas entre los centros metálicos, aunque no puede considerarse despreciable la contribución de los caminos de super-supercanje J_2 y J_3 . El comportamiento magnético de la fase es el resultado de la competencia de las tres posibles vías de canje, con lo cual se verán magnéticamente favorecidos los dímeros con respecto a las cadenas.

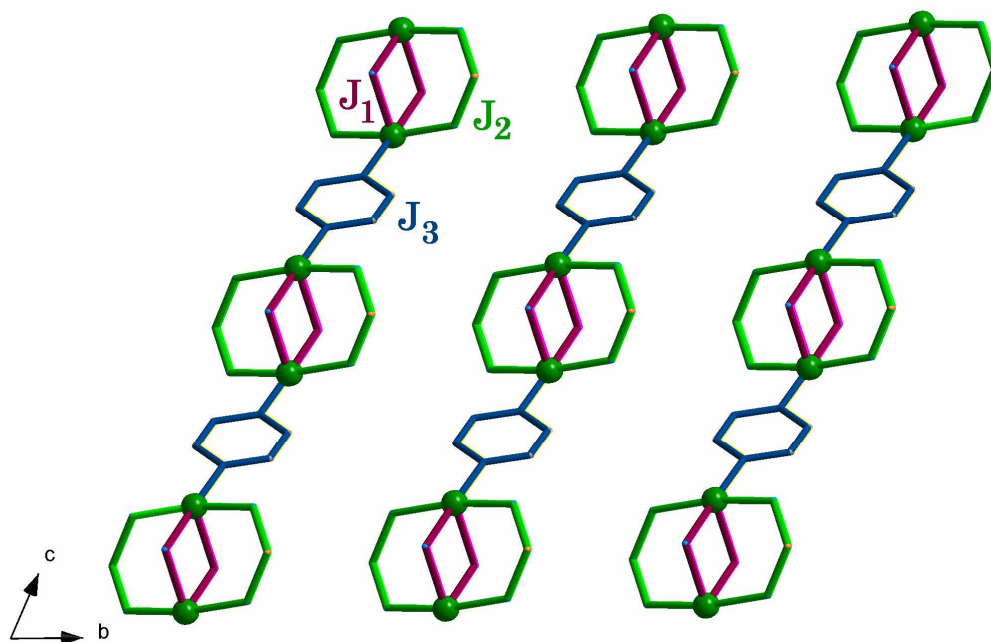


Fig. 3.22. Representación de los tres posibles caminos de canje presentes en la fase NiPzV2.

El ángulo formado por los enlaces que describe el camino de canje J_1 es de $95.9(1)^\circ$, cercano a 90° , por lo que las interacciones que se transmitan por esta vía deberían tener un carácter ferromagnético. La media de los ángulos de enlace implicados en el camino de canje J_2 es 120.7° , alejado de la ortogonalidad más de 30° , por lo que las interacciones que se transmitan a través de este camino serán de tipo antiferromagnético²⁴. La competencia entre ambos caminos de canje da lugar al comportamiento antiferromagnético global observado en las medidas de susceptibilidad magnética.

Teniendo en cuenta todas estas características de la estructura se han llevado a cabo diferentes ajustes de la evolución térmica de la susceptibilidad magnética utilizando distintos modelos. Los ajustes más satisfactorios se han obtenido al emplear un modelo de dímeros de níquel(II) junto con una proporción de impureza paramagnética y con un factor debido al paramagnetismo independiente de la temperatura (χ_{TIP}). Para ello, se ha empleado la siguiente ecuación²⁵:

$$\chi_m = (1-x) \cdot \frac{N\beta^2 g^2 S(S+1)}{kT} \cdot \frac{(e^{2y} + 5e^{6y})}{(1 + 3e^{2y} + 5e^{6y})} + x \cdot \frac{2N\beta^2 g^2 S(S+1)}{3kT} + \chi_{TIP}; \quad [3.7]$$

donde x es la proporción de impureza paramagnética existente en la muestra, $y = J/kT$, N es el número de Avogadro, β el magnetón de Bohr y k la constante de Boltzmann. Tras el ajuste se ha obtenido que $g = 2.29$, $J/k = -22.4$, $x = 5\%$ y $\chi_{TIP} = 3.17 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{mol}$. En la figura 3.23 se muestra el resultado de este ajuste y la contribución del compuesto y de la impureza.

Los buenos resultados obtenidos en el ajuste ponen de manifiesto que el camino de super-supercanje J_3 es muy poco efectivo, ya que el canje se produce dentro de los dímeros de níquel(II).

²⁴ Goodenough, J. B., *Magnetism and the Chemical Bond*, 1963, Interscience, Nueva York.

²⁵ Carlin, R. L., *Magnetochemistry*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1986.

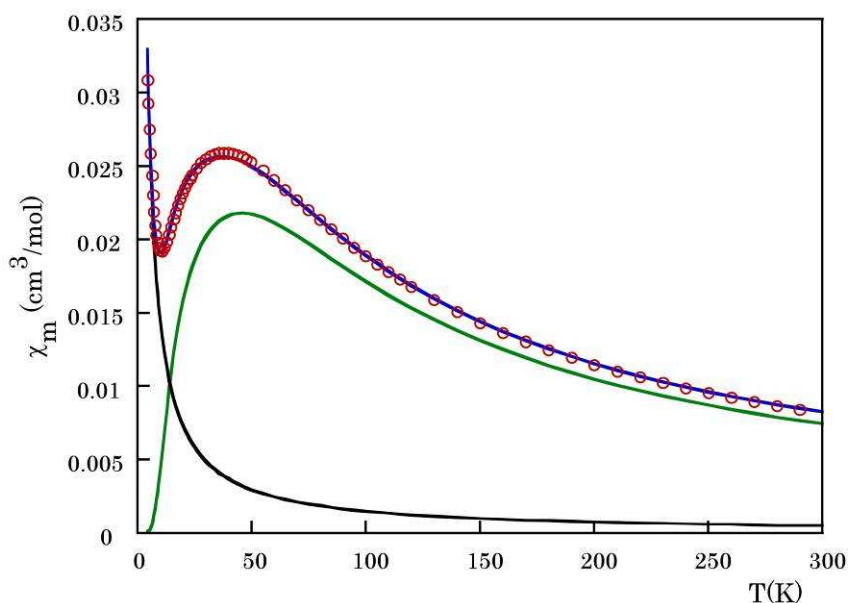


Fig. 3.23. Ajuste realizado para la curva χ_m . Los círculos representan la medida experimental, la línea verde la simulación realizada para un modelo de dímeros de Ni^{2+} , la línea negra la simulación para un compuesto paramagnético de Ni^{2+} y la línea azul la suma de las anteriores y el χ_{TIP} .

3.5.2. Estudio Magnético de la Fase NiPzV4

El estudio magnético de la fase NiPzV4 se ha llevado a cabo midiendo la variación térmica de la susceptibilidad magnética molar, χ_m . Estas medidas se han realizado aplicando un campo magnético de 1000 Gauss. En la figura 3.24 se recoge la evolución térmica tanto de la susceptibilidad magnética como del producto $\chi_m T$.

La susceptibilidad magnética disminuye con la temperatura desde 2 hasta 300 K. La inversa de la susceptibilidad magnética molar, $1/\chi_m$, sigue una ley de Curie-Weiss en todo el intervalo de temperatura medido, es decir, desde 300 hasta 2 K (Fig. 3.25). La constante de Curie obtenida es de $1.33 \text{ cm}^3\text{K/mol}$ y la temperatura de Weiss de -11.4 K .

El carácter negativo de la temperatura de Weiss, junto con el continuo descenso de la curva $\chi_m T$ desde $1.92 \text{ cm}^3\text{K/mol}$ a 300 K hasta $0.300 \text{ cm}^3\text{K/mol}$ a 2 K, indican que las interacciones magnéticas predominantes en la fase NiPzV4 son de tipo antiferromagnético.

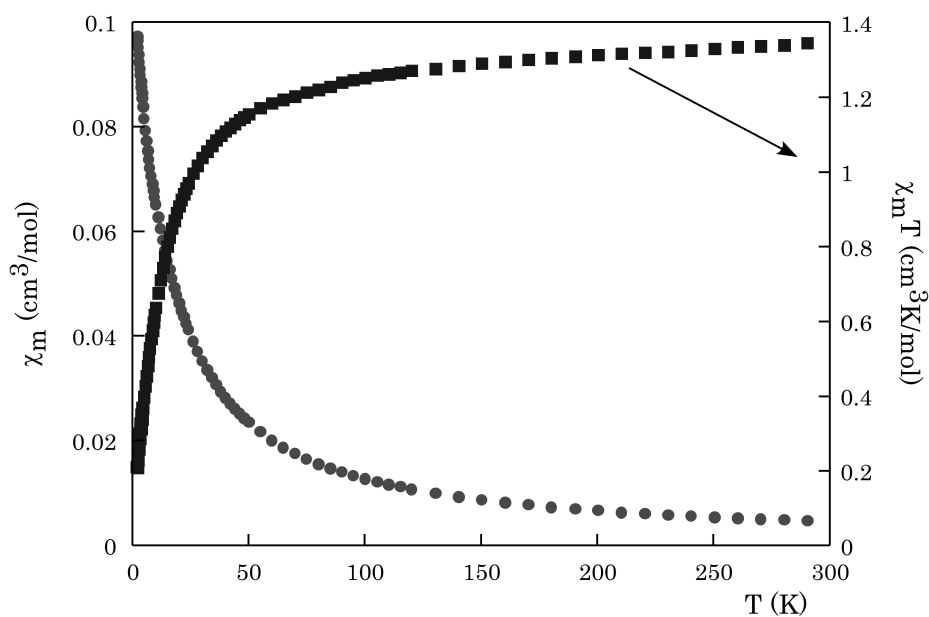


Fig. 3.24. Evolución térmica de las curvas χ_m y $\chi_m T$ para el compuesto NiPzV4.

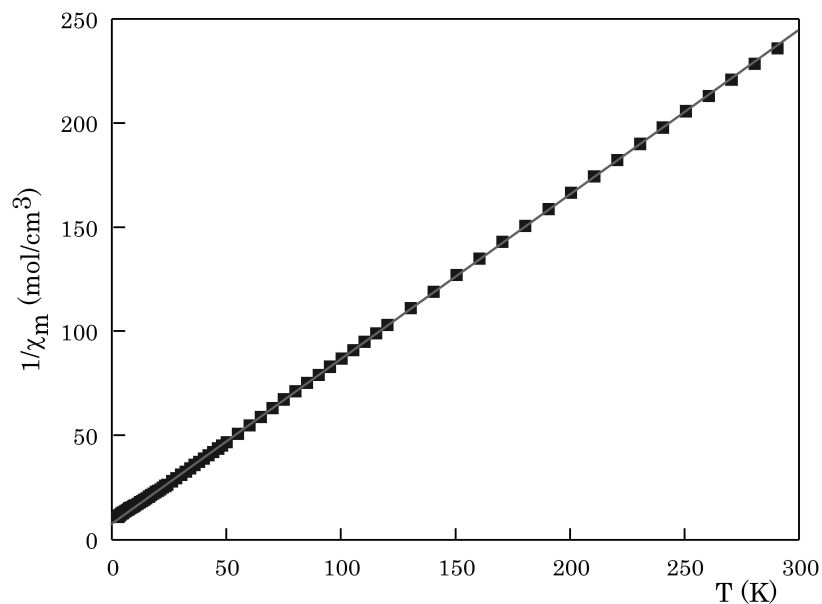


Fig. 3.25. Evolución térmica de $1/\chi_m$ de la fase NiPzV4 y ajuste de la recta correspondiente a la ley de Curie-Weiss.

Para lograr una mejor comprensión del comportamiento magnético de esta fase se han analizado las características estructurales de la misma. La mínima distancia a la que se encuentran dos iones Ni^{2+} es de $5.46(2)$ Å, demasiado larga como para que se produzca un canje magnético directo entre los centros metálicos. En esta fase, los átomos de níquel(II) no comparten ninguno de los átomos de su esfera de coordinación entre ellos, por lo que los caminos de canje más directos son de super-supercanje. Se pueden distinguir dos caminos por los cuales puede propagarse la interacción magnética, uno a través de un grupo vanadato, J_1 , y, otro, a través de las moléculas de pirazina, J_2 .

El camino J_1 discurre a través de la secuencia de átomos: Ni-O-V-O-Ni. En la figura 3.26 se representa un esquema de esta vía, en la que se pueden ver todos los átomos que participan en ella, así como las longitudes de sus enlaces. En este camino participan los orbitales $d_{x^2-y^2}$ del átomo Ni(1) y los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} del átomo Ni(2).

En el camino de canje J_2 , participan ligandos pirazina puente entre los centros paramagnéticos, por lo que, es posible que las interacciones magnéticas se propaguen a través del sistema π de la pirazina. En este caso, dependiendo del átomo de níquel, sería necesario el solapamiento de los orbitales d_{yz} y d_{xz} con la nube de electrones π .

Estos orbitales se encuentran totalmente ocupados, por lo que no son efectivos a la hora de propagar las interacciones magnéticas. Además, en este compuesto, el ángulo que forma el plano del anillo aromático con el eje z del átomo de níquel tiene un valor entre 45 y 58° . Esta inclinación del plano del anillo con respecto al plano ecuatorial del octaedro de níquel(II) tampoco favorece el solapamiento orbital.

Por todo ello, las interacciones magnéticas se propagarán a través de los enlaces σ de la molécula de pirazina. En este camino intervienen, por lo tanto, los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ de los átomos Ni(1) y Ni(2) y los orbitales σ de la pirazina. Las distancias de enlace de los átomos que constituyen este camino de canje se muestran en la figura 3.27. En la tabla 3.6 se recogen los ángulos de los enlaces implicados en los caminos de canje J_1 y J_2 .

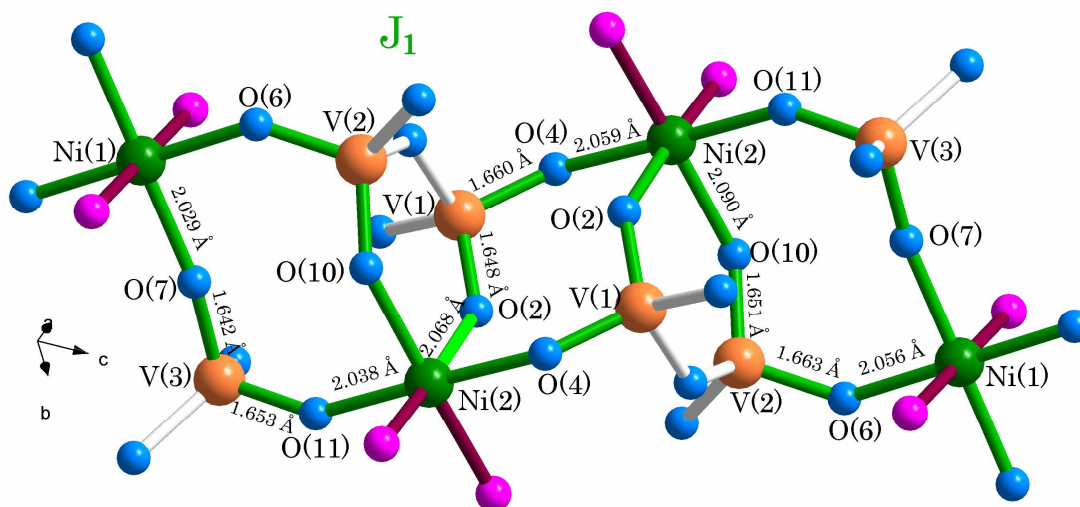


Fig. 3.26. Esquema del camino de super-supercanje J_1 , representado por los enlaces en color verde, de la fase NiPzV4.

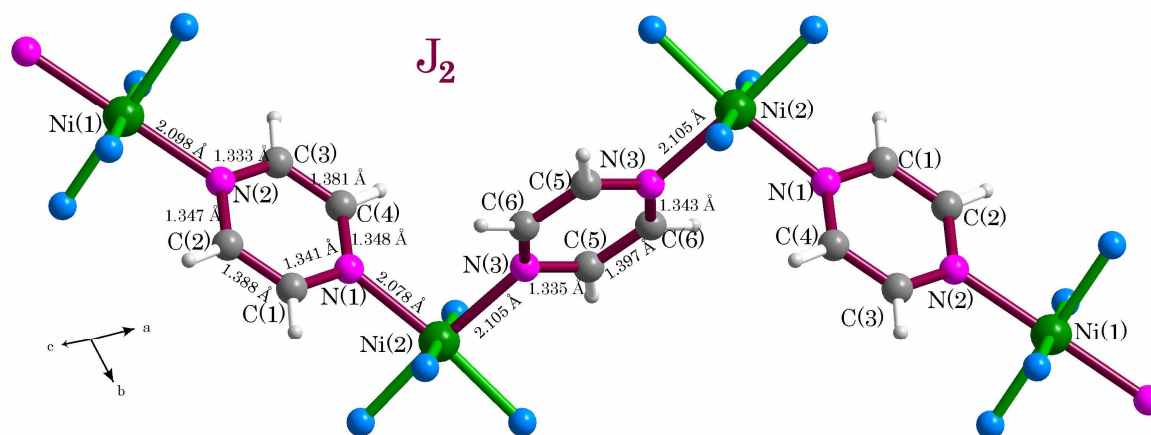


Fig. 3.27. Esquema del camino de super-supercanje J_2 , representado por los enlaces mostrados en color granate, de la fase NiPzV4.

La combinación de estos dos caminos de canje da lugar a un entramado tridimensional representado en la figura 3.28. El comportamiento magnético observado es el resultado de la competencia de ambas vías de canje.

Tabla 3.6. Ángulos de los enlaces implicados en los caminos de canje J_1 y J_2 de la fase NiPzV4.

J_1		J_2	
Ni(1)-O(6)-V(2)	136.6(1) °	Ni(1)-N(2)-C(2)	120.5(2) °
Ni(1)-O(7)-V(3)	166.1(2) °	Ni(1)-N(2)-C(3)	122.5(3) °
O(6)-V(2)-O(10)	111.3(1) °	N(2)-C(2)-C(1)	121.1(3) °
O(7)-V(3)-O(11)	109.4(1) °	N(2)-C(3)-C(4)	122.2(4) °
V(2)-O(10)-Ni(2)	140.3(1) °	C(2)-C(1)-N(1)	121.7(4) °
V(3)-O(11)-Ni(2)	147.9(1) °	C(3)-C(4)-N(1)	121.2(3) °
O(10)-Ni(2)-O(2)	89.5(1) °	C(1)-N(1)-Ni(2)	118.5(3) °
O(10)-Ni(2)-O(4)	92.2(1) °	C(4)-N(1)-Ni(2)	124.6(2) °
O(11)-Ni(2)-O(2)	90.4(1) °	N(1)-Ni(2)-N(3)	98.5(1) °
O(11)-Ni(2)-O(4)	178.5(1) °	Ni(2)-N(3)-C(6)	123.7(2) °
Ni(2)-O(2)-V(1)	139.9(1) °	Ni(2)-N(3)-C(5)	119.1(3) °
Ni(2)-O(4)-V(1)	132.5(1) °	N(3)-C(6)-C(5)	121.1(3) °
O(2)-V(1)-O(4)	111.5(1) °	N(3)-C(5)-C(6)	122.3(4) °

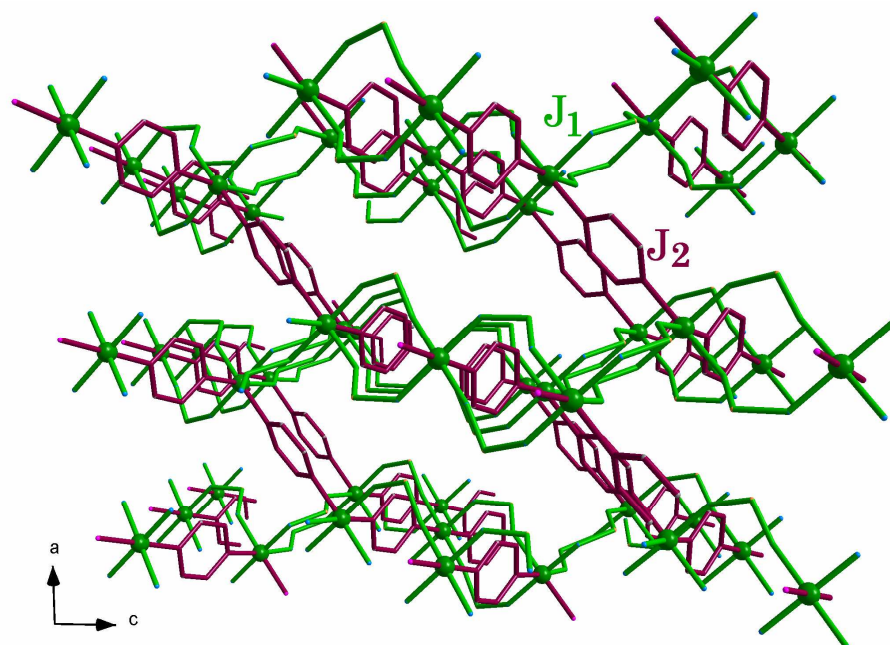


Fig. 3.28. Esquema de los caminos de canje J_1 y J_2 en la fase NiPzV4.

El ángulo de enlace medio en estas dos vías de canje es de 123(2) °, valor alejado de la ortogonalidad, lo que explica la predominancia de interacciones antiferromagnéticas en la fase NiPzV4²⁶.

Teniendo en cuenta las características estructurales descritas se han llevado a cabo ajustes de la evolución térmica de la susceptibilidad magnética con diferentes modelos. Se han obtenido resultados satisfactorios para el ajuste realizado con un modelo de cadenas aisladas, aunque ha sido necesario realizar una aproximación del campo molecular²⁷, que permite considerar el acoplamiento magnético más débil, entre un espín y los vecinos no considerados en el modelo inicial. La evolución térmica de χ para un modelo de cadenas de este tipo se ha modelado mediante la ecuación de Fischer y Dingle^{28,29}:

$$\chi = \frac{Ng^2\beta^2 S(S+1)}{3kT} \cdot \frac{1-u}{1+u}; \quad [3.8]$$

siendo $u = T/T_o - \coth(T_o/T)$ y $T_o = 2JS(S+1)/k$.

La susceptibilidad así obtenida se ha corregido utilizando la siguiente ecuación:

$$\chi'_i = \frac{\chi_i}{1 - (2zJ / Ng^2\beta^2)\chi_i} + \chi_{\text{TIP}} \quad [3.9]$$

De esta forma, se ha obtenido un óptimo ajuste de la curva experimental y unos valores de $g=2.31$, $J/k=-5.3$, $zJ'/k=-5.5$, $\chi_{\text{TIP}}=7.3 \cdot 10^{-5}$. El signo negativo de los valores de J corrobora que las interacciones son de tipo antiferromagnético. Sin embargo, el elevado valor de zJ'/k , superior al 10 % del valor de J/k , indica que el modelo teórico no es absolutamente correcto, aunque es una buena aproximación a la situación magnética real del compuesto, ya que tiene en cuenta la esperada interacción antiferromagnética.

²⁶ Goodenough, J. B., *Magnetism and the Chemical Bond*, 1963, Interscience, Nueva York.

²⁷ Carlin, R. L., *Magnetochemistry*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1986.

²⁸ Fischer, M. E., *Am. J. Phys.*, 1964, 32, 343.

²⁹ Dingle, R., Lines, M. E., Holt, S. L., *Phys. Rev.*, 1969, 187.

En la figura 3.29 se pueden observar los datos experimentales junto con los datos simulados para este modelo (en línea continua).

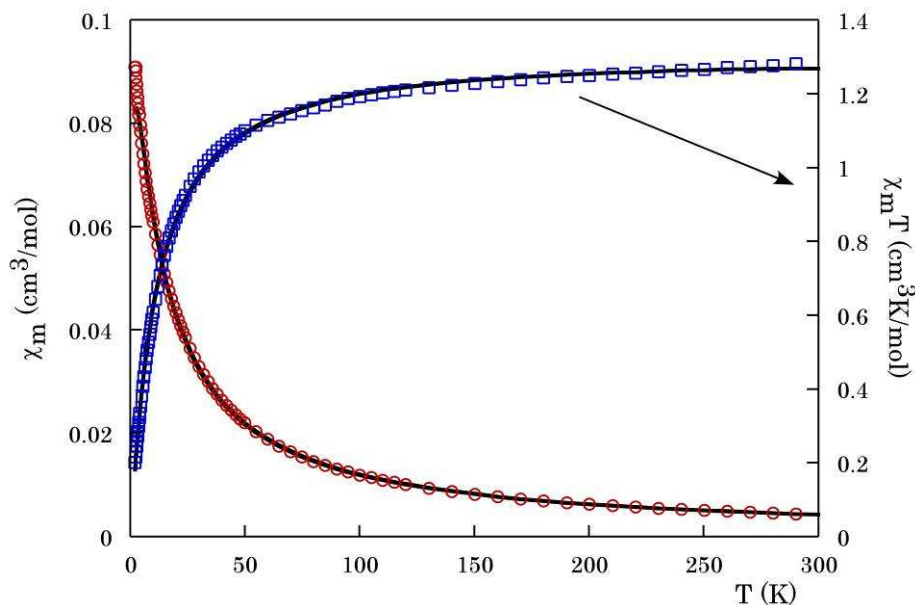


Fig. 3.29. Ajuste realizado para las curvas χ_m y $\chi_m T$. Los círculos y cuadrados representan la medida experimental y las líneas continuas el ajuste realizado para un modelo de cadenas de cationes Ni^{2+} .

El hecho de que se obtenga un ajuste razonable para un modelo de cadenas conlleva que uno de los dos caminos de canje propuestos es efectivo mientras que el otro no lo es.

CAPÍTULO 4

*VANADATOS DE NÍQUEL(II) Y
COBALTO(II) CON PIRIMIDINA*

4. VANADATOS DE NÍQUEL(II) Y COBALTO(II) CON PIRIMIDINA

4.1. Síntesis y Caracterización

4.1.1. Síntesis Hidrotermal

Las fases $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)(\text{VO}_3)_2$ y $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)(\text{VO}_3)_2$, denominadas con los acrónimos NiVPym y CoVPym, se han sintetizado en condiciones hidrotermales suaves, utilizando recipientes herméticos de teflón, a la temperatura de 120 °C y presión autógena.

Para la obtención del compuesto de níquel(II) se han empleado como reactivos de partida el nitrato de níquel hexahidratado, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, el metavanadato de sodio, NaVO_3 , y la molécula orgánica pirimidina, $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$. En las primeras pruebas de síntesis se han realizado diferentes barridos de pH con diferentes proporciones de reactivos y distintas temperaturas. Tras la observación de los productos obtenidos en las distintas pruebas bajo lupa binocular y posterior análisis por difracción de rayos X en muestra policristalina, se ha concluido que las mejores condiciones de síntesis para la fase NiVPym requieren una relación molar de los reactivos 1:1:2, y un calentamiento a 120 °C durante 3 días.

Se han pesado 250 mg (0.86 mmol) de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 209.6 mg (1.72 mmol) de NaVO_3 y se han disuelto en 15 ml de agua destilada. Posteriormente, se ha añadido 65 μl (0.86 mmol) de pirimidina con una micropipeta, lo que ha producido la formación de una suspensión verde, siendo el valor de pH 5.5.

Esta suspensión, introducida en un recipiente de politetrafluoroetileno, cerrado herméticamente e introducido en una carcasa de acero, se ha llevado a

una estufa de convección de aire a 120 °C, manteniéndose en la misma durante 3 días. Después de este periodo, se ha extraído el sistema de la estufa para enfriarse lentamente hasta temperatura ambiente.

El producto de la reacción se ha filtrado y se ha lavado con abundante agua destilada y acetona, y se ha dejado secar al aire. La fase se ha obtenido en forma de muestra policristalina de color verde claro.

Se han modificado las condiciones de reacción con el objetivo de conseguir monocristales de la fase. Para ello, se han variado el pH, la proporción relativa y la concentración global de los reactivos, la temperatura de reacción, el factor de llenado del teflón, variables, estas dos últimas, que influyen directamente en la presión autógena que se alcanza durante la reacción. También, se han empleado codisolventes como butanol y metanol. Todas estas modificaciones no han conducido a una mejor cristalización de la fase, por lo que se ha optado por hacer el estudio completo de la misma a partir de muestra policristalina.

En la síntesis de la fase CoVPym se ha partido de los reactivos $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaVO_3 y pirimidina ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$). Se ha regulado el pH de la mezcla añadiendo una disolución de HCl ó de NaOH, ambas en concentración 1M, con el fin aumentar o disminuir el pH. Se han realizado barridos de pH a diferentes concentraciones relativas y globales de los reactivos y a diferentes temperaturas.

Este procedimiento ha permitido determinar las mejores condiciones de síntesis para esta fase. Se han pesado 350 mg (1.20 mmol) del compuesto $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 293.5 mg (2.40 mmol) de NaVO_3 y se han disuelto en 30 ml de agua destilada. Después, se han añadido 95.9 μl (1.20 mmol) de pirimidina con una micropipeta, obteniéndose una suspensión amarilla con un pH de 6.4.

Esta suspensión, introducida en un recipiente de teflón, cerrado éste con su correspondiente carcasa de acero, se ha mantenido en una estufa a 120 °C durante 3 días. Tras este tiempo, se ha dejado enfriar el sistema lentamente hasta temperatura ambiente.

De esta forma, se ha obtenido la fase CoVPym en forma de cristales marrones rojizos. Estos cristales presentan un hábito prismático, tal y como se muestra en la figura 4.1.

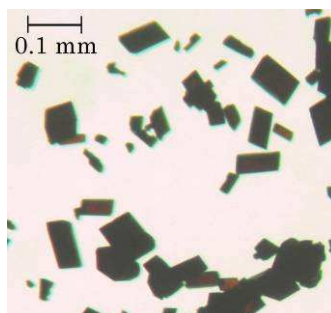


Fig. 4.1. Fotografía tomada de una preparación de cristales de la fase CoVPym en una lupa binocular.

4.1.2. Difracción de Rayos X en Muestra Policristalina

Durante los primeros estadios del estudio de los compuestos NiVPym y CoVPym se ha empleado la difracción de rayos X en muestra policristalina para obtener los parámetros de la celda unidad y determinar la pureza de las fases sintetizadas. Estos difractogramas se han realizado en un difractómetro Philips PW1710.

La asignación de los índices hkl de los máximos de difracción presentes en los difractogramas de las fases NiVPym y CoVPym se ha realizado con el programa TREOR90¹ (figuras de mérito $M(20) = 26$ y 11 , respectivamente). Con los parámetros de celda obtenidos se ha llevado a cabo el análisis de perfil completo, sin modelo estructural, de los diagramas de difracción, *Pattern Matching*, utilizando el programa FULLPROF², afinándose los parámetros de celda, el desplazamiento de la muestra con respecto al eje del difractómetro, la forma de los máximos de difracción, así como, la evolución angular de su anchura a media altura y su asimetría. Con este análisis se ha podido confirmar la pureza química de las preparaciones. La simetría deducida ha sido la correspondiente al grupo de Laue $2/m$ para el compuesto de cobalto(II) y la $2/m2/m2/m$ para el de níquel(II). En la figura 4.2 se muestran los diagramas de difracción de ambas fases una vez realizado el afinamiento. Los parámetros afinados se recogen en la tabla 4.1.

¹ Werner, P. E., Eriksson, L., Westdahl, M., *J. Appl. Crystallogr.*, **1985**, 18, 367.

² Rodríguez-Carvajal, J., *FullProf Program: Rietveld Pattern Matching Analysis of Powder Pattern*, **1994**.

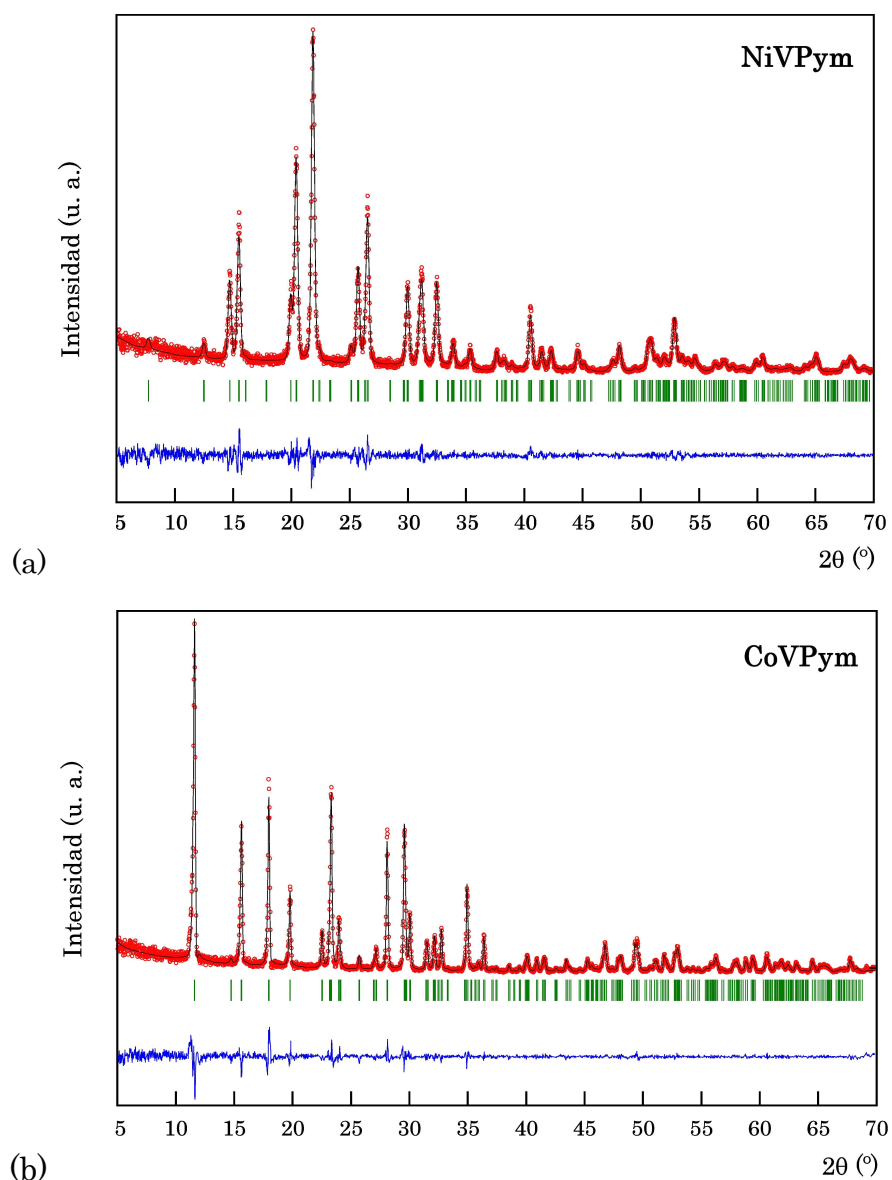


Fig. 4.2. Análisis de perfil completo sin modelo estructural de los diagramas de difracción de las fases (a) NiVPym y (b) CoVPym. Diagrama observado (puntos), diagrama calculado (línea continua) y diagrama diferencia (parte inferior).

Tabla 4.1. Parámetros de la celda unidad afinados para las fases NiVPym y CoVPym.

	Laue.	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$\beta(^{\circ})$	$V(\text{Å}^3)$
NiVPym	2/m2/m2/m	11.442(1)	7.089(1)	5.513(1)	-	447.0(1)
CoVPym	2/m	12.915(1)	9.875(1)	7.056(1)	111.48(1)	837.4(1)

4.1.3. Espectroscopia Infrarroja

Los espectros infrarrojos de ambas fases se han realizado en un espectrofotómetro IR con transformada de Fourier desde 4000 a 400 cm^{-1} (Figs. 4.3 y 4.4). Para ello, se han preparado sendas pastillas con bromuro potásico al 1% de cada fase.

En ambos espectros podemos observar las bandas producidas por las vibraciones de los enlaces correspondientes a la molécula pirimidina en los intervalos de número de onda de 3130 a 2850 cm^{-1} y de 1610 a 1000 cm^{-1} . En la región del espectro comprendida entre 950 y 500 cm^{-1} , se encuentran las bandas de absorción debidas a los diferentes enlaces V-O. Las diferencias que se observan en este conjunto de bandas sugieren que la subestructura de los poliedros de coordinación de vanadio(V) presente en las fases puede ser diferente.

En la región comprendida entre 3130 y 2850 cm^{-1} aparecen las bandas relacionadas con la vibración de los enlaces C-H del anillo aromático de pirimidina. Los enlaces C-C y C-N del anillo absorben en el intervalo comprendido entre 1610 y 1000 cm^{-1} .

Las vibraciones de tensión antisimétrica de los enlaces V-O-V aparecen a 940 cm^{-1} para el compuesto de cobalto y a 950 cm^{-1} para el de níquel. Las vibraciones de tensión simétrica de estos mismos enlaces se observan a 695 cm^{-1} para ambos compuestos. A 921 y 883 cm^{-1} se detectan las bandas ocasionadas por la vibración de tensión antisimétrica de los enlaces V-O-M para la fase CoVPym, y a 828 cm^{-1} para la fase NiVPym. Las correspondientes vibraciones de tensión simétrica aparecen a 618 y 560 cm^{-1} para la fase de cobalto y a 656 cm^{-1} para la fase de níquel.

En la tabla 4.2 se muestra la asignación de las bandas de absorción observadas en los espectros, debidas a los diferentes modos de vibración de los enlaces presentes en las fases.

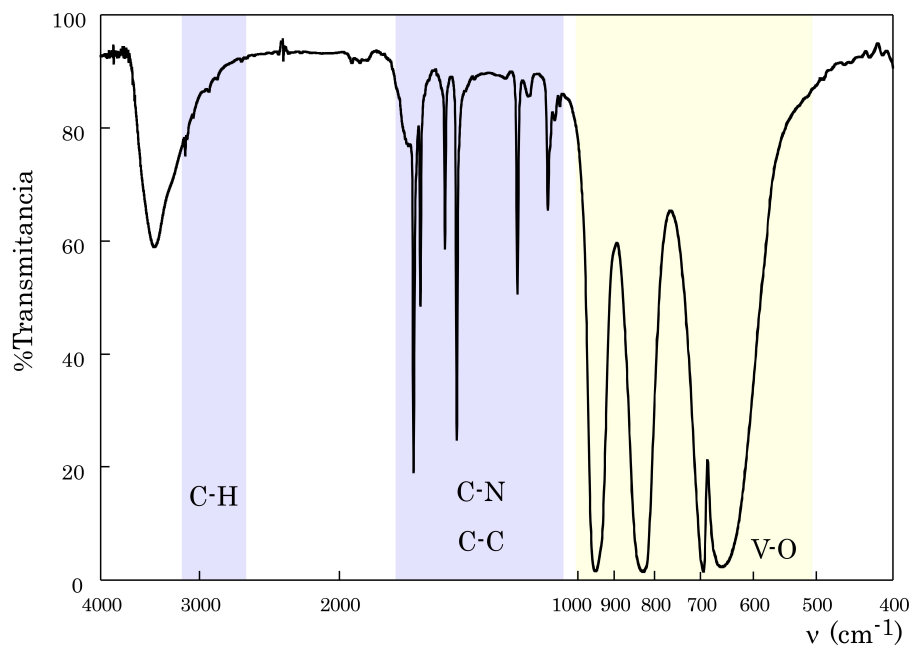


Fig. 4.3. Espectro infrarrojo de la fase NiVPym.

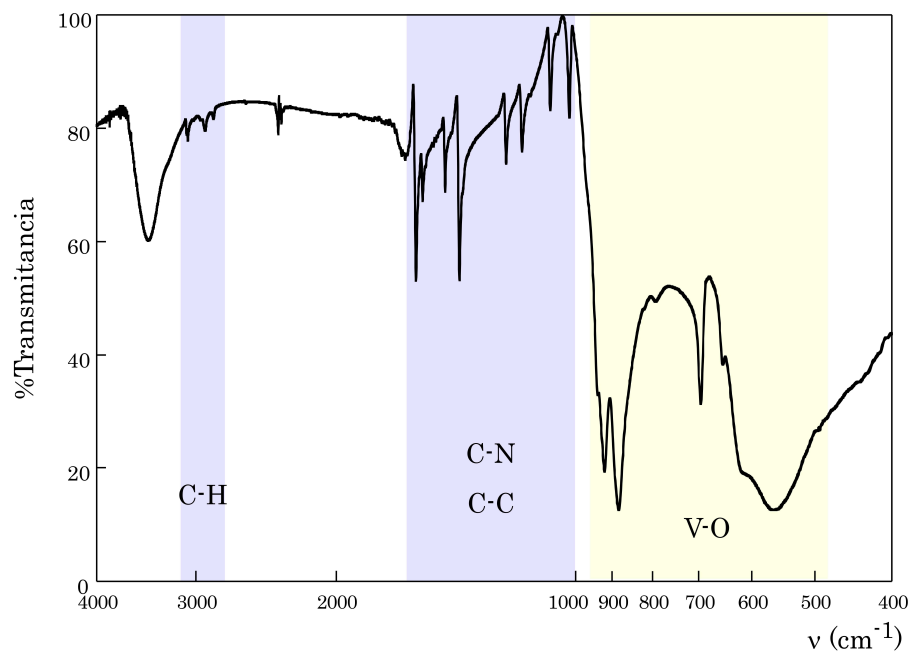


Fig. 4.4. Espectro infrarrojo de la fase CoVPym.

Tabla 4.2. Posición de las bandas observadas (en cm^{-1}) en los espectros infrarrojo de las fases *CoVPym* y *NiVPym*, junto con sus asignaciones (ν = vibración de tensión, δ = vibración de flexión; f = fuerte, m = media, d = débil, h = hombro)

	<i>NiVPym</i>		<i>CoVPym</i>	
	Posición	Asignación	Posición	Asignación
Pirimidina	3130(d), 3110(d), 3055(d), 2923(d), 2850(d)	$\nu(\text{C-H})$	3071(d), 2922(d), 2853(d)	$\nu(\text{C-H})$
	1610(f), 1580(m), 1470(m), 1419(f), 1191(m), 1089(d)	$\nu(\text{C-C})$ y $\nu(\text{C-N})$	1585(m), 1554(d), 1458(d), 1400(m), 1221(d), 1163(d), 1074(d), 1018(d)	$\nu(\text{C-C})$ y $\nu(\text{C-N})$
Grupo Vanadato	950(f)	$\nu_{\text{as}}(\text{V-O-V})$	940(h)	$\nu_{\text{as}}(\text{V-O-V})$
	828(f)	$\nu_{\text{as}}(\text{V-O-Ni})$	921(f), 883(f)	$\nu_{\text{as}}(\text{V-O-Ni})$
	695(f)	$\nu_{\text{s}}(\text{V-O-V})$	695(f)	$\nu_{\text{s}}(\text{V-O-V})$
	656(f)	$\nu_{\text{s}}(\text{V-O-Ni})$	618(f), 560(f)	$\nu_{\text{s}}(\text{V-O-Ni})$

4.1.3. Análisis Químico y Medida de Densidad

El contenido en vanadio, níquel y cobalto de las fases *NiVPym* y *CoVPym* se ha determinado a partir de medidas de Espectroscopia de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-AES). Por otra parte, el Análisis Elemental ha permitido conocer los porcentajes de nitrógeno, carbono e hidrógeno. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.3.

Tabla 4.3. Datos obtenidos mediante ICP-AES y Análisis Elemental (%) para las fases *NiVPym* y *CoVPym*.

		ICP-AES		Análisis Elemental		
		M(II)	V	N	C	H
<i>NiVPym</i>	<i>exp.</i>	18.4(2)	30.5(2)	7.9(2)	13.9(2)	1.3(2)
	<i>calc.</i>	17.43	30.26	8.32	14.27	1.20
<i>CoVPym</i>	<i>exp.</i>	17.6(2)	30.3(2)	8.3(1)	14.2(1)	1.1(2)
	<i>calc.</i>	17.49	30.24	8.32	14.26	1.20

La densidad de ambas fases se ha determinado por el método de flotación³. Para preparar la mezclas de disolventes se han empleado el diiodometano (CH_2I_2 , $\rho = 3.222 \text{ g/cm}^3$), y el diclorometano (CH_2Cl_2 , $\rho = 1.325 \text{ g/cm}^3$). A partir de muestras en forma de polvo policristalino de las fases NiVPym y CoVPym, se han preparado pastillas, en una prensa hidráulica, empleando un pastillero de 13 mm de diámetro. Se ha tomado un fragmento de estas pastillas y se ha introducido en el seno de la mezcla de disolventes. Ha sido necesario el empleo de muestra policristalina al no haber obtenido monocristales de la fase NiVPym. También, en el caso de la fase CoVAep, se ha considerado conveniente utilizar cristales pulverizados, dado que, su pequeño tamaño. La densidad de la mezcla se ha variado, añadiendo uno u otro disolvente, hasta alcanzar una densidad igual a la de la muestra. Por este método, se ha obtenido que la densidad de la fase NiVPym es $2.49(1) \text{ g/cm}^3$ y la de la fase CoVPym es $2.64(1) \text{ g/cm}^3$.

Los resultado de los análisis químicos, junto con las medidas de densidad, han permitido proponer las fórmulas químicas de ambos compestos: $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)(\text{VO}_3)_2$ y $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)(\text{VO}_3)_2$.

4.2. Estudio Estructural

4.2.1. Toma de datos, resolución y afinamiento de las estructuras

FASE NiVPym

El estudio estructural de la fase NiVPym se ha abordado a partir de datos de difracción de rayos X en muestra policristalina, por no disponer de monocristales de tamaño suficiente. La muestra se ha pulverizado en un mortero de ágata para conseguir su total homogenización. Después, se ha depositado en un portamuestras creando una capa del compuesto lo más uniforme posible con ayuda de unas gotas de acetona.

Las intensidades difractadas se han medido en un difractómetro Bruker D8 Advance Vario, dotado de un monocromador primario (con lo que se ha

³ Román, P., Gutiérrez-Zorrilla, J. M., *J. Chem. Educ.*, **1985**, 62, 167.

eliminado la radiación $K\alpha_2$ del anticátodo de cobre) y un detector de estado sólido SolX con una ventana de discriminación de energías optimizada para la radiación $K\alpha_1$ del cobre. Las intensidades difractadas se han recogido desde 10 hasta 110 ° en 2θ , con un paso de 0.02 ° y un tiempo de medida por paso de 30 s.

El proceso seguido para la resolución y afinamiento de la estructura de la fase NiVPym se muestra en el esquema de la figura 4.5. En primer lugar, se ha llevado a cabo la asignación de los índices de difracción de los 22 primeros máximos del difratograma. Este proceso se ha realizado con el programa TREOR90⁴, y ha proporcionado como mejor solución una celda rómbica equivalente a la obtenida en la etapa de caracterización, con parámetros de celda $a = 11.44 \text{ \AA}$, $b = 7.09 \text{ \AA}$, $c = 5.51 \text{ \AA}$, $V = 447.19 \text{ \AA}^3$. Las figuras de mérito para esta celda, que ha indexado todos los máximos de difracción del difratograma, son $M(20) = 66$ y $F(20) = 79$.

La celda obtenida se ha evaluado mediante un afinamiento de perfil completo sin modelo estructural, utilizando el grupo de Laue $2/m2/m2/m$ con celda primitiva, P. Este afinamiento se ha llevado a cabo con el programa FULLPROF⁵, pudiéndose evaluar las extinciones sistemáticas presentes en el difratograma de la fase NiVPym.

Tras este análisis se ha deducido que los posibles grupos espaciales son Pma2 o Pmam. Debido a que al afinar el diagrama de difracción con ambos grupos espaciales se han obtenido índices de acuerdo semejantes, se ha decidido abordar el estudio, en primer lugar, utilizando el de mayor simetría, Pmam. Para ello, se ha transformado la celda previamente al grupo estándar Pmma. Posteriormente, durante el proceso de resolución estructural, se ha podido confirmar que el grupo espacial es el centrosimétrico al encontrarse dos átomos, Ni y O(3), sobre sendos centros de inversión.

⁴ Werner, P. E., Eriksson, L., Westdahl, M., *J. Appl. Crystallogr.*, **1985**, 18, 367.

⁵ Rodríguez-Carvajal, J., *FullProf Program: Rietveld Pattern Matching Analysis of Powder Pattern*, **1994**.

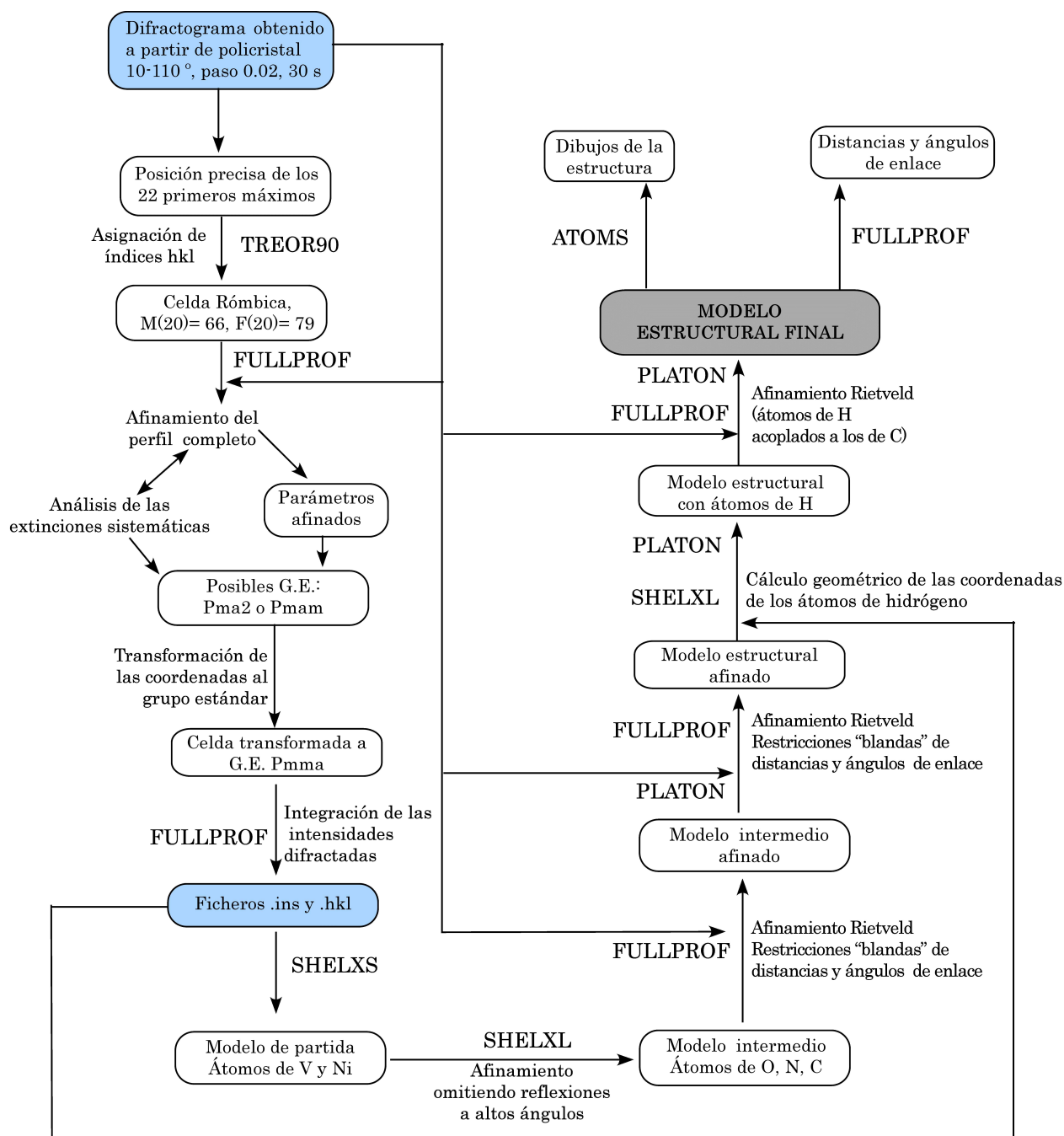


Fig. 4.5. Esquema del proceso seguido en la toma de datos, resolución y afinamiento estructural de la fase NiVPym en muestra policristalina.

A partir del afinamiento de perfil completo sin modelo estructural del difractograma y utilizando el grupo espacial Pmma, se han obtenido los datos de intensidades integradas y se han construido los ficheros de entrada (.ins y .hkl) del programa SHELXS97⁶, con el que se ha abordado la resolución estructural *ab-initio* de la fase. La resolución por métodos directos ha permitido localizar las posiciones de los átomos de níquel y vanadio.

Las posiciones de los átomos más ligeros se han obtenido omitiendo las reflexiones de altos ángulos (en las que los átomos pesados contribuyen mayoritariamente). De esta forma, se ha podido deducir, del mapa de densidades electrónicas, las posiciones de los átomos de oxígeno, nitrógeno y carbono.

Este modelo estructural intermedio se ha introducido en un afinamiento Rietveld, utilizando como variables las coordenadas atómicas y los parámetros de celda y perfil obtenidos en el afinamiento de perfil completo, realizado sin modelo estructural. Durante el afinamiento, ha sido preciso introducir restricciones para las distancias y ángulos de enlace de la molécula de pirimidina.

En primer lugar, se han afinado los parámetros de celda y de perfil, para ir introduciendo, en afinamientos sucesivos, las coordenadas atómicas y el factor térmico global. Una vez alcanzada la convergencia se ha calculado geoméricamente la posición de los átomos de hidrógeno de la molécula de pirimidina utilizando el programa SHELXL97⁷.

El afinamiento final se ha efectuado utilizando el modelo estructural completo, con las coordenadas de los átomos de hidrógeno acopladas a las de los átomos de carbono correspondientes. Los factores térmicos no se han podido afinar individualmente para cada uno de los átomos, por lo que se han agrupado y afinado conjuntamente; por un lado, los átomos de Ni y V, por otro, los átomos de oxígeno y nitrógeno y por último, los átomos de carbono e hidrógeno. Los valores finales para los factores de acuerdo son $R_{\text{Bragg}} = 3.65$,

⁶ Sheldrick, G. M., *SHELXS97: Program for the Solution of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, 1997.

⁷ Sheldrick, G. M., *SHELXL97: Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, 1997.

$R_p = 10.5$, $R_{wp} = 14.3$. Los difractogramas observado y calculado no muestran diferencias significantes (Fig. 4.6)

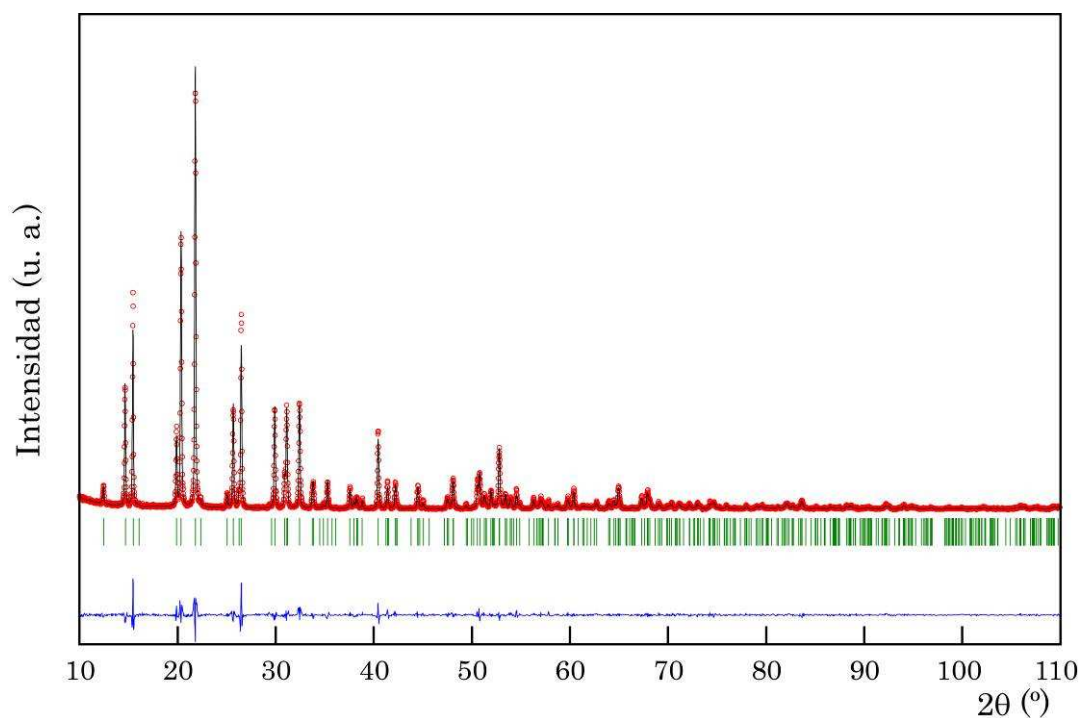


Fig 4.6. Difractogramas observado (círculos), calculado (línea continua) y diferencia (línea inferior) para la fase NiVPym, finalizado el afinamiento Rietveld.

En los diferentes estadios del proceso de resolución y afinamiento Rietveld, se han realizado cálculos geométricos mediante el programa PLATON⁸.

Los parámetros cristalográficos y las condiciones de la toma de datos y del afinamiento de la estructura se muestran en la tabla 4.4. Las distancias y ángulos de enlace, así como la valencia de cada átomo (Anexo A), se han calculado mediante el programa FULLPROF⁹.

⁸ Spek, A. L., *Platon94, Program for the Automated Analysis of Molecular Geometry*, University of Utrecht, Netherland, 1994.

⁹ Rodríguez-Carvajal, J., *FullProf Program: Rietveld Pattern Matching Analysis of Powder Pattern*, 1994.

Tabla 4.4. *Parámetros cristalográficos, condiciones de la toma de datos y del afinamiento de la estructura de la fase NiVPym.*

NiVPym	
Fórmula	Ni(C ₄ H ₄ N ₂)(VO ₃) ₂
Peso Molecular	336.66
Sistema Cristalino	Rómbico
Grupo Espacial (n°)	Pmma (51)
a (Å)	11.4462 (4)
b (Å)	5.5143 (2)
c (Å)	7.0976 (3)
Volumen (Å ³), Z	447.98(3), 2
ρ _{obs.} , ρ _{calc.} (g/cm ³)	2.49 (1), 2.495
F(000)	328
Toma de Datos	
Temperatura (K)	298
Difractómetro	Bruker D8 Advance
Longitud de onda, λ(Cu-Kα ₁) (Å)	1.54053
Coefficiente de absorción, μ (mm ⁻¹)	4.96
Intervalo de 2θ, tamaño de paso (°)	10-110, 0.02
Tiempo por paso (s)	30
Puntos del difractograma	5001
N° de reflexiones	357
Afinamiento Estructural	
Parámetros estructurales / de perfil	15 / 14
Restricciones	5
Átomos o grupos afinados	7
R _{Bragg} , R _F , R _p , R _{wp} (%)	3.65, 3.96, 10.5, 14.3
χ ² (%)	1.54

$$R_{\text{Bragg}} = \frac{\sum |I_i - I_{ic}|}{\sum I_i}; R_F = \frac{\sum (I_i^{1/2} - I_{ic}^{1/2})}{\sum (I_i)^{1/2}}; R_p = \frac{\sum |y_i - y_{ic}|}{\sum y_i}; R_{wp} = \frac{\sum [w_i(y_i - y_{ic})^2]}{\sum w_i y_i^2}^{1/2}$$

FASE CoVPym

Para llevar a cabo el estudio estructural de la fase CoVPym, se han observado las diferentes preparaciones de monocristales en una lupa binocular con luz polarizada, seleccionándose los cristales de tamaño adecuado que posean la calidad suficiente para realizar una toma de datos de difracción de monocristal. Estos cristales se han fijado al extremo de una fibra de vidrio para poder ser colocados en el difractómetro. En la figura 4.7 se muestra uno de los cristales con el que se ha realizado la toma de datos.

Las datos de difracción se han recogido, a temperatura ambiente, en un difractómetro Oxford Diffraction Xcalibur2, dotado de un tubo de rayos X con anticátodo de Molibdeno ($\text{Mo-K}\alpha = 0.71073 \text{ \AA}$) y un detector de área CCD Shapphire 2.

Se ha realizado una toma de intensidades preliminar mediante un programa estándar de cinco minutos de duración, con el fin de deducir los posibles parámetros de celda a partir de un número reducido de imágenes. A través de estas imágenes y de la indexación realizada, se ha deducido que el cristal está maclado. Se han realizado otras tomas de datos cortas a otros cristales, observándose que todos ellos se encuentran maclados. Ante la imposibilidad de trabajar con un monocristal, se ha optado por realizar una toma de datos completa de uno de los cristales maclados, midiendo máximos de difracción en toda la esfera de Ewald.

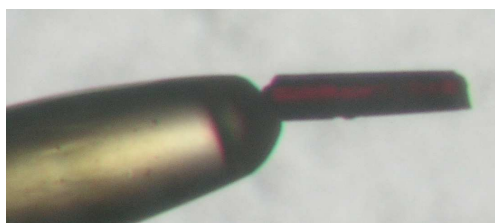


Fig. 4.7. *Fotografía del cristal seleccionado (0.150 mm x 0.018 mm x 0.017 mm) para la toma de datos de difracción de rayos X.*

Una vez finalizado el proceso de toma de datos, se ha procedido a la reducción de los mismos, incluyendo las correcciones de Lorentz y polarización¹⁰. La reducción de los datos se ha llevado a cabo con el programa CrysAlisPro¹¹, teniendo en cuenta la contribución monoclinica de dos individuos en el diagrama de difracción registrado. Mediante un análisis de los máximos difractados se han localizado los correspondientes a cada uno de los componentes, y se han afinado los parámetros de celda para cada uno de ellos. Los individuos de la macla están relacionados a través de una rotación de 180 ° alrededor del eje x. Tras la identificación de ambos componentes se ha realizado una indexación conjunta.

Posteriormente, se han podido transformar los datos de intensidad difractada en factores de estructura. En primer lugar, se han integrado las intensidades de uno de los individuos sin solapamiento con las del otro individuo, generando un fichero HKLF4, que ha servido para la resolución de la estructura. Se ha generado también un fichero HKLF5, utilizando las reflexiones de ambos cristales, que cumplieran las condiciones de estar totalmente solapadas o totalmente separadas. Debido a la métrica de la celda unidad y a la ley de macla que presentan los cristales, todas las reflexiones cumplen alguna de estas condiciones, ya que las reflexiones coinciden completamente cada tres familias de planos, y se encuentran totalmente separadas para las dos familias de planos intermedias. Esto se puede observar en el dibujo de la figura 4.8. El fichero HKLF5, que incluye las reflexiones de ambos individuos, se ha empleado para afinar la estructura.

Como se ha mencionado anteriormente se ha utilizado el fichero HKLF4 para la resolución de la estructura de la fase CoVPym. Para ello, se ha ejecutado el programa SHELXS97¹², incluido en el paquete de programas WINGX¹³, utilizando la opción de métodos directos. Esto ha permitido obtener las coordenadas de los átomos de vanadio y de cobalto. A través del mapa de densidad electrónica se ha deducido la posición de los átomos de oxígeno, nitrógeno y carbono.

¹⁰ Yingua, W., *J. Appl. Crystallogr.*, **1987**, 20, 258.

¹¹ Oxford Diffraction Ltd., *CrysAlisPro version 171.32.15*, **2008**.

¹² Sheldrick, G. M., *SHELXS97: Program for the Solution of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.

¹³ Farrugia, L. J., *J. Appl. Crystallogr.*, **32**, 837, **1999**.

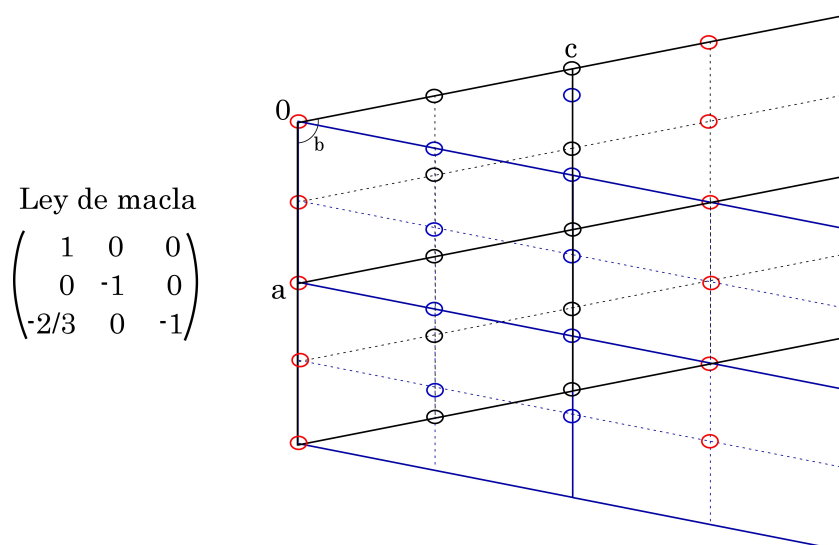


Fig 4.8. Ley de macla y representación a escala de las celdas unidad de los dos individuos de la macla. Los círculos representan las reflexiones observadas por difracción de rayos X. En color rojo se representan las reflexiones coincidentes.

Una vez obtenido el modelo estructural, se ha procedido a su afinamiento. Para ello, se ha tomado el fichero HKLF5 y se ha introducido la orden BASF 0.5 en el fichero de entrada del programa de afinamiento, SHELXL97¹⁴. Esta orden es un factor de escala que relaciona ambos componentes de la macla. Como consecuencia de utilizar este nuevo fichero de intensidades, la densidad electrónica residual ha disminuido apreciablemente y se han conseguido unos buenos factores de acuerdo. La posición de los átomos de hidrógeno se ha calculado geoméricamente. Para finalizar, se han introducido factores térmicos anisotrópicos para todos los átomos, excepto para los de hidrógeno. El factor de escala BASF tras el último afinamiento es de 0.624(1), lo que significa que el 62.4 % de la intensidad difractada proviene de uno de los individuos y el 37.6 % restante, del segundo individuo de la macla.

En la tabla 4.5 se muestran los parámetros cristalográficos correspondientes a la toma de datos, resolución y afinamiento estructural. Las tablas de coordenadas atómicas, factores térmicos, distancias, ángulos de enlace y resultados de los cálculos de valencia de enlace se presentan en el Anexo A (tabla A.4.4).

¹⁴ Sheldrick, G. M., *SHELXL97: Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, 1997.

Tabla 4.5. Parámetros cristalográficos, condiciones de la toma de datos y del afinamiento del compuesto CoVPym.

CoVPym	
Fórmula de la unidad asimétrica	Co(C ₄ H ₄ N ₂)(VO ₃) ₂
Peso Molecular	336.90
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial (n°)	C 2/c (15)
a (Å)	12.899(5)
b (Å)	9.859(2)
c (Å)	7.051(1)
β (°)	111.41(3)
Volumen (Å ³)	834.8(4)
Z	4
ρ _{obs.} , ρ _{calc.} (g/cm ³)	2.64(1), 2.681
F(000)	652
Toma de Datos	
Difractómetro	Oxford Diffraction Xcalibur2
Temperatura (K)	293(2)
Radiación, λ (Mo, Kα)	0.71073
Coefficiente de absorción, μ (mm ⁻¹)	4.165
Dimensión del cristal (mm)	0.150 x 0.018 x 0.017
Intervalos de θ (°)	3.39 - 32.22
Intervalo h, k, l	-18 ≤ h ≤ 19, ±14, -8 ≤ l ≤ 10
N° de reflexiones medidas	4969
N° de reflexiones únicas	2310
R(int)	0.117
Afinamiento Estructural	
Datos / Restricciones / Parámetros	2722 / 0 / 72
BASF	0.624(1)
Factores de acuerdo [I>2σ(I)]	R1 = 0.0394, wR2 = 0.0942
Factores de acuerdo [Todas]	R1 = 0.0521, wR2 = 0.0974
w = 1/[σ ² F _o ² +(xp) ² +yp],	x = 0.0593, y = 0
p = [máx F _o ² +2 F _c ²]/3	
Máximo y mínimo pico de densidad residual (e.Å ⁻³)	1.031 y -0.589
Bondad del ajuste (G.O.F.)	0.963

$$R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} ; wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(|F_o| - |F_c|)^2}{\sum w|F_o|^2}}$$

4.2.2. Descripción de las estructuras

ESTRUCTURA DE LA FASE NiVPym

La fase NiVPym presenta un entramado tridimensional formado por tetraedros $[\text{VO}_4]$, octaedros $[\text{NiO}_4\text{N}_2]$, y moléculas de pirimidina.

Los tetraedros de vanadio(V) se encuentran unidos entre sí a través de vértices, formando cadenas $[\text{VO}_3]_n$. Estas cadenas se disponen paralelamente a la dirección $[1\ 0\ 0]$.

Los cationes de níquel(II) se disponen en un entorno de coordinación octaédrico, en el que los cuatro vértices del octaedro en posición ecuatorial son oxígenos que comparte con los átomos de vanadio(V), y los otros dos vértices, en axial, son átomos de nitrógeno de las moléculas de pirimidina, que se encuentran actuando de puente entre dos iones de níquel(II). Por ello, se puede describir una segunda cadena de octaedros de átomos de níquel unidos por moléculas de pirimidina en la dirección $[1\ 0\ 0]$.

Cada uno de los cationes de níquel(II) se encuentra unido a los átomos de oxígeno O(1) de cuatro cadenas de vanadio diferentes, generándose así, el entramado tridimensional que se presenta en la figura 4.9.

Las distancias Ni-O(1) y Ni-N son muy similares, 2.060(4) Å y 2.017(7) Å, respectivamente. Los ángulos *cis* de los octaedros son muy cercanos a 90 °, variando desde 86.6(3) hasta 93.4(3) °, y los *trans* son de 180 °. Esta alta regularidad del entorno octaédrico se debe a que el catión níquel(II) se encuentra en posición especial, sobre un centro de inversión.

En los tetraedros de vanadio(V) existen dos distancias largas, de 1.793(3) y 1.795(1) Å, y dos cortas, de 1.643(4) Å. Como es habitual¹⁵, las distancias largas son las de los enlaces V-O de las aristas compartidas con otros tetraedros de vanadio(V) y, las cortas, corresponden a aquellos oxígenos que se unen tanto al catión vanadio como al níquel. Los ángulos que forman estos enlaces varían desde 114.3(2) hasta 107.7(3) °. El ángulo V-O(2)-V es de 150.87(5) ° y el ángulo V-O(3)-V es de 180 °.

¹⁵ Shanon, R. D., Calvo, C., *J. Solid State Chem.*, **1973**, 6, 538.

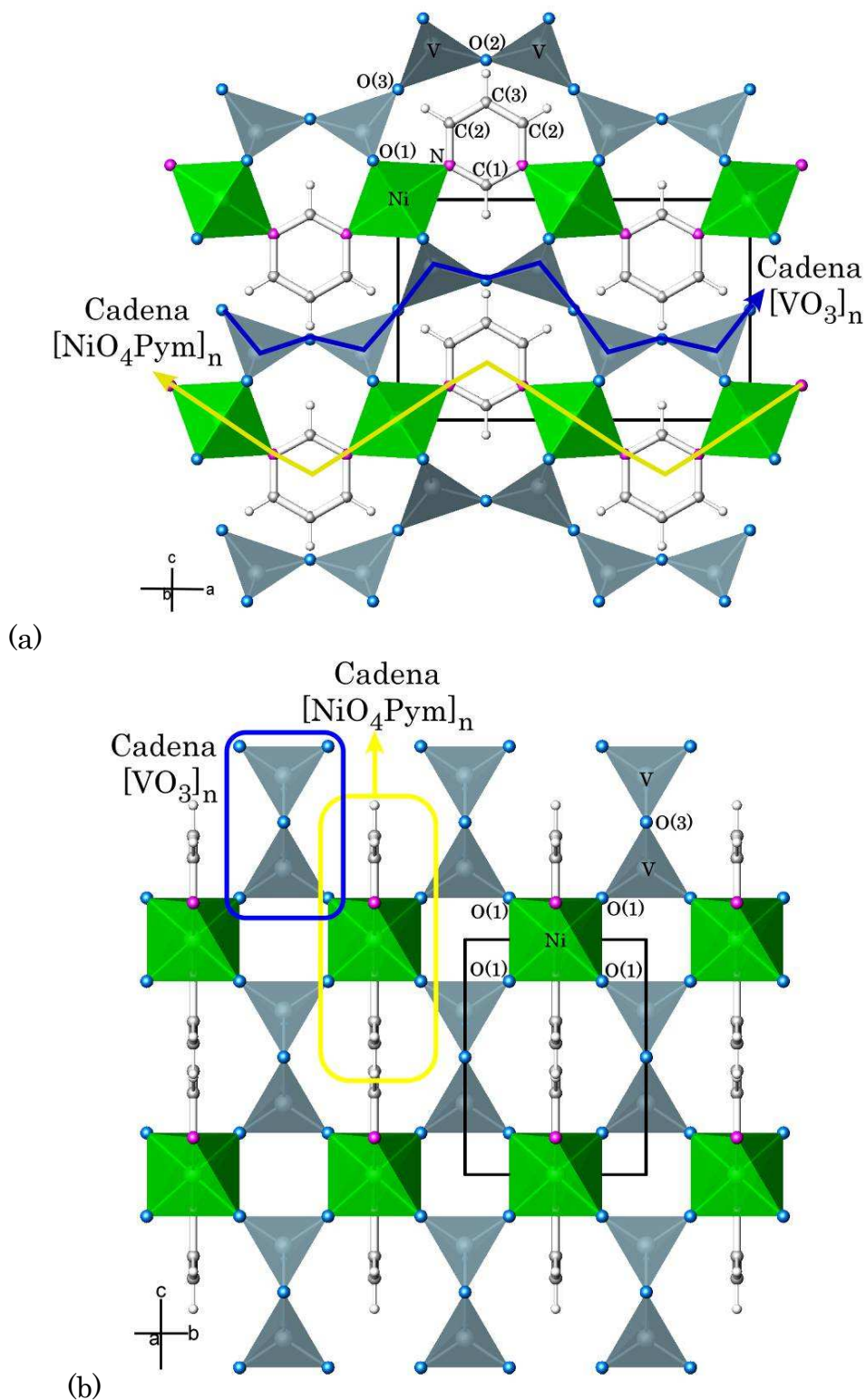


Fig. 4.9. *Entramado tridimensional presente en la estructura de la fase NiVPym. (a) Vista a lo largo de la dirección $[0\ 1\ 0]$ (b) Vista a lo largo de la dirección $[1\ 0\ 0]$.*

ESTRUCTURA DE LA FASE CoVPym

La fase CoVPym presenta una estructura tridimensional formada por dos tipos de cadenas, las que forman los poliedros VO_5 al unirse entre sí y las que forma el cobalto(II) con la pirimidina. Se ha encontrado en la bibliografía un vanadato de cobalto(II) inorgánico, de fórmula $Co(VO_3)_2(H_2O)_4$, con estructura muy similar a la de la fase híbrida CoVPym¹⁶.

Los átomos de vanadio adoptan una subestructura en doble cadena (Fig. 4.10), en la que los átomos de vanadio(V) se coordinan con cinco átomos de oxígeno, y comparten tres de estos átomos con sus vecinos. Esto da lugar a átomos de oxígeno tricoordinados, unidos a tres átomos de vanadio diferentes. Los otros dos átomos de oxígeno del poliedro de coordinación del vanadio (V) se encuentran enlazados a los átomos de cobalto(II). Las dobles cadenas de vanadato se disponen a lo largo de la dirección $[0\ 0\ 1]$.

Los átomos de cobalto(II) se encuentran unidos entre sí a través de la molécula de pirimidina formando cadenas en la dirección $[1\ 0\ 1]$ (Fig. 4.11). Este ligando actúa de puente entre los centros metálicos mediante sus dos átomos de nitrógeno. El cobalto se encuentra hexacoordinado, completando su esfera de coordinación con cuatro átomos de oxígeno que comparte con dos de las dobles cadenas de vanadato adyacentes.

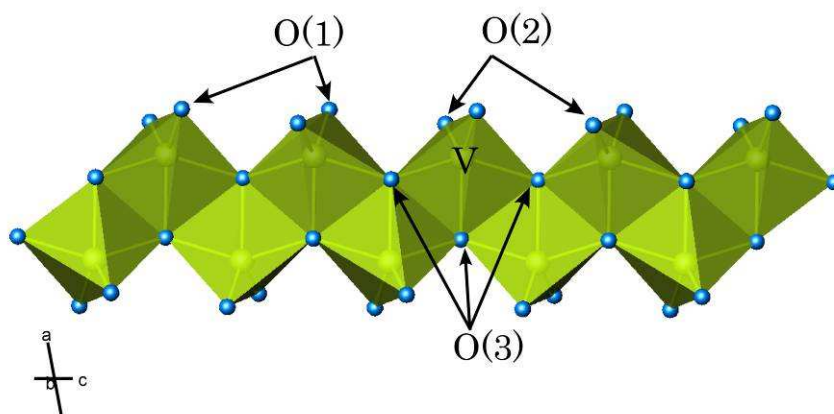


Fig. 4.10. Dobles cadenas $[VO_3]_n$ presentes en la estructura de la fase CoVPym.

¹⁶ Avtamonova, N. V., Trunov, V. K., Bezrukov, I. Y., *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganich*, **1990**, 26, 343.

La unión de las dos cadenas anteriormente descritas a través de los átomos O(1) y O(2) origina un entramado tridimensional, como el que se muestra en la figura 4.12.

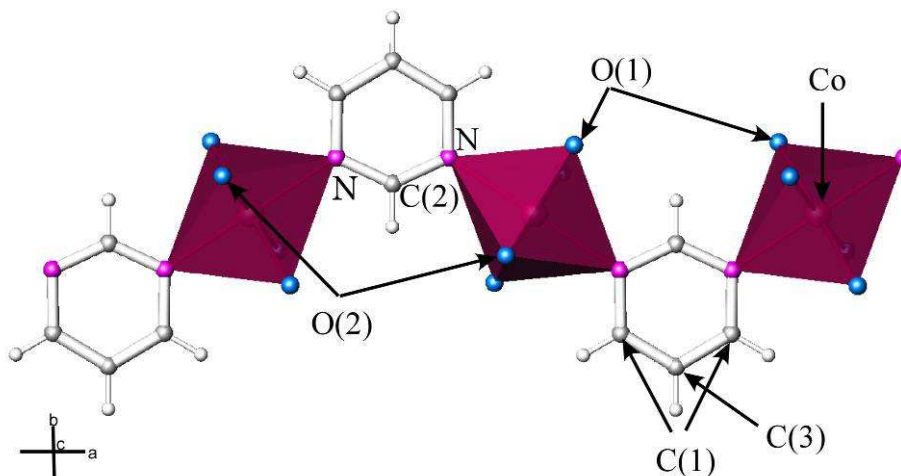


Fig. 4.11. Cadenas $[\text{CoO}_4\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_4]_n$ presentes en la estructura de la fase CoVPym.

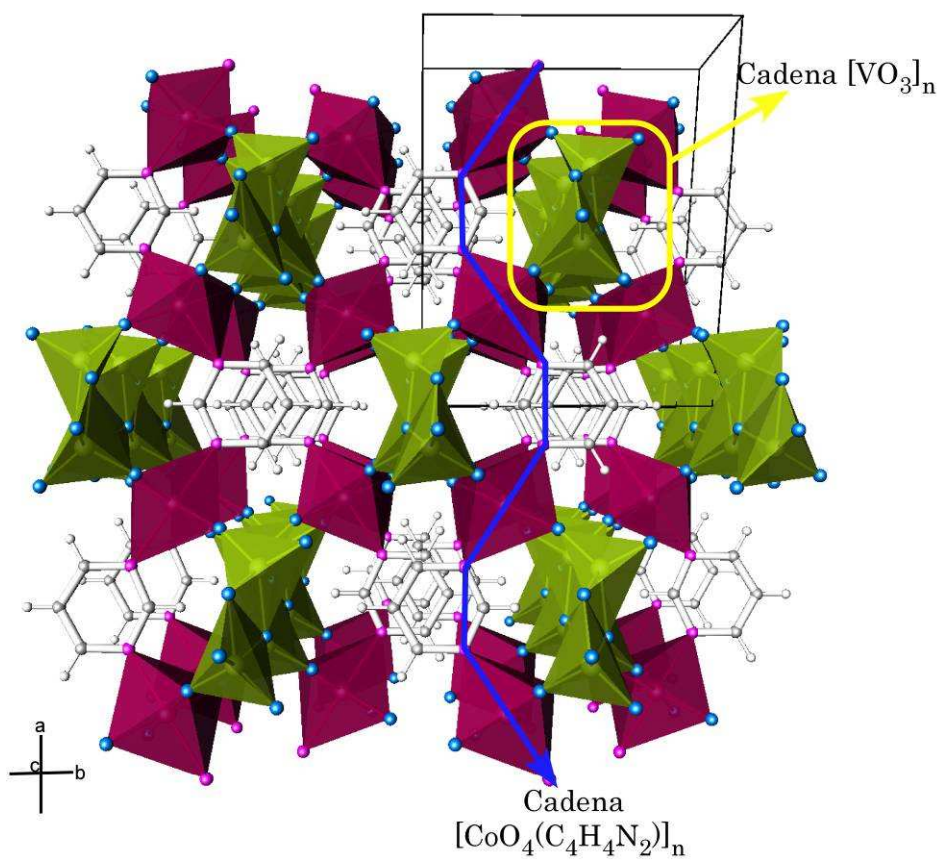


Fig 4.12. Entramado tridimensional que presenta la fase CoVPym.

Las distancias de enlace Co-O son ligeramente menores que las de Co-N. Las primeras varían de 2.003(2) a 2.074(2) Å, y las segundas son de 2.213(3) Å. Esto sugiere que el octaedro de cobalto(II) sufre una ligera elongación, probablemente debida al efecto Jahn-Teller. Los ángulos que forman los enlaces dentro del octaedro son muy cercanos a los del octaedro ideal. Los ángulos *cis* van desde 87.3(1) ° hasta 92.7(1) °, mientras que los ángulos *trans* son de 180 °. Esto se debe a que el ion cobalto(II) se encuentra situado en posición especial sobre un centro de inversión.

La coordinación que presenta el vanadio en la fase CoVPym se ha descrito en la bibliografía como coordinación [2+3]¹⁷. Este tipo de bipirámide trigonal distorsionada posee dos enlaces cortos en *cis*, que en la fase estudiada hacen de puente con los centros metálicos, y tres enlaces largos, que forman parte de las aristas compartidas de las dobles cadenas de vanadio. Los enlaces cortos, V-O(1) y V-O(2) son de 1.657(2) y 1.637(2) Å, respectivamente. Los enlaces largos V-O(3) son de 1.897(2), 1.922(2) y 1.983(2) Å. Los ángulos de enlace del plano ecuatorial de la bipirámide trigonal distorsionada son 137.5(1), 113.0(1) y 109.4(1) °, mientras que el ángulo que forman los oxígenos en posición axial es de 143.6(1) °.

4.2.3. Estudio de la distorsión de los poliedros de coordinación de las fases NiVPym y CoVPym

El estudio de la distorsión de los poliedros de coordinación del catión cobalto(II), níquel(II) y vanadio(V) de ambas fases se ha llevado a cabo mediante el método de Medida Continua de Simetría (Continuous Symmetry Measure, CSM) descrito por D. Avnir y col.^{18,19}. Los cálculos de medida continua de la forma de los poliedros se han llevado a cabo utilizando el programa SHAPE v1.1a, desarrollado por S. Álvarez y col.²⁰.

¹⁷ Schindler, M., Hawthorne, F. C., Baur, W. H., *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 1248.

¹⁸ Zabrodsky, H., Peles, S., Avnir, D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 7843.

¹⁹ Pinsky, M., Avnir, D., *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 5575.

²⁰ Lluñel, M., Casanova, D., Cirera, J., Bofill, J. M., Alemany, P., Álvarez, S., Pinsky, M., Yatonir, D., *SHAPE v1.1a "Program for Continuous Shape Measure Calculations of Polyhedral X_n and M_Ln Fragments"*, **2003**.

El octaedro de níquel(II) de la fase NiVPym presenta un valor de distorsión $S(\text{Oh})= 0.07$, lo cual representa una distorsión muy pequeña con respecto al octaedro ideal ($S(\text{Oh})_{\text{octaedro}}= 0$, $S(\text{Oh})_{\text{prisma trigonal}}= 16.73$)²¹. El átomo de níquel central de este octaedro se encuentra en una posición especial sobre elementos de simetría (centro de inversión, plano m) lo que confiere a este poliedro de coordinación una alta simetría, esto explica la baja distorsión que presenta. El octaedro de cobalto(II) de la fase CoVPym, tiene también, una distorsión pequeña, $S(\text{Oh})= 0.21$. Como ya se ha comentado anteriormente, este octaedro se encuentra ligeramente elongado, debido al efecto Jahn-Teller.

Los tetraedros de vanadio(V) presentes en la estructura de la fase NiVPym, presentan un $S(\text{Td})= 0.28$, lo que supone una pequeña distorsión con respecto al tetraedro ideal ($S(\text{Td})_{\text{tetraedro}}= 0$, $S(\text{Td})_{\text{cuadrado plano}}= 33.3$)²². En la fase CoVPym, el catión vanadio muestra un entorno de coordinación cinco poco regular. El valor de CSM con respecto a la bipirámide trigonal es de $S(\text{TBP})= 4.36$ y con respecto a una pirámide de base cuadrada $S(\text{PC})= 3.36$. Estos valores son bastante elevados ya que están afectados tanto por las diferentes distancias como por los ángulos poco regulares que presenta este poliedro VO_5 ²³.

Si representamos estos valores en el mapa de simetría para coordinación cinco²⁴ (Fig. 4.13) observamos que el poliedro VO_5 de la fase CoVPym se encuentra aproximadamente sobre la línea que representa el paso de una bipirámide trigonal a un octaedros con una vacante (OV), más cercano a esta segunda geometría.

²¹ Álvarez, S., Avnir, D., Lluell, M., Pinsky, M., *New J. Chem.*, **2002**, 26, 996.

²² Cirera, J., Alemany, P., Álvarez, S., *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 190.

²³ Álvarez, S., Lluell, M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 19, 3288.

²⁴ Álvarez, S., Alemany P., Casanova, D., Cirera J., Lluell M., Avnir, D., *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249, 1693.

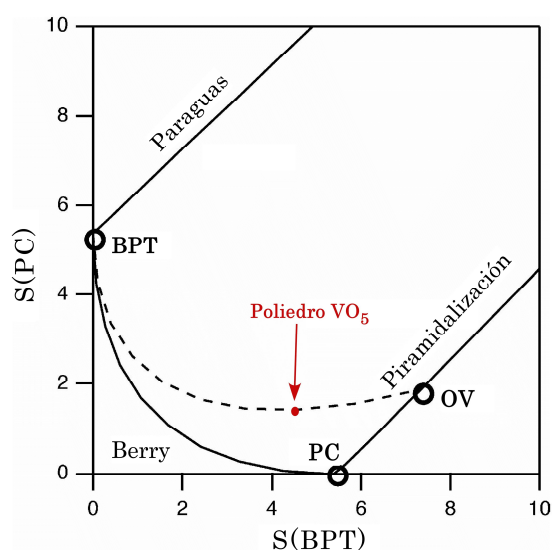


Fig. 4.13. Mapa de simetría para las distorsiones geométricas de bipirámide trigonal (BPT) y pirámide de base cuadrada (PC). Los círculos indican la posición de las tres formas ideales, BPT, PC y OV. El punto rojo corresponde al poliedro de coordinación VO_5 presente en la fase $CoVPym$.

4.3. Estudio Térmico

4.3.1. Análisis Termogravimétrico

El análisis termogravimétrico de los compuestos se ha realizado en atmósfera de aire sintético, calentando la muestra a una velocidad de $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, desde temperatura ambiente hasta $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. En las figuras 4.14 y 4.15 se muestran los termogramas, junto con el análisis térmico diferencial (ATD), de las fases $NiVPym$ y $CoVPym$, respectivamente.

Ambas fases muestran un único proceso de pérdida de masa. El mismo, está asociado a la calcinación de la molécula de pirimidina y es de carácter exotérmico para las dos muestras, tal y como se observa en las curvas de ATD. En ambos termogramas se aprecia un ligero descenso de la masa desde temperatura ambiente hasta la temperatura a la que se produce la principal pérdida de masa. Éste se debe a la eliminación del agua adsorbida por la muestra.

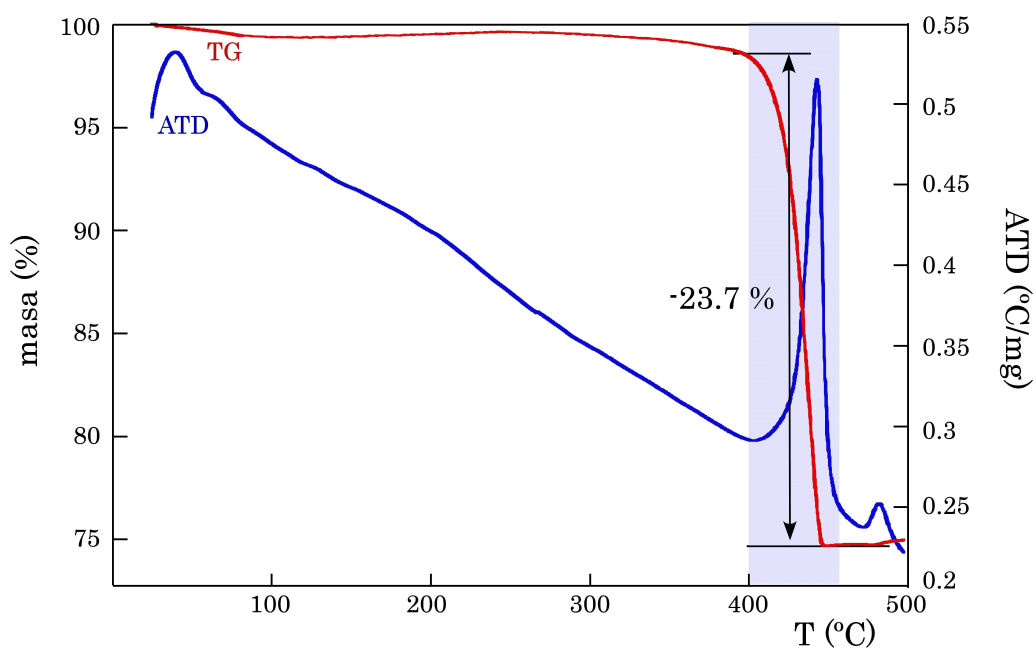


Fig. 4.14. Termograma (TG) y análisis térmico diferencial (ATD) de la fase NiVPym.

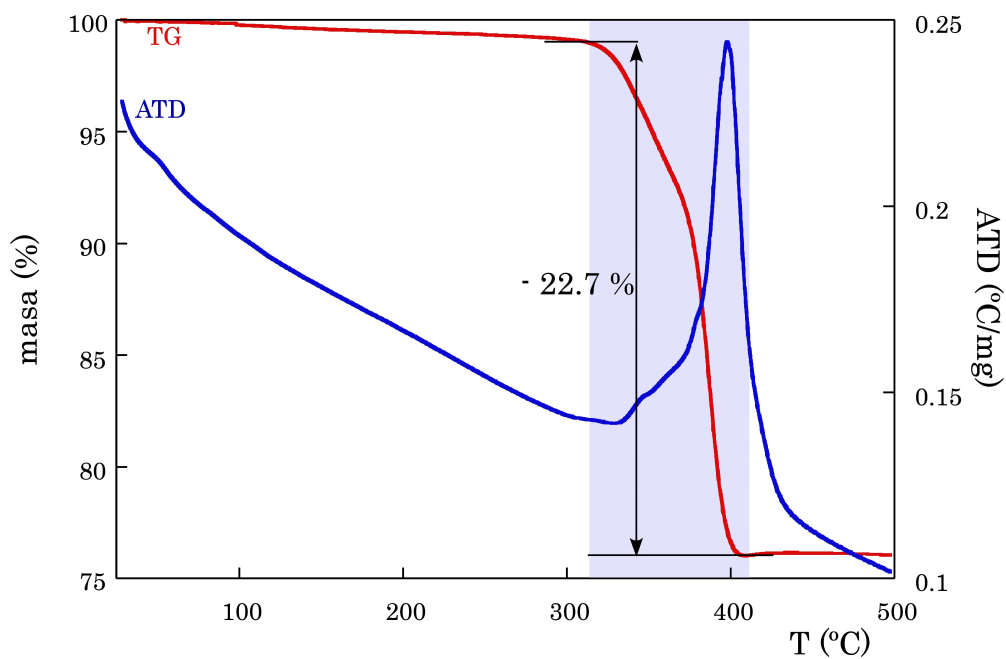
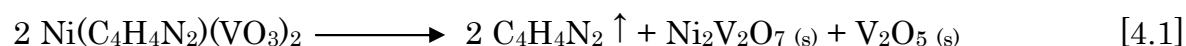


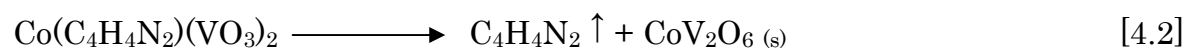
Fig. 4.15. Termograma (TG) y análisis térmico diferencial (ATD) de la fase CoVPym.

Para la fase de níquel(II) el proceso de pérdida de masa comienza a 400 °C, mientras que para la fase de cobalto(II) la descomposición no tiene lugar hasta 315 °C. Para la fase NiVPym, la descomposición tiene lugar entre 400 y 450 °C y la pérdida de masa es del 23.7 %. En el caso de la fase CoVPym, la pérdida de masa que tiene lugar entre 315 y 405 °C supone un 22.7 % de la masa del compuesto. Para ambos compuestos, estos porcentajes son equivalentes al porcentaje de pirimidina que contienen, 23.7 y 22.7 %, respectivamente.

Los residuos obtenidos a 500 °C se han recogido y caracterizado por difracción de rayos X en muestra policristalina. El residuo de la fase NiVPym está compuesto por el divanadato de níquel monoclinico, Ni₂V₂O₇ (G.E. P2₁/c, a= 6.515 Å, b= 8.303 Å, c= 9.350 Å, β= 99.86 °)²⁵, y por el óxido de vanadio(V) rómbico, V₂O₅ (G.E. Pmn2₁, a= 11.503 Å, b=4.369 Å, c= 3.557 Å)²⁶. La reacción de descomposición se presenta en la ecuación [4.1].



La fase CoVPym se ha transformado en el vanadato de cobalto monoclinico, CoV₂O₆ (G.E. C2, a= 9.256 Å, b= 3.508 Å, c= 6.626 Å y β= 111.55 °)²⁷. La reacción de descomposición que se produce por el calentamiento hasta 500 °C se recoge en la ecuación [4.2]



²⁵ "Powder Diffraction File-Inorganic and Organic", ICCD, Pennsylvania. Ficha nº 29-0945, 2001.

²⁶ "Powder Diffraction File-Inorganic and Organic", ICCD, Pennsylvania. Ficha nº 86-2248, 2001.

²⁷ "Powder Diffraction File-Inorganic and Organic", ICCD, Pennsylvania. Ficha nº 77-1174, 2001.

4.3.2. Análisis Termodifractométrico

Se ha realizado el análisis termodifractométrico de las fases registrando diagramas de difracción de rayos X cada 10 °C, desde temperatura ambiente hasta 500 °C en un difractómetro Bruker D8 Advance, equipado con una cámara de temperatura variable HTK2000 y un detector ultrarrápido Vantec de 6 ° de apertura máxima. Los difractogramas se han medido desde 8 hasta 45 ° en 2θ , con un paso de 0.01667 ° y un tiempo de contaje por paso de 0.1 s para la fase NiVPym y entre 10 y 45° en 2θ , con un paso de 0.03334 ° y un tiempo de contaje por paso de 0.2 s para la fase CoVPym.

En la figura 4.16 se presenta el termodifractograma de la fase NiVPym. Se observa que la fase es estable hasta 400 °C. A esta temperatura, la estructura se destruye, debido a la calcinación de la pirimidina, y el compuesto se vuelve amorfo. A 440 °C, comienza a cristalizar el residuo resultante de la descomposición térmica, que está compuesto por dos fases, un divanadato de níquel monoclinico, $Ni_2V_2O_7$ ²⁵, y el óxido de vanadio(V) rómbico, V_2O_5 ²⁶ ya detectados en el estudio termogravimétrico. El máximo que se observa a aproximadamente 40 ° durante todo el intervalo de temperatura, procede de la placa de platino que hace de soporte para la muestra.

En la figura 4.17 se muestra el termodifractograma correspondiente a la fase CoVPym. La estructura de esta fase se mantiene estable hasta 310 °C, temperatura a la que los máximos de difracción empiezan a experimentar una disminución en su intensidad. A 390 °C, podemos decir que la fase original ha desaparecido por completo. En este intervalo de temperaturas es en el que se produce la calcinación de la pirimidina, según el estudio termogravimétrico. A partir de esta temperatura, comienzan a aparecer nuevos máximos de difracción debidos al residuo, que van aumentando en intensidad hasta la finalización de la medida.

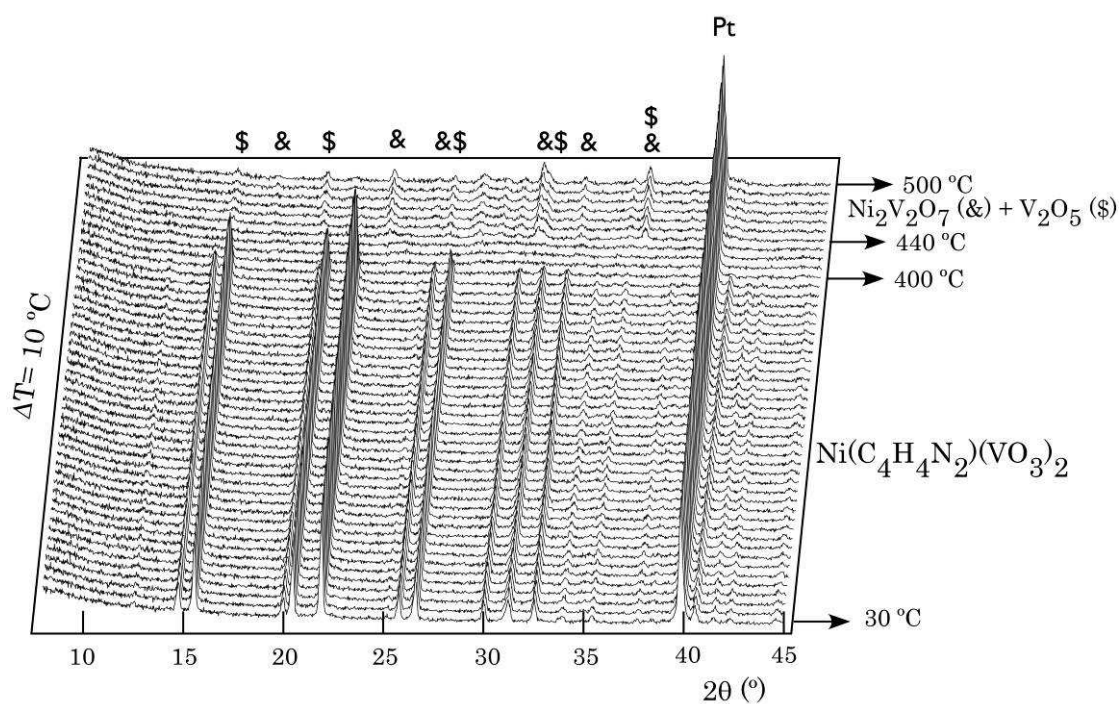


Fig. 4.16. Termodiffractograma del compuesto NiVPym.

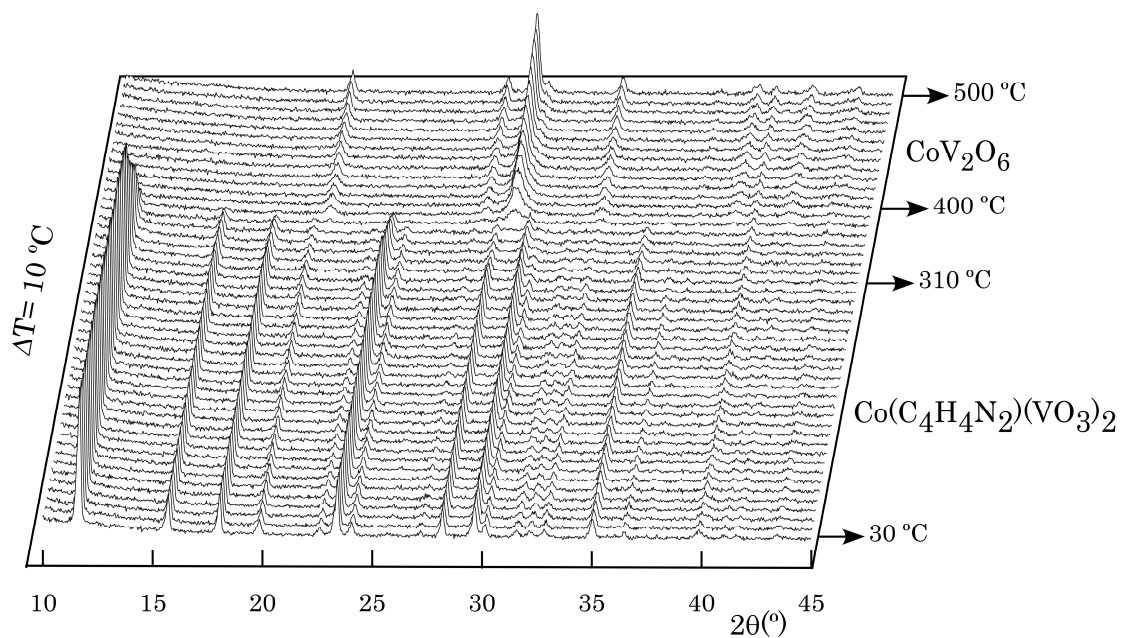


Fig. 4.17. Termodiffractograma del compuesto CoVPym.

Se ha caracterizado el residuo obtenido a 500 °C y se ha determinado que está compuesto por el vanadato de cobalto monoclinico CoV_2O_6 ²⁸, coincidente con el obtenido tras efectuar la termogravimetría.

En ambos casos, las reacciones de descomposición que se producen en las condiciones de medida del termodifractograma son iguales a las producidas en los termogramas (Ecuaciones [4.1] y [4.2]).

4.4. Espectroscopia Ultravioleta-Visible

Se han realizado los espectros de absorción ultravioleta-visible de las fases NiVPym y CoVPym mediante reflectancia difusa, en el intervalo de número de onda entre 4000 y 50000 cm^{-1} .

El espectro de la fase NiVPym se muestra en la figura 4.18. En él, se observan dos bandas de absorción, ν_1 a 10200 cm^{-1} y ν_2 a 16500 cm^{-1} . La banda de transferencia de carga aparece a aproximadamente 30000 cm^{-1} , con lo que las bandas de absorción situadas a mayor número de onda quedan enmascaradas.

Según el diagrama de Tanabe-Sugano²⁹ para un catión d^8 en un entorno octaédrico (ver figura 1.15, capítulo 1) existen tres transiciones electrónicas permitidas de espín, que se producen entre el nivel fundamental ${}^3A_{2g}({}^3F)$ y los estados excitados ${}^3T_{2g}({}^3F)$, ${}^3T_{1g}({}^3F)$ y ${}^3T_{1g}({}^3P)$ del ion Ni(II). En el espectro de la fase NiVPym, se observan las bandas debidas a las dos primeras transiciones. La banda correspondiente a la transición ${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$ ³⁰ aparece entre 19000 y 27000 cm^{-1} , por lo que estará enmascarada por la banda de transferencia de carga.

El valor de desdoblamiento de campo cristalino, Dq y el parámetro de Racah B, se han calculado teniendo en cuenta la posición de las bandas en el espectro y utilizando las ecuaciones [4.3] y [4.4].

²⁸ "Powder Diffraction File-Inorganic and Organic", ICCD, Pennsylvania. Ficha n° 77-1174, 2001.

²⁹ Tanabe, Y., Sugano, S., *J. Phys. Soc. Japan*, 1954, 9, 753.

³⁰ Lever, A. B. P., *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 1984, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, Holanda.

$$\nu_1 = 10Dq \quad [4.3]$$

$$\nu_2 = 7.5B + 15Dq - 0.5\sqrt{225B^2 + 100Dq^2 - 180DqB} \quad [4.4]$$

Se ha obtenido un valor para el desdoblamiento del campo cristalino $Dq = 1020 \text{ cm}^{-1}$ y un valor para el parámetro de Racah $B = 880 \text{ cm}^{-1}$. El mismo es aproximadamente un 85 % del ión libre ($B_0(\text{Ni}^{2+}) = 1030 \text{ cm}^{-1}$). Estos valores se sitúan en el intervalo habitualmente observado para el ión Ni^{2+} en coordinación octaédrica³¹⁻³³.

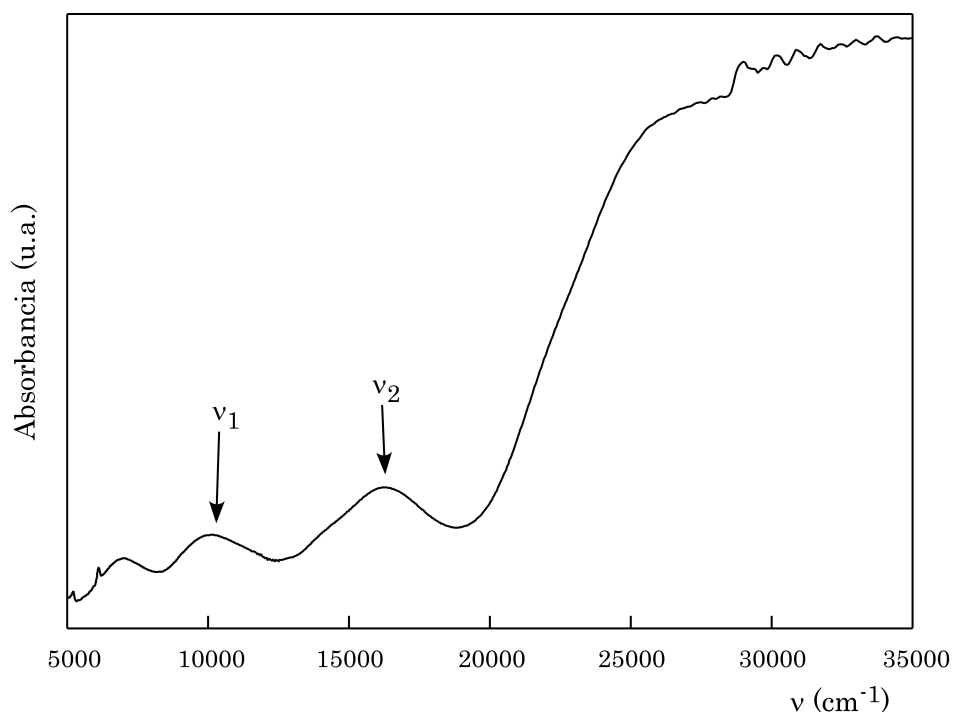


Fig. 4.18. Espectro de reflectancia difusa de la fase NiVPym.

En el espectro de la fase CoVPym (Fig. 4.19) se observa una banda de absorción ancha centrada en 9100 cm^{-1} . A aproximadamente 30000 cm^{-1} ,

³¹ Lever, A. B. P., *Inorganic Electronic Spectroscopy*, **1984**, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, Holanda.

³² Rojo, J. M., Mesa, J. L., Pizarro, J. L., Lezama, L., Arriortua, M. I., Rojo, T., *Mat. Res. Bull.*, **1996**, 31,925.

³³ Escobal, J., Pizarro, J. L., Mesa, J. L., Arriortua, M. I., Rojo T., *J. Solid State Chem.*, **2000**, 154, 460.

aparece la banda de transferencia de carga, que presenta un hombro a 22100 cm^{-1} . Este hombro se debe a un segundo salto electrónico.

Según el diagrama de niveles de energía³⁴ de un sistema de configuración electrónica d^7 de alto espín (ver figura 2.17, capítulo 2), existen tres bandas permitidas de espín, asociadas a las transiciones entre el estado fundamental ${}^4T_{1g}({}^4F)$ y los estados excitados ${}^4T_{2g}({}^4F)$, ${}^4A_{2g}({}^4F)$ y ${}^4T_{1g}({}^4P)$ del catión Co(II) . Sin embargo, con frecuencia la banda debida a la transición ${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4A_{2g}({}^4F)$ no se observa³⁰.

La banda centrada en 9100 cm^{-1} , ν_1 , corresponde a la transición electrónica ${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$, mientras que la banda que aparece a 22100 cm^{-1} , ν_2 , se debe a la transición ${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4P)$. La posición de estas bandas de absorción viene determinada por las siguientes ecuaciones [4.5] y [4.6].

$$\nu_1 = 5Dq - 7.5B + 0.5\sqrt{225B^2 + 100Dq^2 + 180DqB} \quad [4.5]$$

$$\nu_2 = \sqrt{225B^2 + 100Dq^2 + 180DqB} \quad [4.6]$$

Mediante estas ecuaciones se ha podido calcular el desdoblamiento del campo cristalino y el parámetro de Racah B, obteniéndose que $Dq = 1035 \text{ cm}^{-1}$ y $B = 950 \text{ cm}^{-1}$, un 85 % del ion libre ($B_0(\text{Co}^{2+}) = 1115 \text{ cm}^{-1}$)³⁵. Estos resultados se encuentran dentro de los normalmente observados para iones Co^{2+} en un entorno octaédrico distorsionado de alto espín^{30,31}.

³⁴ Tanabe, Y., Sugano, S., *J. Phys. Soc. Japan*, **1954**, 9, 753.

³⁵ Griffith, J. S., *The Theory of Transition-Metal Ions*, **1964**, Cambridge University Press, Londres.

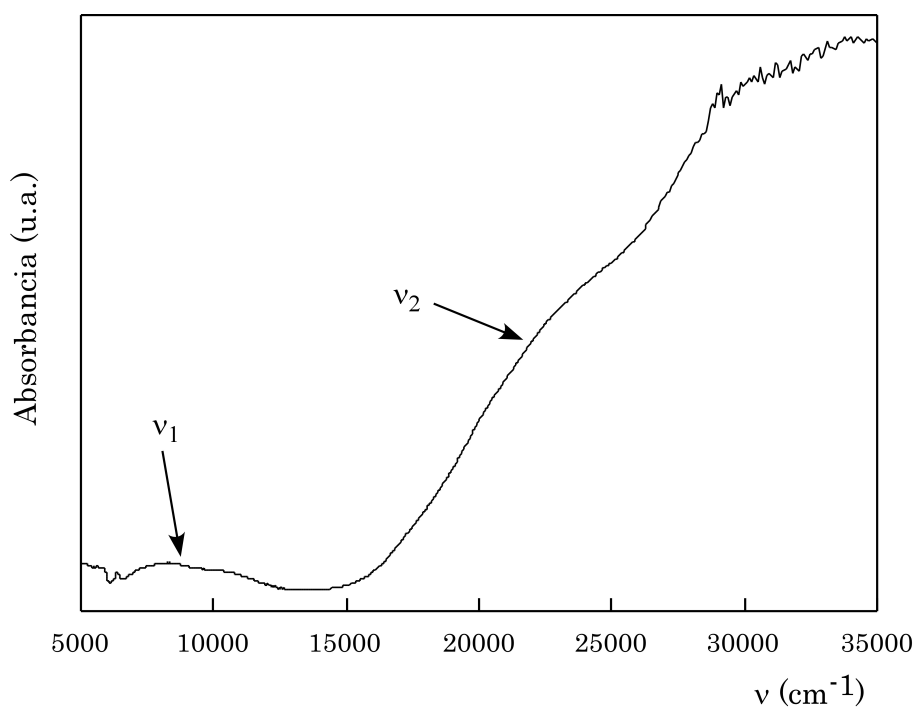


Fig. 4.19. Espectro de reflectancia difusa de la fase CoVPym.

4.5. Propiedades Magnéticas

El comportamiento magnético de las fases NiVPym y CoVPym se ha estudiado registrando la variación térmica de la susceptibilidad magnética. Las medidas se han llevado a cabo sobre muestra policristalina empleando diferentes campos, y en un intervalo de temperatura de 2 a 300 K. Todas las medidas se han realizado enfriando el sistema en ausencia de campo magnético (ZFC) y en presencia de campo (FC). Tras la interpretación de las medidas se han estudiado las relaciones magneto-estructurales de cada una de las fases.

4.5.1. Estudio Magnético de la fase NiVPym

Las medidas de susceptibilidad magnética molar registradas en función de la temperatura y realizadas a 1000 Gauss se presentan en la figura. 4.20. La susceptibilidad magnética, χ_m , aumenta al disminuir la temperatura desde 300 K hasta 15 K, temperatura a la cual aparece un máximo en la curva, por debajo del cual la susceptibilidad disminuye hasta 10 K. A partir de esta temperatura, la susceptibilidad vuelve a aumentar.

La evolución térmica de $1/\chi_m$ se ajusta a una ley de Curie-Weiss a temperaturas superiores a 34 K (Fig. 4.21) con una constante de Curie, $C_m = 1.52 \text{ cm}^3\text{K/mol}$, y una temperatura de Weiss, $\theta = -11.4 \text{ K}$. El producto $\chi_m T$ disminuye en todo el intervalo de temperatura, aunque presenta un pequeño máximo a 15 K. Esto puede relacionarse con la existencia de una pequeña impureza ferromagnética, probablemente un vanadato de Ni(II) o un óxido de Ni(II), no detectada en difracción de rayos X.

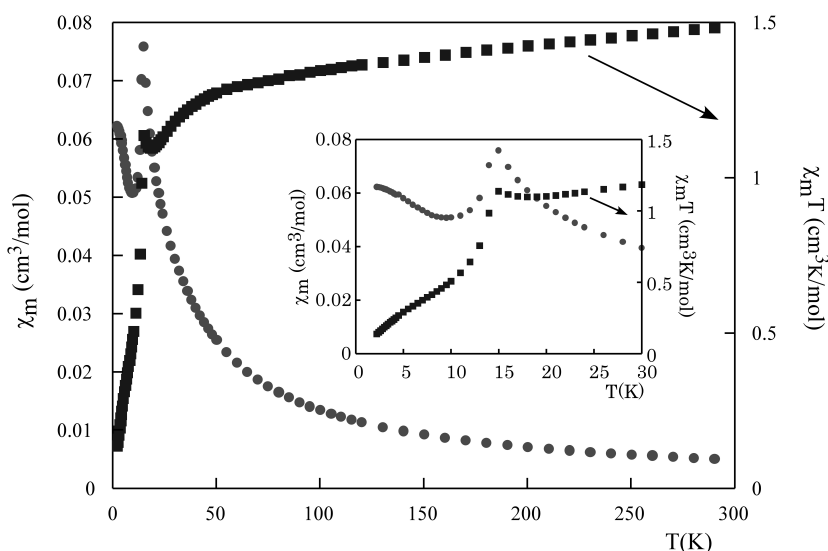


Fig. 4.20. Evolución térmica de las curvas χ_m y $\chi_m T$ para el compuesto NiVPym a 1000 Gauss.

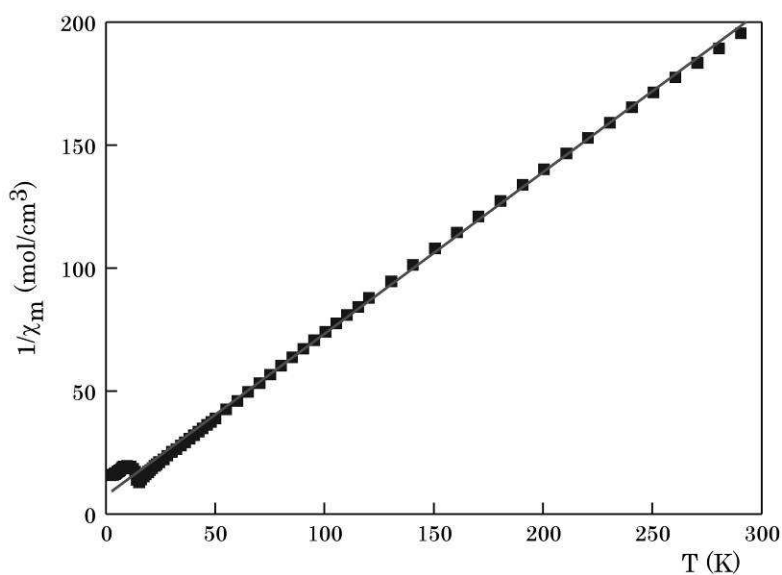


Fig. 4.21. Evolución térmica de $1/\chi_m$ de la fase NiVPym y ajuste de la recta correspondiente a la ley de Curie-Weiss.

La continúa disminución del producto $\chi_m T$ con el descenso de la temperatura, desde 1.48 cm³K/mol a 300 K hasta 0.14 cm³K/mol a 2 K, es indicativo, junto con el valor negativo de la temperatura de Weiss, de la predominancia de interacciones antiferromagnéticas en la fase NiVPym.

Se ha llevado a cabo el análisis de las posibles vías de canje magnético existentes en la fase NiVPym, con el fin de comprender mejor su comportamiento magnético. Los iones de níquel(II) más cercanos se encuentran a una distancia de 5.514(1) Å, demasiado larga como para que se produzca un canje magnético directo entre ellos. Tampoco existen vías de supercanje, ya que los entornos de coordinación del ión níquel(II) no comparten ninguno de sus ligandos. Por lo tanto, las interacciones magnéticas se propagan a través de los caminos de super-supercanje, más débiles. Existen dos vías de este tipo en la estructura de la fase, la primera, J₁, a través de un grupo vanadato y la segunda, J₂, a través de la molécula de pirimidina.

En la figura 4.22 se muestra el camino J₁, con los enlaces coloreados en granate. En él, las interacciones se propagan siguiendo la secuencia Ni-O(1)-V-O(1)-Ni a lo largo de la dirección [0 1 0]. En este camino participa el orbital d_{x²-y²} del níquel(II). La distancia Ni-O(1) es 2.060(4) Å y la distancia O(1)-V es 1.643(4) Å. Los valores de los ángulos de los enlaces implicados en la vía J₁, Ni-O(1)-V y O(1)-V-O(1), son 165.5(2) ° y 109.7(4) °, respectivamente.

El segundo de los caminos de canje, J₂, se muestra en la figura 4.23. Las interacciones magnéticas se propagan a través de los enlaces Ni-N-C(1)-N-Ni en la dirección [1 0 0] a lo largo de las cadenas [NiO₄(C₄H₄N)]_n descritas en la estructura de la fase. En este caso, no es posible que las interacciones se propaguen a través del sistema π de las moléculas ya que sería necesario que el orbital d_{yz} tuviese un electrón desapareado. Además, el ángulo que forma el plano de la molécula con el del orbital es de 43 °, lo que no favorecería el posible solapamiento. Por lo tanto, los orbitales del níquel(II) que intervienen en este camino son los d_{z²} a través de los enlaces σ de la pirimidina. La distancia Ni-N es 2.017(7) Å y la distancia N-C(1) es 1.339(9) Å. El ángulo formado por Ni-N-C(1) es de 118.3(4) ° y el formado por N-C(1)-N de 123.6(9) °.

En la figura 4.24 se representa esquemáticamente la combinación de ambos caminos de canje.

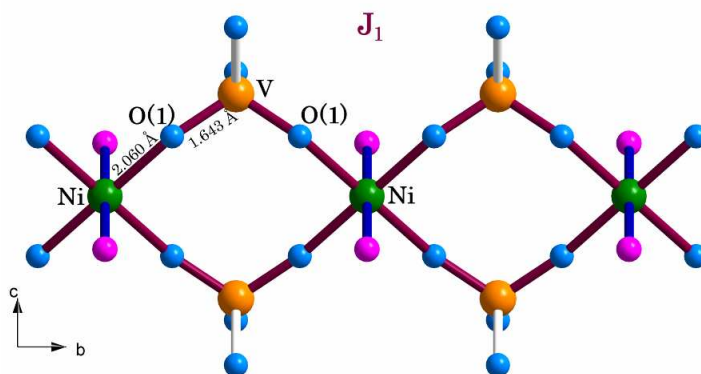


Fig. 4.22. Esquema del camino de super-supercanje, J_1 , en la fase NiVPym.

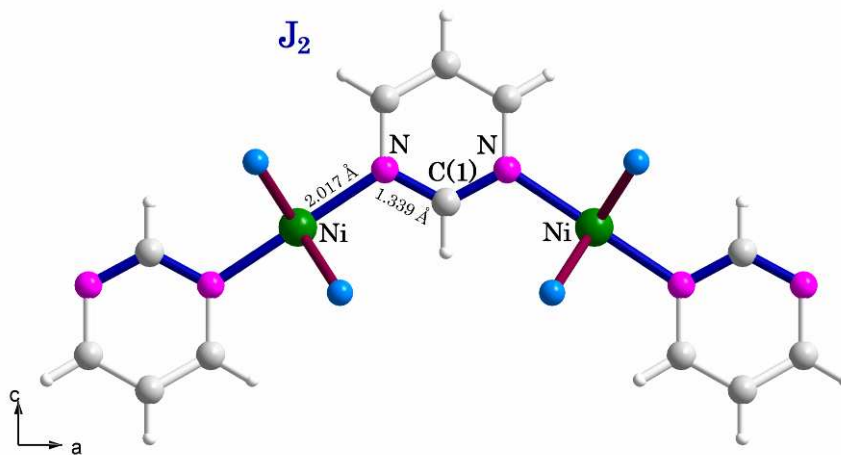


Fig. 4.23. Esquema del camino de super-supercanje J_2 en la fase NiVPym.

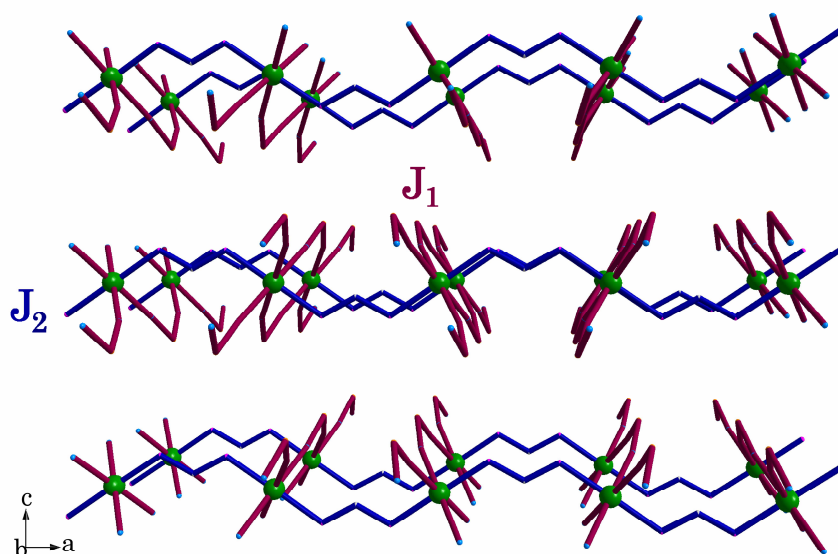


Fig. 4.24. Esquema de los caminos de super-supercanje magnético, J_1 y J_2 , presentes en la estructura de la fase NiVPym.

El comportamiento magnético observado para esta fase es el resultado de la competencia de estos dos caminos de canje. Si ambos caminos contribuyesen en igual medida, la propagación de las interacciones sería de naturaleza bidimensional paralela al plano (0 0 1). Por el contrario, si uno de ellos es sensiblemente más débil que el otro, la propagación de las interacciones magnéticas se produciría, predominantemente, a lo largo de las cadenas. El valor medio de los ángulos de enlace implicados en las vías de canje J_1 y J_2 es de 129.3° , valor alejado de la ortogonalidad casi 40° . Este hecho confirma la predominancia de interacciones antiferromagnéticas, observada en el análisis magnético³⁶.

4.5.2. Estudio Magnético de la Fase CoVPym

En la figura 4.25 se muestra la evolución con la temperatura de la susceptibilidad magnética χ_m y del producto $\chi_m T$, medidos aplicando un campo de 1000 Gauss. Se observa que la susceptibilidad magnética aumenta al disminuir la temperatura en todo el intervalo de medida. La evolución térmica de $1/\chi_m$ puede ajustarse a una ley de Curie-Weiss a temperaturas superiores a 44 K (Fig. 4.26) con una constante de Curie de $3.77 \text{ cm}^3\text{K/mol}$ y una temperatura de Weiss de -32.2 K . La curva del producto $\chi_m T$ disminuye desde $3.42 \text{ cm}^3\text{K/mol}$ a 300 K hasta $1.38 \text{ cm}^3\text{K/mol}$ a 5 K. A esta temperatura, el producto $\chi_m T$ sufre un brusco aumento, llegando su valor a $4.45 \text{ cm}^3\text{K/mol}$ a 3 K, y descendiendo de nuevo hasta $4.06 \text{ cm}^3\text{K/mol}$ a 2 K. El acoplamiento espín-órbita para este compuesto determina que el producto $\chi_m T$ a altas temperaturas sea bastante superior al calculado para un centro paramagnético aislado con $S = 3/2$, $1.87 \text{ cm}^3\text{K/mol}$.

La disminución de la curva $\chi_m T$ con el descenso de la temperatura y el valor negativo de la temperatura de Weiss indican la existencia predominante de interacciones antiferromagnéticas en esta fase. Sin embargo, el brusco cambio en la evolución de $\chi_m T$ a 5 K indica que se produce un ordenamiento ferromagnético, posiblemente debido a un *canting* de espín.

³⁶ Goodenough, J. B., *Magnetism and the Chemical Bond*, 1963, Interscience, Nueva York.

Para estudiar este ordenamiento ferromagnético observado a bajas temperaturas, se han realizado medidas de susceptibilidad magnética a un campo de 100 Gauss, en los modos ZFC y FC (Fig. 4.27). Los resultados obtenidos muestran que la susceptibilidad magnética presenta irreversibilidad a partir de 3.5 K (Fig. 4.28), hecho que corrobora la existencia de un ordenamiento ferromagnético.

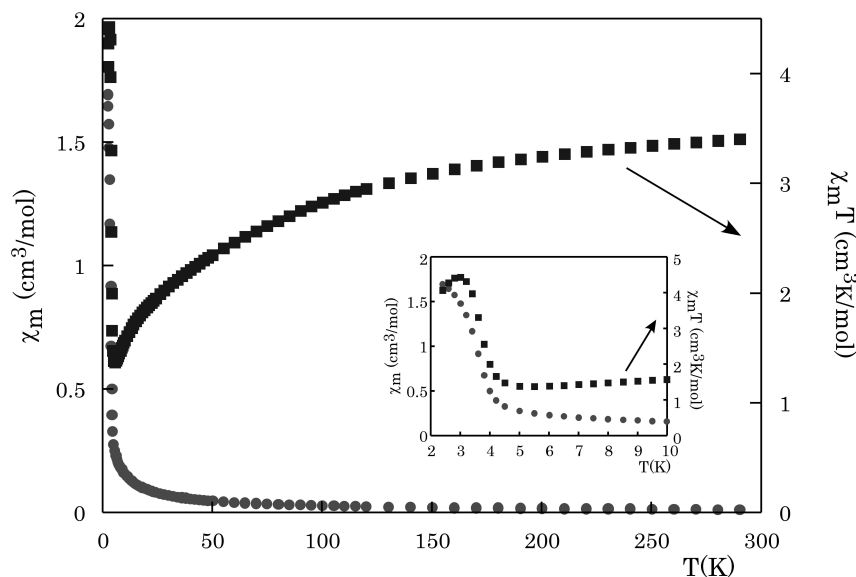


Fig. 4.25. Evolución térmica de las curvas χ_m y $\chi_m T$ para el compuesto *CoVPym*.

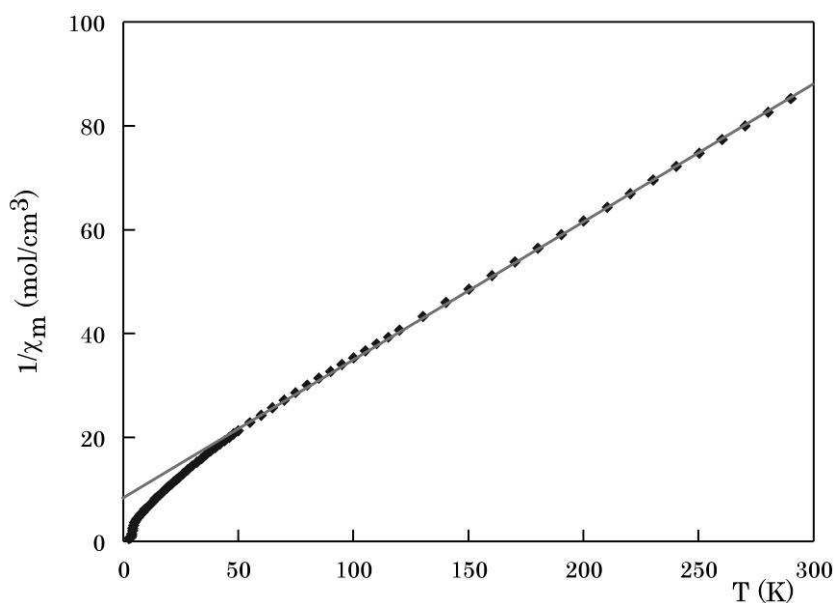


Fig. 4.26. Evolución térmica de $1/\chi_m$ de la fase *CoVPym* y ajuste de la recta correspondiente a la ley de Curie-Weiss.

Al comparar las curvas realizadas a 100 Gauss con las realizadas a 1000 Gauss vemos que los valores que se alcanzan en el máximo de susceptibilidad, y en consecuencia, del producto $\chi_m T$, son sensiblemente mayores en las de menor campo, lo que confirma que la contribución ferromagnética procede de un *canting* de espín.

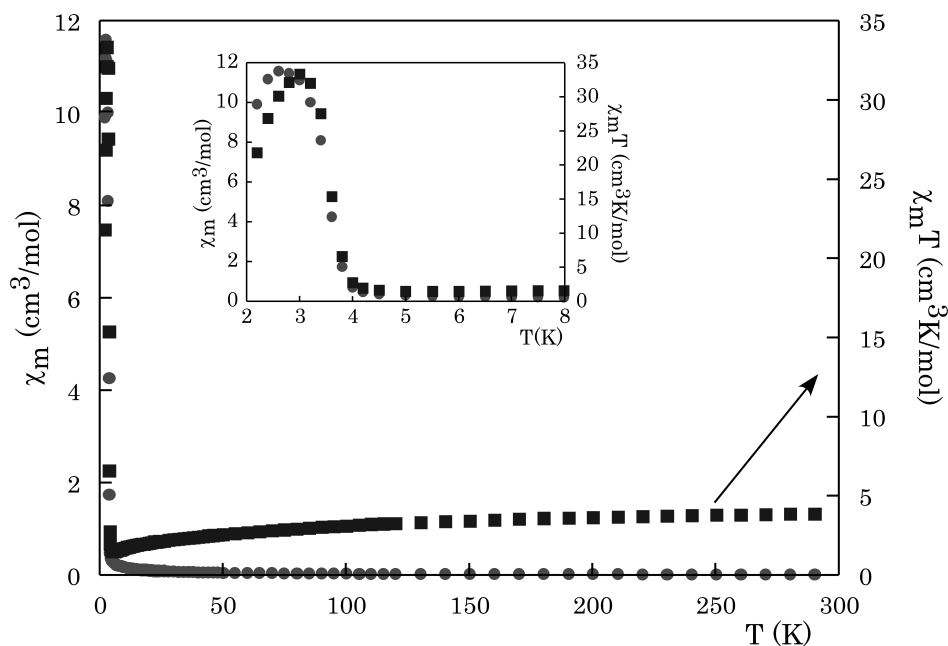


Fig. 4.27. Evolución térmica de χ_m y $\chi_m T$ a 100 Gauss para el compuesto *CoVPym*.

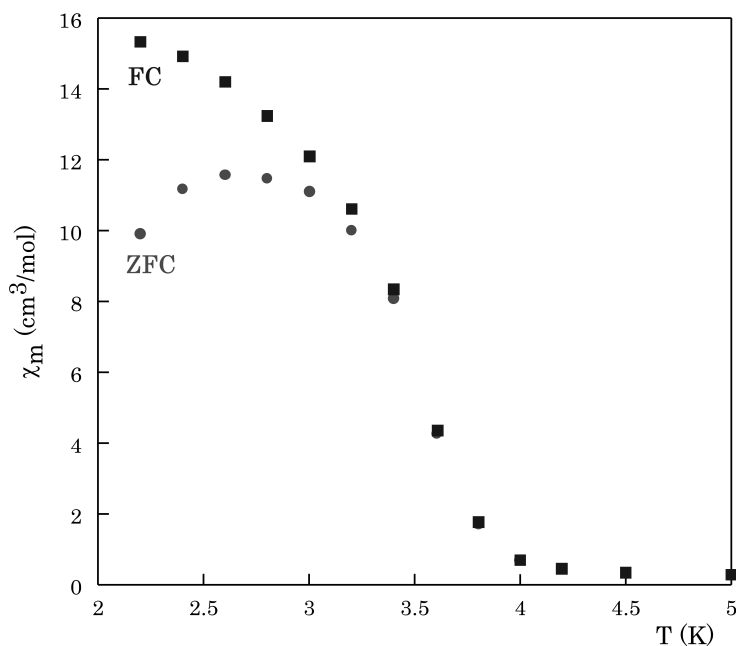


Fig. 4.28. Desdoblamiento de las curvas χ_m realizadas en modo ZFC y FC.

Las medidas de imanación frente al campo se han realizado a diferentes temperaturas entre 2 y 4.5 K. Las realizadas a 2 K muestran un ciclo de histéresis a valores de campo bajos (Fig. 4.29) con un valor del campo coercitivo de 330 Gauss y una imanación remanente de 1605 emu/mol. Se ha comparado la curva de imanación experimental con una función de Brillouin para un ión paramagnético con espín 1/2. Se observa que la curva experimental satura a valores de campo mayores que los de un ión paramagnético, en buen acuerdo con el comportamiento antiferromagnético global observado en las curvas de susceptibilidad molar.

La histéresis que se produce en la parte central de la curva es de carácter ferromagnético y está producida por un *canting* de espín. Al aumentar la temperatura, esta histéresis disminuye, hasta desaparecer por completo a 4.5 K. En la figura 4.30, se puede observar la evolución de la histéresis para diferentes temperaturas.

Finalmente, se han realizado medidas de la imanación remanente, enfriando la muestra hasta 2 K con un campo aplicado de 100 Gauss, observándose que la imanación debida a la componente ferromagnética desaparece a 4.5 K (Fig. 4.31).

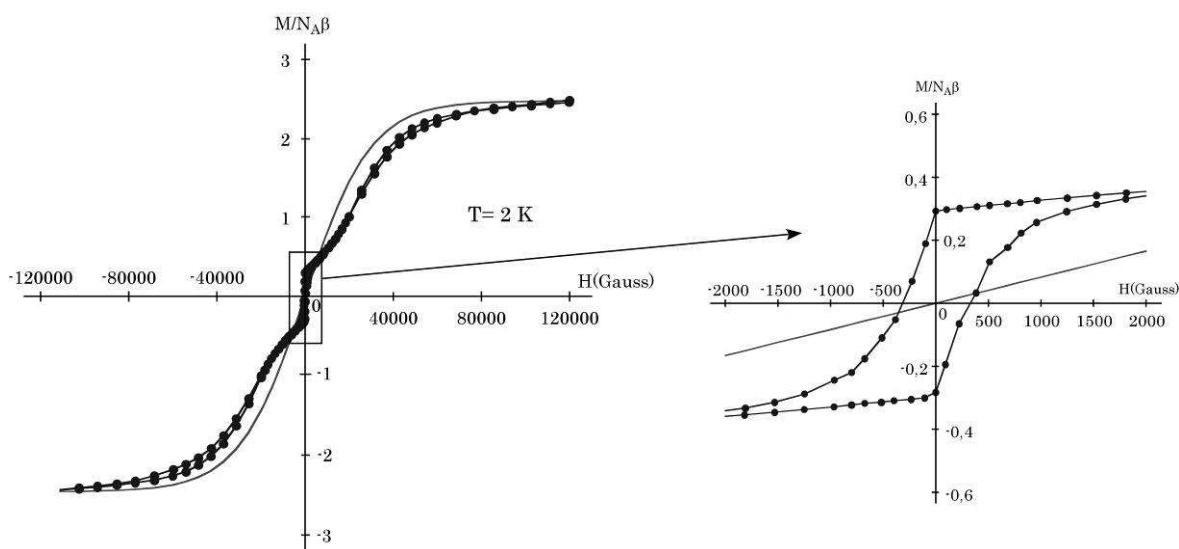


Fig. 4.29. Medidas de imanación frente al campo a 2 K de la fase CoVPym ($\mu_B = 9.274 \cdot 10^{-21} \text{ ergG}^{-1}$, $N_A = 6.023 \cdot 10^{23}$).

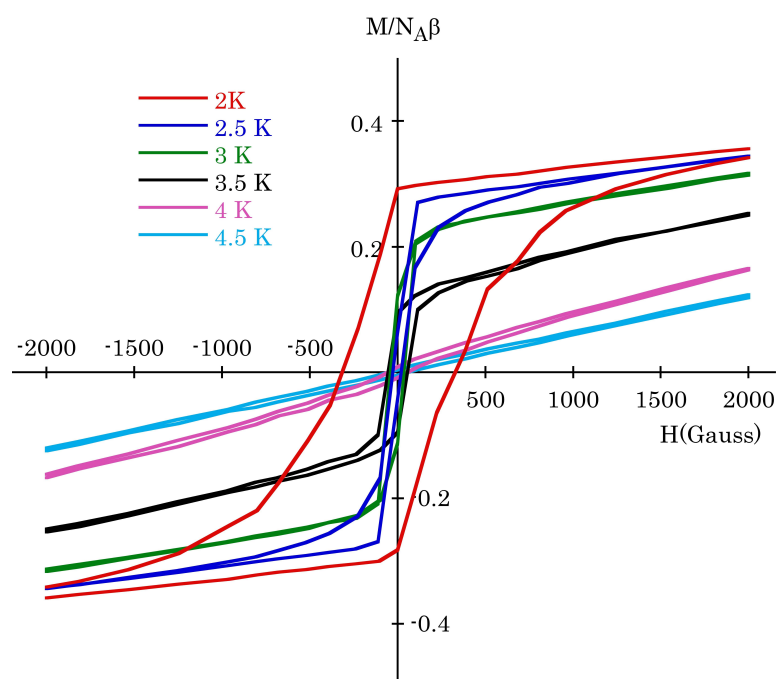


Fig. 4.30. *Medidas de imanación frente al campo a diferentes temperaturas en el intervalo comprendido entre 2 y 4.5 K.*

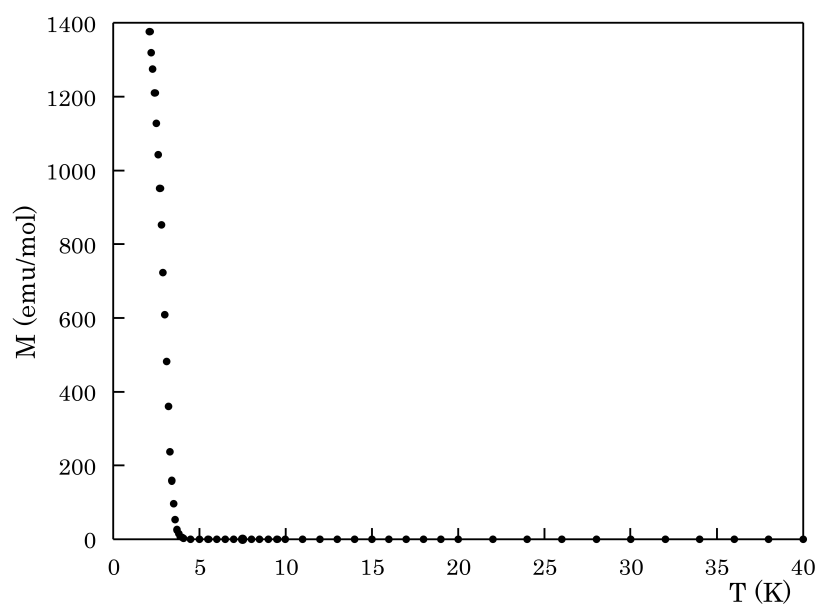


Fig. 4.31. *Evolución térmica de la imanación remanente de la fase CoVPym.*

Para comprender el comportamiento magnético global de esta fase se ha realizado un estudio de las posibles vías de canje magnético.

En primer lugar, se observa que la distancia entre los cationes metálicos es grande (6.06 Å) como para que se produzca un canje directo entre ellos. Tampoco existen caminos de supercanje a través de átomos de oxígeno que forman el poliedro de coordinación, ya que los octaedros de cobalto(II) no comparten ninguno de sus vértices.

Existen dos posibles caminos de super-supercanje. En el primero, J_1 , la interacción se transmite a través de un grupo vanadato, Co-O(1)-V-O(2)-Co. En esta vía de canje participan los orbitales $d_{x^2-y^2}$ del catión cobalto(II). Este camino de super-supercanje no se encuentra aislado en la estructura, si no que está conectado de forma bidimensional formando una red paralela al plano (1 0 0) (Fig. 4.32). En la tabla 4.6 se recogen las distancias y ángulos de los enlaces implicados en la vía de super-supercanje magnético, J_1 .

El camino de super-supercanje, J_2 , conecta los centros metálicos a través de las moléculas de pirimidina puente, Co-N-C(2)-N-Co (Fig. 4.33). La pirimidina posee orbitales tipo π , a través de los cuales es posible que se propague la interacción magnética. Para ello, sería necesario que se produjese el solapamiento entre los orbitales d_{yz} y el sistema π del anillo. El ángulo que forma el plano que contiene a la pirimidina y el del orbital d_{yz} es de 55 °, por lo que el solapamiento orbital será poco efectivo, y, por lo tanto, es probable que la propagación de las interacciones magnéticas se produzca, preferentemente, a través del sistema de orbitales σ de la pirimidina.

Los orbitales del cobalto(II) que participan en este camino de canje son los d_{z^2} . Esta vía sigue la dirección de las cadenas $[\text{CoO}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)]_n$, presentes en la estructura del compuesto. Las distancias Co-N son 2.213(2) Å, y las distancias C(2)-N de 1.337(2) Å. Los ángulos que forman los átomos implicados en esta vía de canje magnético son 121.50(2) ° para Co-N-C(2) y 129.92(2) ° para N-C(2)-N.

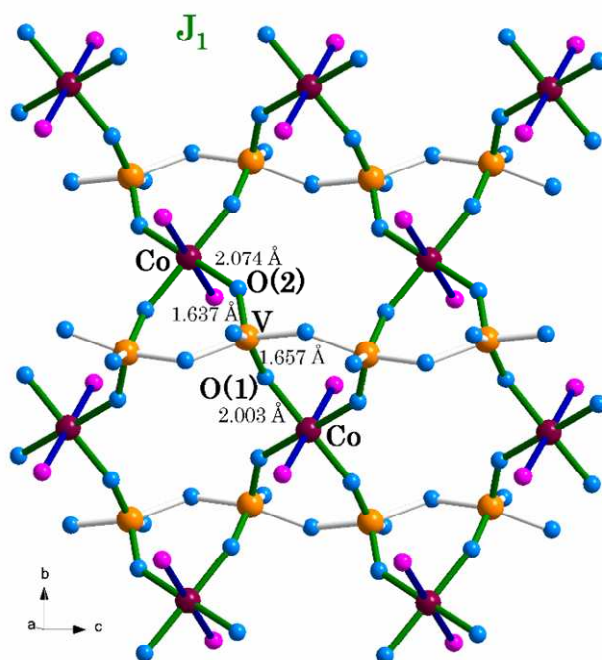


Fig. 4.32. Esquema del camino de canje J_1 , representado por los enlaces en color verde, de la fase CoVPym.

Tabla 4.6. Distancias y ángulos formados por los átomos implicados en el camino de canje J_1 .

<i>Distancias (Å)</i>			
Co-O(2)	O(2)-V	V-O(1)	O(1)-Co
2.074(2)	1.637(2)	1.657(2)	2.003(2)
<i>Ángulos (°)</i>			
Co-O(2)-V	O(2)-V-O(1)	V-O(1)-Co	
139.48(2)	109.43(1)	150.75(2)	

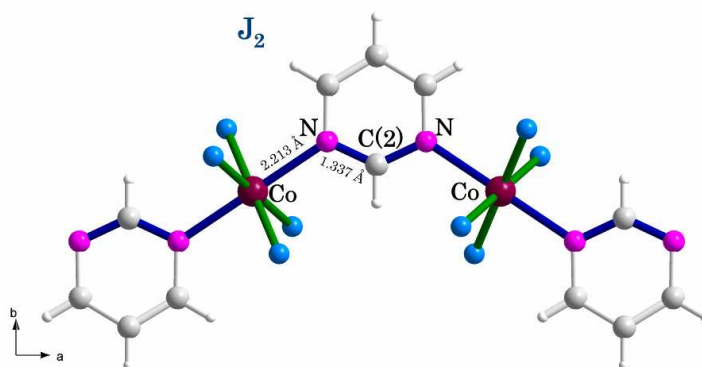


Fig. 4.33. Esquema de la vía de canje, J_2 , representada por los enlaces en color azul.

El valor medio de los ángulos de enlace implicados en los caminos de super-supercanje es 128.8° . Este valor se aleja de la ortogonalidad, lo cual está en buen acuerdo con la predominancia de interacciones antiferromagnéticas observadas para este compuesto³⁷.

La disposición espacial de estos dos caminos de super-supercanje genera un entramado tridimensional, a través del cual se pueden transmitir las interacciones magnéticas, (Fig. 4.34).

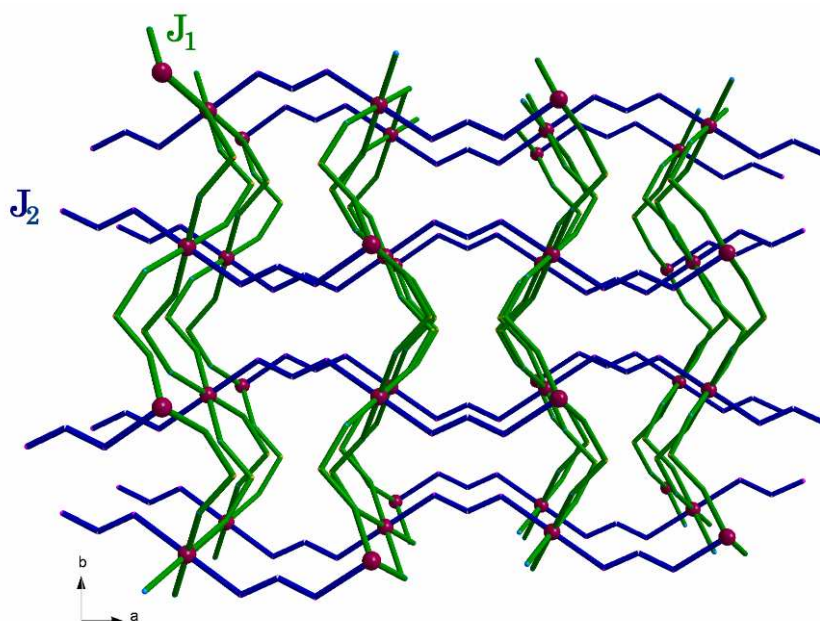


Fig. 4.34. Esquema tridimensional de los caminos de super-supercanje magnético J_1 y J_2 presentes en la estructura de la fase CoVPym.

Como se puede observar, las redes bidimensionales que forma el camino de canje J_1 se encuentran invertidas unas con respecto a las otras, aunque los datos experimentales sugieren la existencia de un *canting*, por lo que el momento magnético de una capa no se anula totalmente con el de la siguiente. Esto produce el débil comportamiento ferromagnético observado a campos bajos. Al aumentar el campo, estos momentos se alinean antiparalelamente y se produce la anulación de los mismos, con lo que el compuesto se comporta antiferromagnéticamente.

³⁷ Goodenough, J. B., *Magnetism and the Chemical Bond*, 1963, Interscience, Nueva York.

CONCLUSIONES

1. El empleo de técnicas de síntesis que favorezcan la formación de fases cinéticamente estables, tales como la síntesis hidrotermal a temperatura y presión moderadas (100-170 °C, 10-20 bares), ha propiciado la obtención de los vanadatos híbridos de metales de transición presentados en esta memoria.
2. Las fases con moléculas orgánicas alifáticas poseen estructuras bidimensionales, mientras que las fases con ligandos aromáticos presentan estructuras tridimensionales.
3. Todas las moléculas orgánicas empleadas como ligandos se unen a los centros metálicos a través de los átomos de nitrógeno. En el caso de las moléculas alifáticas, el átomo de nitrógeno que no se coordina con ningún metal se protona.
4. Las fases bidimensionales de fórmula general $M(C_6H_{16}N_3)_2(VO_3)_4$, $M = Co, Ni$ y Cu , son isoestructurales, aunque la fase de cobre(II) presenta unas distancias de enlace M-O mayores que las otras dos, lo que conlleva que la estabilidad térmica de esta fase sea notablemente menor.
5. La eliminación de las moléculas de agua de hidratación de la estructura produce una transformación estructural, que es reversible, en el caso de la fase $Ni_2(C_6H_{19}N_4)_2(V_6O_{18}) \cdot 2H_2O$, e irreversible en el caso del compuesto $Ni_2(C_4H_4N_2)(V_4O_{12})(H_2O)_2$, en el que las mismas están coordinadas al átomo de níquel(II).
6. Los vanadatos híbridos con ligandos alifáticos presentan un comportamiento paramagnético. En cambio, los vanadatos híbridos con los ligandos aromáticos pirazina y pirimidina, poseen estructuras que posibilitan el canje magnético. El vanadato de cobalto con pirimidina, $Co(C_4H_4N_2)(VO_3)_2$, presenta una contribución ferromagnética debida a un *canting* de espín.

ANEXO A

MATERIAL SUPLEMENTARIO

DATOS CRISTALOGRAFICOS

A. DATOS CRISTALOGRÁFICOS

A.1. Capítulo 1

A.1.1. Compuesto $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_{19}\text{N}_4)(\text{V}_6\text{O}_{18})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (NiVTae)

Tabla A.1.1. Coordenadas atómicas fraccionarias y factores térmicos equivalentes ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para el compuesto NiVTae.

Átomo	x	y	z	U_{eq}	F.Ocup.
Ni	0.7462(1)	0.2263(1)	0.3243(1)	18(1)	1
V(1)	1.1129(1)	0.2032(1)	0.3515(1)	20(1)	1
V(2)	0.6772(1)	0.6252(1)	0.3892(1)	19(1)	1
V(3)	0.6851(1)	0.1780(1)	0.6387(1)	20(1)	1
O(1)	0.9631(3)	0.1958(3)	0.3756(3)	27(1)	1
O(2)	1.0747(3)	0.2978(3)	0.2289(3)	37(1)	1
O(3)	0.7589(3)	-0.0079(3)	0.6925(3)	30(1)	1
O(4)	0.8203(3)	0.6920(4)	0.4906(3)	37(1)	1
O(5)	0.6969(3)	0.4580(3)	0.4242(3)	27(1)	1
O(6)	0.6874(4)	0.5987(4)	0.2281(3)	34(1)	1
O(7)	0.5045(3)	0.7714(3)	0.4264(3)	30(1)	1
O(8)	0.7650(3)	0.1689(3)	0.5142(3)	28(1)	1
O(9)	0.7159(4)	0.3123(4)	0.7684(4)	37(1)	1
N(1)	0.7470(4)	0.2651(4)	0.1353(4)	28(1)	1
N(2)	0.7837(4)	-0.0120(4)	0.2098(4)	24(1)	1
N(3)	0.5334(4)	0.2428(5)	0.2901(4)	32(1)	1
N(4)	1.0637(5)	-0.3859(4)	0.3193(4)	37(1)	1
C(1)	0.5280(7)	0.0881(9)	0.2371(7)	76(2)	1
C(2)	0.6491(7)	-0.0333(7)	0.2006(11)	126(5)	1
C(3)	0.7916(8)	0.1177(7)	0.0385(6)	69(2)	1
C(4)	0.8182(11)	-0.0145(7)	0.0803(6)	122(4)	1
C(5)	0.9050(5)	-0.1202(5)	0.2868(5)	35(1)	1
C(6)	0.9525(5)	-0.2921(5)	0.2229(5)	28(1)	1
O(1w)	0.5983(5)	0.5924(4)	-0.0527(4)	75(2)	1
H(1)	0.6574	0.3275	0.1027	33	1

Átomo	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U_{eq}</i>	<i>F.Ocup.</i>
H(2)	0.8085	0.3146	0.1455	33	1
H(3)	0.4966	0.2853	0.3693	39	1
H(4)	0.4796	0.3056	0.2293	39	1
H(5)	0.4969	0.0617	0.3060	91	1
H(6)	0.4525	0.0944	0.1570	91	1
H(7)	0.6238	-0.0811	0.1058	152	1
H(8)	0.6706	-0.1105	0.2556	152	1
H(9)	0.7165	0.1247	-0.0420	83	1
H(10)	0.8790	0.1067	0.0092	83	1
H(11)	0.9213	-0.0757	0.0821	147	1
H(12)	0.7676	-0.0737	0.0087	147	1
H(13)	0.8793	-0.1066	0.3755	42	1
H(14)	0.9879	-0.0889	0.3038	42	1
H(15)	0.8693	-0.3242	0.1973	33	1
H(16)	0.9914	-0.3108	0.1400	33	1
H(17)	1.1436	-0.3639	0.3355	56	1
H(18)	1.0845	-0.4878	0.2829	56	1
H(19)	1.0304	-0.3629	0.3979	56	1

$$U_{eq} = 1/3[U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{12}aba^*b^* \cos \gamma + 2U_{13}aca^*c^* \cos \beta + 2U_{23}bcb^*c^* \cos \alpha]$$

Tabla A.1.2. Distancias (Å, en la diagonal) y ángulos de enlace (°) de la fase NiVTae.

Octaedro NiO ₃ N ₃						
Ni	O(1)	N(3)	O(5)	N(1)	O(8)	N(2)
N(2)	94.9(1)	83.6(1)	176.0(1)	82.7(1)	93.9(1)	2.165(3)
O(8)	87.3(1)	86.4(1)	88.2(1)	174.4(1)	2.108(3)	
N(1)	88.5(1)	97.5(1)	95.4(1)	2.074(4)		
O(5)	88.6(1)	93.2(1)	2.060(3)			
N(3)	173.5(1)	2.060(4)				
O(1)	2.059(3)					

Tetraedro V(1)O ₄				
V(1)	O(2)	O(1)	O(4) ⁱⁱⁱ	O(3) ⁱⁱ
O(3) ⁱⁱ	110.1(1)	109.7(1)	111.4(2)	1.788(3)
O(4) ⁱⁱⁱ	110.0(2)	106.2(1)	1.782(3)	
O(1)	109.3(2)	1.643(3)		
O(2)	1.624(3)			

Tetraedro V(2)O₄

V(2)	O(6)	O(5)	O(7)	O(4)
O(4)	107.8(1)	110.4(1)	109.4(1)	1.802(3)
O(7)	110.2(2)	109.5(1)	1.793(3)	
O(5)	109.5(1)	1.648(3)		
O(6)	1.624(3)			

Tetraedro V(3)O₄

V(3)	O(9)	O(8)	O(7) ⁱ	O(3)
O(3)	109.0(2)	110.6(1)	110.5(1)	1.798(3)
O(7) ⁱ	111.6(1)	107.3(2)	1.785(3)	
O(8)	107.7(2)	1.647(3)		
O(9)	1.633(3)			

Tris-(2-aminoetil)amina

Distancias		Ángulos	
N(2)-C(2)	1.448(7)	C(2)-N(2)-C(4)	115.5(7)
N(2)-C(4)	1.449(7)	C(2)-N(2)-C(5)	111.4(5)
N(2)-C(5)	1.457(6)	C(4)-N(2)-C(5)	111.5(5)
C(1)-C(2)	1.349(8)	C(1)-C(2)-N(2)	122.0(5)
C(1)-N(3)	1.438(7)	C(2)-C(1)-N(3)	119.1(5)
C(3)-C(4)	1.341(7)	C(3)-C(4)-N(2)	122.3(5)
C(3)-N(1)	1.443(6)	C(4)-C(3)-N(1)	117.9(5)
C(5)-C(6)	1.499(5)	C(6)-C(5)-N(2)	117.5(4)
C(6)-N(4) ^{iv}	1.466(6)	C(5)-C(6)-N(4)	110.6(4)

Códigos de simetría: i= -x+1,-y+1,-z+1 ii= -x+2,-y,-z+1
 iii= -x+2,-y+1,-z+1 iv= x, y, z-1

Tabla A.1.3. Distancias (Å) y ángulos (°) de los enlaces de hidrógeno presentes en la estructura de la fase NiVTae.

Dador	H	Aceptor	$d(D-H)$	$d(H\cdots A)$	$d(D\cdots A)$	$ang.(D-H\cdots A)$
N(1)	H(1)	O(1w)	0.90	2.36	3.193(7)	154
N(1)	H(2)	O(2)	0.90	2.59	3.362(6)	144
N(1)	H(2)	O(6)	0.90	2.46	3.891(5)	110
N(3)	H(3)	O(7) ⁱ	0.90	2.31	3.075(5)	143
N(3)	H(4)	O(1w)	0.90	2.11	2.985(6)	163
N(4)	H(17)	O(8) ⁱⁱ	0.89	2.45	3.120(5)	132
N(4)	H(17)	O(9) ⁱⁱ	0.89	2.23	3.010(6)	145
N(4)	H(18)	O(2) ^v	0.89	1.98	2.852(5)	167
N(4)	H(19)	O(1) ⁱⁱ	0.89	2.38	3.161(5)	146
N(4)	H(19)	O(4) ⁱⁱ	0.89	2.40	3.130(5)	139

Códigos de simetría: i= -x+1,-y+1,-z+1 ii= -x+2,-y,-z+1 iii= -x+2,-y+1,-z+1
 iv= x, y, z-1 v= x,y-1,z.

Tabla A.1.4. Cálculo de valencias de enlace de Ni²⁺, V⁵⁺ y O²⁻ para la fase NiVTae.

	Ni	V(1)	V(2)	V(3)	Σ
O(1)	0.335	1.537			1.872
O(2)		1.622			1.622
O(3)		1.041		1.011	2.052
O(4)		1.058	1.000		2.058
O(5)	0.334		1.520		1.854
O(6)			1.622		1.622
O(7)			1.027	1.047	2.074
O(8)	0.293			1.524	1.817
O(9)				1.583	1.583
N(1)	0.364				
N(2)	0.285				
N(3)	0.377				
Σ	1.987	5.259	5.170	5.166	

A.1.2. Compuesto Ni₂(C₆H₁₉N₄)(V₆O₁₈).H₂O (NiVTae2)

Tabla A.1.5. Coordenadas atómicas fraccionarias y factores térmicos equivalentes (Å²x10³) para el compuesto NiVTae2.

Átomo	x	y	z	U _{eq}	F.Ocup.
Ni	0.1266(1)	0.1851(1)	0.0919(1)	16(1)	1
V(1)	-0.612(1)	0.2817(1)	0.0673(1)	18(1)	1
V(2)	0.1770(1)	0.5165(1)	0.0564(1)	17(1)	1
V(3)	0.1492(1)	0.0142(1)	-0.0643(1)	17(1)	1
O(1)	0.0141(1)	0.2138(2)	0.0556(2)	23(1)	1
O(2)	-0.0389(1)	0.4135(2)	0.1235(2)	36(1)	1
O(3)	-0.1064(1)	0.1480(2)	0.1031(2)	26(1)	1
O(4)	-0.1167(1)	0.3393(2)	-0.0176(2)	31(1)	1
O(5)	0.1338(1)	0.3636(2)	0.0370(2)	25(1)	1
O(6)	0.2033(1)	0.5370(3)	0.1424(2)	33(1)	1
O(7)	0.2549(1)	0.5106(3)	0.0225(2)	33(1)	1
O(8)	0.1144(1)	0.0659(2)	-0.0012(1)	22(1)	1
O(9)	0.1332(1)	0.1372(2)	-0.1256(2)	28(1)	1
N(1)	0.2384(1)	0.1383(3)	0.1178(2)	25(1)	1
N(2)	0.1222(1)	0.0015(3)	0.1538(2)	21(1)	1
N(3)	0.1275(2)	0.2896(3)	0.1849(2)	28(1)	1
N(4)	-0.158(2)	-0.2961(3)	0.0972(2)	26(1)	1
C(1)	0.2564(2)	0.0223(5)	0.1687(3)	54(2)	1
C(2)	0.1923(2)	-0.0728(4)	0.1600(3)	55(2)	1
C(3)	0.1234(5)	0.1932(5)	0.2389(3)	118(3)	1
C(4)	0.1145(3)	0.0511(4)	0.2225(3)	58(2)	1
C(5)	0.0584(2)	-0.0847(3)	0.1142(2)	21(1)	1
C(6)	0.0500(2)	-0.2276(3)	0.1449(2)	24(1)	1
O(1w)	0.0000	0.5444(7)	0.2500	289(9)	0.5
H(1)	0.2500	0.1145	0.0780	30	1
H(2)	0.2648	0.2152	0.1368	30	1
H(3)	0.0892	0.3496	0.1759	34	1
H(4)	0.1690	0.3408	0.2003	34	1
H(5)	0.2971	-0.0312	0.1615	64	1
H(6)	0.2716	0.0599	0.2168	64	1
H(7)	0.1864	-0.1302	0.1177	66	1
H(8)	0.2026	-0.1362	0.2007	66	1

Átomo	x	y	z	U_{eq}	F.Ocup.
H(9)	0.1679	0.2036	0.2783	142	1
H(10)	0.0829	0.2224	0.2561	142	1
H(12)	0.0660	0.0239	0.2243	69	1
H(11)	0.1497	-0.0004	0.2601	69	1
H(12)	0.0613	-0.0985	0.0661	25	1
H(14)	0.0142	-0.0306	0.1106	25	1
H(15)	0.0931	-0.2850	0.1483	29	1
H(16)	0.0447	-0.2170	0.1923	29	1
H(17)	-0.0559	-0.2534	0.1017	38	1
H(18)	-0.0165	-0.3868	0.1090	38	1
H(19)	-0.0148	-0.2893	0.0522	38	1

$$U_{eq} = 1/3[U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{13}aca^*c^*\cos\beta]$$

Tabla A.1.6. Distancias (Å, en la diagonal) y ángulos de enlace (°) de la fase NiVTae2.

Octaedro NiO₃N₃

Ni	O(5)	O(1)	N(3)	N(1)	O(8)	N(2)
N(2)	177.5(1)	95.3(1)	83.1(1)	84.1(1)	92.5(1)	2.133(3)
O(8)	89.6(1)	86.1(1)	173.1(1)	86.7(1)	2.099(2)	
N(1)	94.6(1)	172.7(1)	98.2(1)	2.088(2)		
N(3)	94.9(1)	88.9(1)	2.069(3)			
O(1)	86.2(1)	2.069(2)				
O(5)	2.029(2)					

Tetraedro V(1)O₄

V(1)	O(2)	O(1)	O(4)	O(3)
O(3)	109.1(1)	108.6(1)	111.2(1)	1.786(2)
O(4)	111.3(1)	107.0(1)	1.774(3)	
O(1)	109.1(1)	1.648(2)		
O(2)	1.635(3)			

Tetraedro V(2)O₄

V(2)	O(6)	O(5)	O(7)	O(4) ⁱ
O(4) ⁱ	108.2(1)	110.7(1)	111.1(1)	1.801(2)
O(7)	110.5(1)	107.3(1)	1.800(2)	
O(5)	109.0(1)	1.651(2)		
O(6)	1.622(3)			

Tetraedro V(3)O₄

V(3)	O(9)	O(8)	O(7) ⁱⁱⁱ	O(3) ⁱⁱ
O(3) ⁱⁱ	109.5(1)	109.8(1)	111.0(1)	1.798(2)
O(7) ⁱⁱⁱ	112.1(1)	106.2(1)	1.785(2)	
O(8)	108.2(1)	1.642(3)		
O(9)	1.635(3)			

Tris-(2-aminoetil)amina

Distancias		Ángulos	
N(2)-C(2)	1.442(4)	C(2)-N(2)-C(4)	113.9(4)
N(2)-C(4)	1.474(5)	C(2)-N(2)-C(5)	111.4(3)
N(2)-C(5)	1.480(4)	C(4)-N(2)-C(5)	111.5(3)
C(1)-C(2)	1.490(5)	C(1)-C(2)-N(2)	114.4(3)
C(1)-N(1)	1.454(5)	C(2)-C(1)-N(1)	111.0(4)
C(3)-C(4)	1.381(6)	C(3)-C(4)-N(2)	119.0(4)
C(3)-N(3)	1.416(5)	C(4)-C(3)-N(3)	118.8(5)
C(5)-C(6)	1.506(5)	C(6)-C(5)-N(2)	116.9(3)
C(6)-N(4)	1.475(4)	C(5)-C(6)-N(4)	108.2(3)

Códigos de simetría:

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

ii= -x,-y,-z

iii=-x+1/2,-y+1/2,-z

Tabla A.1.7. Distancias (Å) y ángulos (°) de los enlaces de hidrógeno presentes en la estructura de la fase NiVTae2.

<i>Dador</i>	<i>H</i>	<i>Aceptor</i>	<i>d(D-H)</i>	<i>d(H···A)</i>	<i>d(D...A)</i>	<i>ang.(D-H···A)</i>
N(1)	H(1)	O(7) ⁱⁱⁱ	0.90	2.28	3.126(4)	157
N(1)	H(2)	O(9) ⁱⁱⁱ	0.90	2.46	3.210(4)	142
N(3)	H(3)	O(2)	0.90	2.43	3.262(4)	154
N(3)	H(4)	O(6)	0.90	2.37	2.995(4)	127
N(4)	H(17)	O(9) ⁱⁱ	0.89	2.00	2.882(4)	170
N(4)	H(18)	O(2) ^{iv}	0.89	1.97	2.852(4)	168
N(4)	H(19)	O(1) ⁱⁱ	0.89	2.23	3.104(4)	166
N(4)	H(19)	O(5) ⁱⁱ	0.89	2.52	2.984(4)	113

Códigos de simetría: i= -x,-y+1,-z ii= -x,-y,-z
 iii=-x+1/2,-y+1/2,-z iv= x,y-1,z.

Tabla A.1.8. Cálculo de valencias de enlace de Ni²⁺, V⁵⁺ y O²⁻ para la fase NiVTae2.

	<i>Ni</i>	<i>V(1)</i>	<i>V(2)</i>	<i>V(3)</i>	Σ
O(1)	0.326	1.520			1.846
O(2)		1.575			1.575
O(3)		1.047		1.014	2.061
O(4)		1.082	1.005		2.087
O(5)	0.363		1.508		1.871
O(6)			1.627		1.627
O(7)			1.008	1.050	2.058
O(8)	0.300			1.545	1.845
O(9)				1.575	1.575
N(1)	0.350				
N(2)	0.310				
N(3)	0.369				
Σ	2.019	5.224	5.148	5.183	

A.2. Capítulo 2

A.2.1. Compuesto $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_3)_2(\text{VO}_3)_4$ (CoVAep)

Tabla A.2.1. Coordenadas atómicas fraccionarias y factores térmicos equivalentes ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para el compuesto CoVAep.

Átomo	x	y	z	U_{eq}	F.Ocup.
Co	0	0	0	18(1)	0.5
V(1)	0.1394(1)	0.1071(1)	0.2670(1)	19(1)	1
V(2)	0.1505(1)	0.4601(1)	0.2138(1)	22(1)	1
O(1)	0.0649(1)	0.0543(1)	0.1495(1)	28(1)	1
O(2)	0.3114(1)	0.0410(1)	0.3262(1)	31(1)	1
O(3)	0.1847(1)	0.4342(1)	0.1171(1)	36(1)	1
O(4)	0.0311(1)	0.466(2)	0.3277(1)	40(1)	1
O(5)	0.1510(2)	0.2955(1)	0.2761(1)	45(1)	1
O(6)	0.2847(2)	0.5604(2)	0.2916(1)	48(1)	1
N(1)	0.2216(1)	-0.1154(2)	0.0397(1)	22(1)	1
N(2)	-0.1256(2)	-0.1743(2)	0.0136(1)	26(1)	1
N(3)	0.4005(2)	-0.3768(2)	0.1138(1)	31(1)	1
C(1)	0.2852(2)	-0.1613(2)	0.1451(1)	28(1)	1
C(2)	-0.2871(2)	-0.1397(2)	-0.0449(1)	37(1)	1
C(3)	0.3423(2)	-0.3328(2)	0.0081(1)	36(1)	1
C(4)	0.2006(2)	-0.2435(2)	-0.0227(1)	33(1)	1
C(5)	0.4272(2)	-0.2511(2)	0.1800(1)	32(1)	1
C(6)	0.3189(2)	-0.0086(2)	0.0220(1)	35(1)	1
H(1)	-0.3479	-0.2070	-0.0293	45	1
H(2)	0.3007	-0.0135	-0.0470	42	1
H(3)	0.4245	-0.0312	0.0635	42	1
H(4)	0.1661	-0.2138	-0.0912	39	1
H(5)	0.1219	-0.3021	-0.0197	39	1
H(6)	0.3195	-0.4165	-0.0339	43	1
H(7)	0.5089	-0.1941	0.1798	39	1
H(8)	0.4569	-0.2829	0.2476	39	1
H(9)	0.2087	-0.2152	0.1543	34	1
H(10)	0.3078	-0.0773	0.1868	34	1
H(11)	0.4774	-0.4140	0.1313	37	1
H(12)	0.3360	-0.4350	0.1179	37	1
H(13)	0.4190	-0.2782	-0.0004	43	1
H(14)	-0.1005	-0.1842	0.0735	31	1
H(15)	-0.1143	-0.2632	-0.0063	31	1
H(16)	-0.3147	-0.1476	-0.1153	45	1

$$U_{eq} = 1/3 [U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{13}aca^*c^*\cos\beta]$$

Tabla A.2.2. Distancias (Å, en la diagonal) y ángulos de enlace (°) de la fase CoVAep.

Octaedro CoO ₂ N ₄						
Co	N(1)	N(1) ⁱ	N(2)	N(2) ⁱ	O(1)	O(1) ⁱ
O(1) ⁱ	87.87(4)	92.13(5)	90.18(5)	89.82(5)	180	2.104(1)
O(1)	92.13(4)	87.87(4)	89.82(5)	90.18(5)	2.104(1)	
N(2) ⁱ	81.82(5)	98.18(5)	180	2.119(1)		
N(2)	98.18(5)	81.82(5)	2.119(1)			
N(1) ⁱ	180	2.271(1)				
N(1)	2.271(1)					

Tetraedro V(1)O ₄				
V(1)	O(4)	O(5)	O(1)	O(2)
O(2)	108.3(1)	108.6(1)	108.7(1)	1.648(1)
O(1)	111.5(1)	111.5(1)	1.657(1)	
O(5)	108.2(1)	1.776(1)		
O(4)	1.781(1)			

Tetraedro V(2)O ₄				
V(2)	O(4) ⁱⁱ	O(5)	O(3)	O(6)
O(6)	110.6(1)	108.2(1)	107.3(1)	1.621(1)
O(3)	108.9(1)	112.1(1)	1.650(1)	
O(5)	109.6(1)	1.808(1)		
O(4) ⁱⁱ	1.809(1)			

1-(2-aminoetil)piperazina

Distancias		Ángulos	
N(1)-C(1)	1.482(2)	N(2)-C(2)-C(6)	110.5(1)
N(1)-C(4)	1.482(2)	C(2) ⁱ -C(6)-N(1)	111.4(1)
N(1)-C(6)	1.495(2)	C(6)-N(1)-C(1)	112.7(1)
N(2)-C(2)	1.474(2)	C(6)-N(1)-C(4)	110.6(1)
N(3)-C(3)	1.485(2)	C(1)-N(1)-C(4)	108.2(1)
N(3)-C(5)	1.490(2)	N(1)-C(1)-C(5)	114.6(1)
C(1)-C(5)	1.516(2)	N(1)-C(4)-C(3)	114.0(1)
C(2)-C(6) ⁱ	1.502(3)	C(1)-C(5)-N(3)	110.5(1)
C(3)-C(4)	1.517(2)	C(4)-C(3)-N(3)	110.1(1)
		C(3)-N(3)-C(5)	111.2(1)

Tabla A.2.3. Distancias (Å) y ángulos (°) de los enlaces de hidrógeno presentes en la estructura de la fase CoVAep.

Dador	H	Aceptor	$d(D-H)$	$d(H\cdots A)$	$d(D\cdots A)$	$ang.(D-H\cdots A)$
N(3)	H(11)	O(2) ^v	0.77	1.94	2.687(2)	165
N(3)	H(12)	O(3) ^{iv}	0.86	1.93	2.793(2)	176
N(2)	H(14)	O(5) ⁱⁱⁱ	0.82	2.53	3.291(2)	154
N(2)	H(15)	O(3) ⁱ	0.91	2.19	3.023(2)	151

Códigos de simetría: i= -x,-y,-z ii=-x,y+1/2,-z+1/2 iii=-x,-1/2+y,1/2-z
 iv=x,y-1,z v=x-1,y-1/2,-z+1/2.

Tabla A.2.4. Cálculo de valencias de enlace de Co^{2+} , V^{5+} y O^{2-} para la fase CoVAep.

	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)	O(5)	O(6)	N(1)	N(2)	Σ
Co	0.328						0.187	0.281	1.592
V(1)	1.483	1.522		1.062	1.077				5.143
V(2)			1.511	0.985	0.988	1.634			5.118
Σ	1.811	1.522	1.511	2.047	2.065	1.634			

A.2.2. Compuesto Ni(C₆H₁₆N₃)₂(VO₃)₄ (NiVAep)

Tabla A.2.5. *Coordenadas atómicas fraccionarias y factores térmicos equivalentes (Å²x10³) para el compuesto NiVAep.*

Átomo	x	y	z	U _{eq}	F.Ocup.
Ni	0	0	0	16(1)	0.5
V(1)	0.1390(1)	0.1072(1)	0.2671(1)	17(1)	1
V(2)	0.1512(1)	0.4592(1)	0.2136(1)	21(1)	1
O(1)	0.0647(1)	0.0541(1)	0.1492(1)	26(1)	1
O(2)	0.3124(1)	0.0418(1)	0.3272(1)	30(1)	1
O(3)	0.1847(1)	0.4332(1)	0.1162(1)	35(1)	1
O(4)	0.0306(1)	0.469(2)	0.3283(1)	39(1)	1
O(5)	0.1498(2)	0.2957(1)	0.2760(1)	45(1)	1
O(6)	0.2870(2)	0.5587(2)	0.2923(1)	47(1)	1
N(1)	0.2172(1)	-0.1144(2)	0.0399(1)	21(1)	1
N(2)	-0.1194(1)	-0.1722(1)	0.0146(1)	23(1)	1
N(3)	0.3998(1)	-0.3751(2)	0.1135(1)	30(1)	1
C(1)	0.2820(2)	-0.1606(2)	0.1452(1)	28(1)	1
C(2)	-0.2827(2)	-0.1395(2)	-0.0436(1)	36(1)	1
C(3)	0.3405(2)	-0.3302(2)	0.0073(1)	37(1)	1
C(4)	0.1966(2)	-0.2428(2)	-0.0231(1)	33(1)	1
C(5)	0.4256(2)	-0.2499(2)	0.1800(1)	31(1)	1
C(6)	0.3153(2)	-0.0084(2)	0.0215(1)	35(1)	1
H(1)	-0.3423	-0.2065	-0.0267	43	1
H(2)	0.2974	-0.0142	-0.0476	42	1
H(3)	0.4212	-0.0306	0.0635	42	1
H(4)	0.1606	-0.2136	-0.0920	40	1
H(5)	0.1190	-0.3023	-0.0193	40	1
H(6)	0.3187	-0.4130	-0.0352	44	1
H(7)	0.5072	-0.1926	0.1796	38	1
H(8)	0.4559	-0.2817	0.2478	38	1
H(9)	0.2058	-0.2149	0.1546	34	1
H(10)	0.3046	-0.0772	0.18673	34	1
H(11)	0.4904	-0.4159	0.1325	37	1
H(12)	0.3290	-0.4389	0.1141	37	1
H(13)	0.4166	-0.2742	-0.0011	44	1
H(14)	-0.0999	-0.1828	0.0760	28	1
H(15)	-0.1026	-0.2579	-0.0017	28	1
H(16)	-0.3114	-0.1485	-0.1143	43	1

$$U_{eq} = 1/3[U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{13}aca^*c^*\cos\beta]$$

Tabla A.2.6. Distancias (Å, en la diagonal) y ángulos de enlace (°) de la fase NiVAep.

Octaedro NiO ₂ N ₄						
Ni	N(1)	N(1) ⁱ	O(1)	O(1) ⁱ	N(2)	N(2) ⁱ
N(2) ⁱ	83.48(4)	96.52(4)	90.25(4)	89.75(4)	180	2.075(1)
N(2)	96.52(4)	83.48(4)	89.75(4)	90.25(4)	2.075(1)	
O(1) ⁱ	88.04(4)	91.96(4)	180	2.093(1)		
O(1)	91.96(4)	88.04(4)	2.093(1)			
N(1) ⁱ	180	2.227(1)				
N(1)	2.227(1)					

Tetraedro V(1)O ₄				
V(1)	O(5)	O(4)	O(1)	O(2)
O(2)	108.63(6)	108.17(6)	108.86(5)	1.653(1)
O(1)	111.33(6)	111.67(5)	1.658(1)	
O(4)	108.09(6)	1.781(1)		
O(5)	1.785(1)			

Tetraedro V(2)O ₄				
V(2)	O(4) ⁱⁱ	O(5)	O(3)	O(6)
O(6)	110.6(1)	108.2(1)	107.5(1)	1.629(1)
O(3)	108.6(1)	112.3(1)	1.651(1)	
O(5)	109.6(1)	1.807(1)		
O(4) ⁱⁱ	1.811(1)			

1-(2-aminoetil)piperazina

Distancias		Ángulos	
N(1)-C(1)	1.478(2)	N(2)-C(2)-C(6)	110.4(1)
N(1)-C(4)	1.493(2)	C(2) ⁱ -C(6)-N(1)	111.2(1)
N(1)-C(6)	1.499(2)	C(6)-N(1)-C(1)	112.7(1)
N(2)-C(2)	1.479(2)	C(6)-N(1)-C(4)	110.1(1)
N(3)-C(3)	1.489(2)	C(1)-N(1)-C(4)	107.7(1)
N(3)-C(5)	1.492(2)	N(1)-C(1)-C(5)	114.9(1)
C(1)-C(5)	1.525(2)	N(1)-C(4)-C(3)	113.9(1)
C(2)-C(6) ⁱ	1.502(2)	C(1)-C(5)-N(3)	110.7(1)
C(3)-C(4)	1.523(2)	C(4)-C(3)-N(3)	110.0(1)
		C(3)-N(3)-C(5)	110.8(1)

Tabla A.2.7. Distancias (Å) y ángulos (°) de los enlaces de hidrógeno presentes en la estructura de la fase NiVAep.

Dador	H	Aceptor	$d(D-H)$	$d(H\cdots A)$	$d(D\cdots A)$	$ang.(D-H\cdots A)$
N(3)	H(11)	O(2) ^v	0.89	1.80	2.682(2)	167
N(3)	H(12)	O(3) ^{iv}	0.92	1.88	2.800(2)	179
N(2)	H(14)	O(5) ⁱⁱⁱ	0.86	2.48	3.292(2)	158
N(2)	H(15)	O(3) ⁱ	0.88	2.26	3.032(2)	147

Códigos de simetría: i=-x,-y,-z ii=-x,y+1/2,-z+1/2 iii=-x,-1/2+y,1/2-z
 iv=x,y-1,-z+1/2 v=1-x,y-1/2,-z+1/2.

Tabla A.2.8. Cálculo de valencias de enlace de Ni²⁺, V⁵⁺ y O²⁻ para la fase NiVAep.

	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)	O(5)	O(6)	N(1)	N(2)	Σ
Ni	0.305						0.241	0.363	1.819
V(1)	1.477	1.498		1.060	1.051				5.086
V(2)			1.508	0.978	0.989	1.601			5.075
Σ	1.782	1.498	1.508	2.038	2.040	1.601			

A.2.3. Compuesto Cu(C₆H₁₆N₃)₂(VO₃)₄ (CuVAep)

Tabla A.2.9. Coordenadas atómicas fraccionarias y factores térmicos equivalentes (Å²x10³) para el compuesto CuVAep.

Átomo	x	y	z	U _{eq}	F.Ocup.
Cu	0	0	0	18(1)	0.5
V(1)	0.1406(1)	0.1107(1)	0.2776(1)	18(1)	1
V(2)	0.1531(1)	0.4591(1)	0.2179(1)	22(1)	1
O(1)	0.629(2)	0.0597(2)	0.1628(1)	30(1)	1
O(2)	0.3151(1)	0.0432(2)	0.3332(1)	31(1)	1
O(3)	0.2001(2)	0.4194(2)	0.1286(1)	34(1)	1
O(4)	0.0316(2)	0.0461(2)	0.3377(1)	35(1)	1
O(5)	0.1499(2)	0.3024(2)	0.2872(1)	45(1)	1
O(6)	0.2820(2)	0.5683(2)	0.2929(1)	44(1)	1
N(1)	0.2132(2)	-0.0170(2)	0.0403(1)	21(1)	1
N(2)	-0.0165(2)	-0.0689(2)	0.0116(1)	23(1)	1
N(3)	0.4011(2)	-0.0753(2)	0.1177(1)	30(1)	1
C(1)	0.2774(2)	-0.0596(2)	0.1454(1)	27(1)	1
C(2)	-0.0816(2)	-0.0380(2)	-0.0432(2)	35(1)	1
C(3)	0.3399(2)	-0.0361(2)	0.0127(1)	35(1)	1
C(4)	0.1936(2)	-0.0497(2)	-0.0189(1)	33(1)	1
C(5)	0.4234(2)	-0.0473(2)	0.1804(1)	31(1)	1
C(6)	0.3113(2)	-0.0128(2)	0.0198(2)	34(1)	1
H(1)	-0.3333	-0.1962	-0.0186	42	1
H(2)	0.2900	-0.0188	-0.0489	40	1
H(3)	0.4180	-0.0368	0.0594	40	1
H(4)	0.1565	-0.2232	-0.0876	39	1
H(5)	0.1166	-0.3099	-0.0134	39	1
H(6)	0.3193	-0.4227	-0.0269	41	1
H(7)	0.5040	-0.1880	0.1789	37	1
H(8)	0.4547	-0.2776	0.2479	37	1
H(9)	0.2015	-0.2154	0.1554	32	1
H(10)	0.2980	-0.0735	0.1854	32	1
H(11)	0.4920	-0.4194	0.1337	36	1
H(12)	0.3417	-0.4428	0.1272	36	1
H(13)	0.4150	-0.2797	-0.0022	41	1
H(14)	-0.0971	-0.1823	0.0743	28	1
H(15)	-0.1249	-0.2607	-0.0087	28	1
H(16)	-0.3177	-0.1437	-0.1157	59	1

$$U_{eq} = 1/3 [U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{13}aca^*c^*\cos\beta]$$

Tabla A.2.10. Distancias (\AA , en la diagonal) y ángulos de enlace ($^\circ$) de la fase CuVAep.

Octaedro CuO ₂ N ₄						
Cu	O(1) ⁱ	O(1)	N(1) ⁱ	N(1)	N(2) ⁱ	N(2)
N(2)	89.28(5)	90.72(5)	95.38(4)	84.62(5)	180	1.992(1)
N(2) ⁱ	90.72(5)	89.28(5)	84.62(5)	95.38(5)	1.992(1)	
N(1) ⁱ	87.07(5)	92.93(5)	180	2.182(1)		
N(1)	92.93(5)	87.07(5)	2.182(1)			
O(1)	180	2.330(1)				
O(1) ⁱ	2.330(1)					

Tetraedro V(1)O ₄				
V(1)	O(5)	O(4)	O(2)	O(1)
O(1)	111.0(1)	110.3(1)	108.7(1)	1.631(1)
O(2)	109.5(1)	109.0(1)	1.653(1)	
O(4)	108.3(1)	1.784(1)		
O(5)	1.787(1)			

Tetraedro V(2)O ₄				
V(2)	O(4) ⁱⁱ	O(5)	O(3)	O(6)
O(6)	110.5(1)	107.8(1)	107.6(1)	1.624(1)
O(3)	107.4(1)	112.3(1)	1.652(1)	
O(5)	111.2(1)	1.804(1)		
O(4) ⁱⁱ	1.807(1)			

1-(2-aminoetil)piperazina

Distancias		Ángulos	
N(1)-C(1)	1.484(2)	N(2)-C(2)-C(6)	108.9(1)
N(1)-C(4)	1.487(2)	C(2) ⁱ -C(6)-N(1)	110.3(1)
N(1)-C(6)	1.488(2)	C(6)-N(1)-C(1)	113.1(1)
N(2)-C(2)	1.478(2)	C(6)-N(1)-C(4)	109.7(1)
N(3)-C(3)	1.476(2)	C(1)-N(1)-C(4)	107.8(1)
N(3)-C(5)	1.477(2)	N(1)-C(1)-C(5)	113.7(1)
C(1)-C(5)	1.519(2)	N(1)-C(4)-C(3)	113.4(1)
C(2)-C(6) ⁱ	1.504(2)	C(1)-C(5)-N(3)	111.1(1)
C(3)-C(4)	1.519(2)	C(4)-C(3)-N(3)	110.2(1)
		C(3)-N(3)-C(5)	111.6(1)

Tabla A.2.11. Distancias (Å) y ángulos (°) de los enlaces de hidrógeno presentes en la estructura de la fase CuVAep.

Dador	H	Aceptor	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	ang.(D-H...A)
N(3)	H(11)	O(2) ^v	0.91	1.76	2.642(2)	165
N(3)	H(12)	O(3) ^{iv}	0.91	1.89	2.794(2)	172
N(2)	H(14)	O(5) ^{iv}	0.89	2.38	3.219(2)	157
N(2)	H(15)	O(3) ^{vi}	0.90	2.20	3.010(2)	150

Códigos de simetría: i=-x,-y,-z ii=-x,y+1/2,-z+1/2 iii=-x,-1/2+y,1/2-z
 iv=-x,y-1/2,-z+1/2 v=1-x,y-1/2,-z+1/2 vi=x,-y+3/2,z-1/2

Tabla A.2.12. Cálculo de valencias de enlace de Ni²⁺, V⁵⁺ y O²⁻ para la fase CuVAep.

	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)	O(5)	O(6)	N(1)	N(2)	Σ
Cu	0.172						0.312	0.521	2.011
V(1)	1.590	1.500		1.053	1.043				5.186
V(2)			1.501	0.988	0.998	1.622			5.109
Σ	1.762	1.500	1.501	2.041	2.041	1.622			

A.3. Capítulo 3

A.3.1. Compuesto Ni₂(C₄H₄N₂)(V₄O₁₂)(H₂O)₂ (NiPzV2)

Tabla A.3.1. Coordenadas atómicas fraccionarias y factores térmicos equivalentes (Å²x10³) para el compuesto NiPzV2.

Átomo	x	y	z	U _{eq}	F.Ocup.
Ni	0.4161(1)	-0.0715(1)	0.2214(1)	12(1)	1
V(1)	0.1852(1)	0.2862(1)	-0.0762(1)	13(1)	1
V(2)	0.2648(1)	-0.2889(1)	-0.0250(1)	12(1)	1
O(1)	0.3460(4)	0.1104(4)	-0.0411(4)	14(1)	1
O(2)	0.2549(5)	0.4669(5)	-0.0035(5)	25(1)	1
O(3)	0.1819(5)	0.3866(5)	-0.3046(5)	26(1)	1
O(4)	-0.0435(4)	0.1894(5)	0.0646(5)	21(1)	1
O(5)	0.2966(4)	-0.2924(4)	0.1816(4)	18(1)	1
O(6)	0.5653(4)	0.1573(5)	0.2149(4)	18(1)	1
Ow(7)	0.402(5)	-0.2707(5)	0.4729(5)	23(1)	1
N	0.1704(5)	0.0272(5)	0.3922(5)	16(1)	1
C(1)	0.1357(6)	0.1404(7)	0.4187(6)	19(1)	1
C(2)	0.0339(7)	-0.1664(7)	0.4750(7)	20(1)	1
H(1)	0.2277	0.2379	0.3647	23	1
H(2)	0.0542	-0.2826	0.4602	24	1
Hw(3)	0.45(1)	-0.26(1)	0.585(5)	32(11)	1
Hw(4)	0.582(5)	-0.34(1)	0.45(1)	32(11)	1

$$U_{eq} = 1/3[U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{12}aba^*b^* \cos \gamma + 2U_{13}aca^*c^* \cos \beta + 2U_{23}bcb^*c^* \cos \alpha]$$

Tabla A.3.2. Distancias (Å, en la diagonal) y ángulos de enlace (°) de la fase NiPzV2.

Octaedro NiO ₅ N						
Ni	Ow(7)	O(1) ⁱ	N	O(6)	O(1)	O(5) ^{iv}
O(5) ^{iv}	90.9(1)	85.4(1)	93.6(1)	170.2(1)	83.9(1)	2.107(3)
O(1)	174.7(1)	84.0(1)	93.3(1)	90.9(1)	2.102(3)	
O(6)	94.0(1)	85.8(1)	93.6(1)	2.095(3)		
N	88.2(1)	177.3(1)	2.082(3)			
O(1) ⁱ	94.3(1)	2.063(3)				
Ow(7)	2.055(3)					

Tetraedro V(1)O ₄				
V(1)	O(3)	O(1)	O(4)	O(2)
O(2)	109.7(2)	107.7(2)	109.5(2)	1.825(3)
O(4)	108.7(2)	111.9(2)	1.798(3)	
O(1)	109.2(2)	1.709(3)		
O(3)	1.619(3)			

Tetraedro V(2)O ₄				
V(2)	O(5) ^{iv}	O(6) ⁱ	O(2) ⁱⁱⁱ	O(4) ⁱⁱ
O(4) ⁱⁱ	110.1(2)	109.6(2)	106.1(2)	1.806(3)
O(2) ⁱⁱⁱ	109.0(2)	110.8(2)	1.789(3)	
O(6) ⁱ	110.9(2)	1.678(3)		
O(5) ^{iv}	1.664(3)			

Pirazina			
Distancias		Ángulos	
N-C(1)	1.353(6)	C(1)-N-C(2)	117.6(4)
N-C(2)	1.361(6)	N-C(1)-C(2) ^v	121.2(4)
C(1)-C(2) ^v	1.383(7)	N-C(2)-C(1) ^v	121.1(4)

Tabla A.3.3. Distancias (Å) y ángulos (°) de los enlaces de hidrógeno presentes en la estructura de la fase NiPzV2.

Dador	H	Aceptor	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	ang.(D-H...A)
O(7W)	H(1W)	O(6) ^{vi}	0.89(5)	1.97(5)	2.829(5)	163(5)
O(7W)	H(2W)	O(3) ^{vii}	0.90(5)	1.96(5)	2.804(6)	156(6)

Códigos de simetría: i= -x+1, -y, -z ii= -x, -y, -z iii= x, y-1, z iv= x, y, z-1
v= -x, -y, -z+3 v= 1-x, -y, 2-z vii= 1-x, -y, 3-z

Tabla A.3.4. Cálculo de valencias de enlace de Ni^{2+} , V^{5+} y O^{2-} para la fase $NiPzV_2$.

	Ni	V(1)	V(2)	Σ
O(1)	0.331, 0.298	1.289		<i>1.918</i>
O(2)		0.940	1.039	<i>1.979</i>
O(3)		1.644		<i>1.644</i>
O(4)		1.014	0.989	<i>2.003</i>
O(5)	0.294		1.456	<i>1.750</i>
O(6)	0.303		1.402	<i>1.705</i>
Ow(7)	0.338			
N	0.356			
Σ	<i>1.920</i>	<i>4.887</i>	<i>4.886</i>	

A.3.2. Compuesto Ni₃(C₄H₄N₂)₃(V₈O₂₃) (NiPzV4)

Tabla A.3.5. Coordenadas atómicas fraccionarias y factores térmicos equivalentes (Å²x10³) para el compuesto NiPzV4

Átomo	x	y	z	U _{eq}	F.Occup
Ni(1)	1	1	0	12(1)	0.5
Ni(2)	0.8441(1)	0.3109(1)	0.3313(1)	12(1)	1
V(1)	1.0930(1)	0.1199(1)	0.5770(1)	12(1)	1
V(2)	1.1835(1)	-0.0365(1)	0.2437(1)	12(1)	1
V(3)	0.6192(1)	0.3062(1)	0.1138(1)	13(1)	1
V(4)	1.5106(1)	0.0217(1)	0.3024(1)	16(1)	1
O(1)	1.2670(2)	0.1277(3)	0.6436(2)	20(1)	1
O(2)	0.8346(2)	0.0825(3)	0.4249(2)	18(1)	1
O(3)	0.9014(3)	0.1728(3)	0.6617(2)	18(1)	1
O(4)	1.0221(3)	0.2645(3)	0.4501(2)	17(1)	1
O(5)	1.4097(3)	-0.0994(3)	0.2846(2)	22(1)	1
O(6)	1.1855(3)	-0.0603(3)	0.1183(2)	18(1)	1
O(7)	0.8074(3)	0.1730(3)	0.0717(2)	25(1)	1
O(8)	0.5015(3)	0.1781(3)	0.1712(2)	30(1)	1
O(9)	1.4033(3)	0.1277(3)	0.3883(2)	30(1)	1
O(10)	1.0489(3)	0.1683(3)	0.2412(2)	19(1)	1
O(11)	0.6629(3)	0.3595(3)	0.2164(2)	21(1)	1
O(12)	0.5	0.5	0	33(1)	0.5
N(1)	0.8770(3)	0.5266(3)	0.2351(2)	15(1)	1
N(2)	0.9450(3)	0.7982(3)	0.1001(2)	15(1)	1
N(3)	0.6330(3)	0.4371(3)	0.4263(2)	14(1)	1
C(1)	1.0384(4)	0.5155(4)	0.2362(3)	21(1)	1
C(2)	1.0738(4)	0.6501(4)	0.1690(3)	22(1)	1
C(3)	0.7843(4)	0.8076(4)	0.0988(2)	22(1)	1
C(4)	0.7487(4)	0.6745(4)	0.1653(3)	19(1)	1
C(5)	0.4963(4)	0.4018(4)	0.4438(3)	21(1)	1
C(6)	0.3630(4)	0.4638(4)	0.5158(3)	21(1)	1
H(1)	1.1296	0.4151	0.2831	25	1
H(2)	1.1878	0.6378	0.1716	26	1
H(3)	0.6932	0.9074	0.0514	26	1
H(4)	0.6349	0.6867	0.1621	22	1
H(5)	0.4900	0.3325	0.4060	25	1
H(6)	0.2697	0.4366	0.5242	25	1

$$U_{eq} = 1/3[U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{12}aba^*b^* \cos \gamma + 2U_{13}aca^*c^* \cos \beta + 2U_{23}bcb^*c^* \cos \alpha]$$

Tabla A.3.6. Distancias (Å, en la diagonal) y ángulos de enlace (°) de la fase NiPzV4

Octaedro Ni(1)O ₄ N ₂						
Ni(1)	O(7) ^{iv}	O(7) ⁱⁱⁱ	O(6) ^{iv}	O(6) ⁱⁱⁱ	N(2)	N(2) ^{iv}
N(2) ^{iv}	90.9(1)	89.1(1)	91.3(1)	88.7(1)	180	2.095(2)
N(2)	89.1(1)	90.9(1)	88.7(1)	91.3(1)	2.095(2)	
O(6) ⁱⁱⁱ	89.9(1)	90.1(1)	180	2.053(2)		
O(6) ^{iv}	90.1(1)	89.9(1)	2.053(2)			
O(7) ⁱⁱⁱ	180	2.028(2)				
O(7) ^{iv}	2.028(2)					

Octaedro Ni(2)O ₄ N ₂						
Ni(2)	O(11)	O(4)	O(2)	N(1)	O(10)	N(3)
N(3)	89.3(1)	89.2(1)	86.0(1)	98.5(1)	175.3(1)	2.106(2)
O(10)	89.3(1)	92.2(1)	89.5(1)	86.0(1)	2.091(2)	
N(1)	91.9(1)	88.4(1)	174.9(1)	2.080(2)		
O(2)	90.3(1)	89.5(1)	2.069(2)			
O(4)	178.5(1)	2.058(2)				
O(11)	2.033(2)					

Tetraedro V(1)O ₄				
V(1)	O(2) ⁱ	O(4)	O(3)	O(1)
O(1)	108.8(1)	114.1(1)	108.4(1)	1.830(2)
O(3)	107.6(19)	106.1(1)	1.800(2)	
O(4)	111.5(1)	1.659(2)		
O(2) ⁱ	1.648(2)			

Tetraedro V(2)O ₄				
V(2)	O(10)	O(6)	O(3) ⁱ	O(5)
O(5)	109.9(1)	108.4(1)	112.4(1)	1.819(2)
O(3) ⁱ	107.8(1)	107.2(1)	1.789(2)	
O(6)	111.2(1)	1.663(2)		
O(10)	1.649(2)			

Tetraedro V(3)O₄

V(3)	O(7)	O(11)	O(12)	O(8)
O(8)	105.4(1)	108.2(1)	114.0(1)	1.821(2)
O(12)	110.0(1)	109.7(1)	1.783(2)	
O(11)	109.3(1)	1.658(2)		
O(7)	1.643(2)			

Tetraedro V(4)O₄

V(4)	O(9)	O(5)	O(1) ⁱⁱ	O(8) ^v
O(8) ^v	107.7(1)	109.1(1)	112.0(1)	1.781(2)
O(1) ⁱⁱⁱ	109.4(1)	108.5(1)	1.773(2)	
O(5)	110.2(1)	1.770(2)		
O(9)	1.599(2)			

Pirazina

Distancias		Ángulos	
N(1)-C(1)	1.336(4)	C(1)-N(1)-C(4)	117.1(3)
N(1)-C(4)	1.351(4)	C(2)-N(2)-C(3)	116.9(3)
C(1)-C(2)	1.393(4)	C(5)-N(3)-C(6) ^{vii}	116.1(2)
C(4)-C(3)	1.380(4)	N(1)-C(1)-C(2)	121.8(3)
C(2)-N(2)	1.349(4)	N(1)-C(4)-C(3)	120.9(3)
C(3)-N(2)	1.338(4)	C(1)-C(2)-N(2)	120.9(3)
N(·)-C(5)	1.333(4)	C(4)-C(3)-N(2)	122.3(3)
N(3)-C(6) ^{vii}	1.347(4)	N(3)-C(5)-C(6)	123.0(3)
C(5)-C(6)	1.387(4)	N(3) ^{vii} -C(6)-C(5)	120.9(3)

Códigos de simetría: i= -x+2, -y, -z+1 ii= -x+3, -y, -z+1 iii= x, y+1, z
iv= -x+2, -y+1, -z v= x+1, y, z vi= -x+2, -y+2, -z
vii= -x+1, -y+1, -z+1.

Tabla A.3.7. Cálculo de valencias de enlace de Ni^{2+} , V^{5+} y O^{2-} para la fase $NiPzV_4$.

	Ni(1)	Ni(2)	V(1)	V(2)	V(3)	V(4)	Σ
O(1)			0.927			1.084	2.011
O(2)		0.326	1.520				1.846
O(3)			1.008	1.036			2.044
O(4)		0.336	1.476				1.812
O(5)				0.958		1.093	2.051
O(6)	0.340			1.460			1.800
O(7)	0.364				1.541		1.905
O(8)					0.953	1.061	2.014
O(9)						1.736	1.736
O(10)		0.306		1.516			1.822
O(11)		0.358			1.480		1.838
O(12)					1.055		2.110
N(1)		0.359					
N(2)	0.344						
N(3)		0.334					
Σ	2.096	2.018	4.931	4.970	5.028	4.975	

A.4 Capítulo 4

A.4.1. Compuesto Ni(C₄H₄N₂)(VO₃)₂ (NiVPym)

Tabla A.4.1. Coordenadas atómicas fraccionarias y factores térmicos equivalentes ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para el compuesto NiVPym.

Átomo	x	y	z	B _{iso}	F.Ocup.
Ni	0	0.5	0	1.45(5)	0.25
V	0.0984(2)	0	0.6969(3)	1.45(5)	0.5
O(1)	0.0711(4)	0.7563(8)	0.8227(6)	1.5(1)	1
O(2)	0.25	0	0.633(1)	1.5(1)	0.25
O(3)	0	0	0.5	1.5(1)	0.25
N	0.1469(6)	0.5	0.157(1)	1.5(1)	0.5
C(1)	0.25	0.5	0.068(2)	0.9(2)	0.25
C(2)	0.147(6)	0.5	0.347(1)	0.9(2)	0.5
C(3)	0.25	0.5	0.441(1)	0.9(2)	0.25
H(1)	0.25	0.5	-0.067(2)	0.9(2)	0.25
H(2)	0.0769	0.5	0.413(1)	0.9(2)	0.5
H(3)	0.25	0.5	0.572(2)	0.9(2)	0.25

$$B_{iso} = \pi^2 U_{iso}, U_{iso} = \exp[-8\pi^2 U(\sin\theta/\lambda)^2]$$

Tabla A.4.2. Distancias (Å, en la diagonal) y ángulos de enlace (°) de la fase NiVPym.

Octaedro [NiO ₄ N ₂]						
Ni	N ⁱ	N	O(1) ^{iv}	O(1) ⁱⁱⁱ	O(1) ⁱ	O(1)
O(1)	89.5(4)	90.5(4)	180	86.6(3)	93.4(3)	2.060(4)
O(1) ⁱ	90.5(4)	89.5(4)	86.6(3)	180	2.060(4)	
O(1) ⁱⁱⁱ	89.5(4)	90.5(4)	93.4(3)	2.060(4)		
O(1) ^{iv}	90.5(4)	89.5(4)	2.060(4)			
N	180	2.017(7)				
N ⁱ	2.017(7)					

Tetraedro [VO ₄]				
V	O(3)	O(2)	O(1) ^{iv}	O(1)
O(1)	107.7(3)	108.7(4)	109.7(4)	1.643(4)
O(1) ^{iv}	107.7(3)	108.7(4)	1.643(4)	
O(2)	114.3(2)	1.793(3)		
O(3)	1.795(3)			

A.4.2. Compuesto Co(C₄H₄N₂)(VO₃)₂ (CoVPym)

Tabla A.4.4. Coordenadas atómicas fraccionarias y factores térmicos equivalentes (Å²x10³) para el compuesto CoVPym.

Átomo	x	y	z	U _{eq}	F.Ocup.
Co	-0.25	0.25	0	10(1)	0.5
V	-0.3951(1)	0.5235(1)	-0.3090(1)	7(1)	1
O(1)	-0.3030(2)	0.4036(2)	-0.1979(3)	14(1)	1
O(2)	-0.3298(2)	0.3365(2)	0.1779(3)	15(1)	1
O(3)	-0.4405(2)	0.4564(2)	-0.5794(3)	11(1)	1
N	-0.4001(2)	0.1269(3)	-0.1595(4)	17(1)	1
C(1)	-0.4017(3)	-0.0117(4)	-0.1598(5)	25(1)	1
C(2)	-0.5	0.1843(5)	-0.25	22(1)	0.5
C(3)	-0.5	-0.0840(5)	-0.25	29(1)	0.5
H(1)	-0.3354	-0.0589	-0.0982	30	1
H(2)	-0.5	0.2787	-0.25	26	0.5
H(3)	-0.5	-0.1783	-0.25	34	0.5

$$U_{eq} = 1/3[U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{13}aca^*c^*\cos\beta]$$

Tabla A.4.5. Distancias (Å, en la diagonal) y ángulos de enlace (°) de la fase CoVPym.

Octaedro [CoO ₄ N ₂]						
Co	N ^{iv}	N	O(2) ^{iv}	O(2)	O(1) ^{iv}	O(1)
O(1)	87.3(1)	92.7(1)	90.5(1)	89.5(1)	180	2.003(2)
O(1) ^{iv}	92.7(1)	87.3(1)	89.5(1)	90.5(1)	2.003(2)	
O(2)	90.1(1)	89.9(1)	180	2.074(2)		
O(2) ^{iv}	89.9(1)	90.1(1)	2.074(2)			
N	180	2.213(3)				
N ^{iv}	2.213(3)					

Poliedro [VO ₅]					
V	O(3) ⁱ	O(3) ⁱⁱⁱ	O(3)	O(1)	O(2) ⁱⁱ
O(2) ⁱⁱ	113.0(1)	106.4(1)	102.3(1)	109.4(1)	1.637(2)
O(1)	137.5(1)	93.5(1)	97.5(1)	1.657(2)	
O(3)	75.1(1)	143.6(1)	1.897(2)		
O(3) ⁱⁱⁱ	73.4(1)	1.922(2)			
O(3) ⁱ	1.983(2)				

ANEXO B

TÉCNICAS INSTRUMENTALES

B. TÉCNICAS INSTRUMENTALES

B.1. Síntesis Hidrotermal

El término síntesis hidrotermal engloba una serie de técnicas de síntesis en las cuales las reacciones se llevan a cabo en disolución acuosa y en condiciones de presión y temperatura mayores que las condiciones ambientales, 25 °C y 1 atm. Esto supone una gran variedad de condiciones de reacción. En general, la síntesis hidrotermal se suele agrupar en dos tipos, en función de las condiciones de presión y temperaturas: 1) síntesis hidrotermal en condiciones moderadas (presiones de 5 a 50 atm y temperaturas de 100 a 200 °C); 2) síntesis hidrotermal a alta presión y temperatura (presiones de 50 a 1400 atm y temperaturas de 200 a 700 °C). Según cuál sea el objetivo sintético será más recomendable la utilización de una u otra metodología. También, es importante definir el término síntesis solvotermal, con el que se generaliza este tipo de síntesis para cualquier otro disolvente distinto del agua.

La instrumentación necesaria para este tipo de síntesis es diferente dependiendo de las condiciones de presión y temperatura que se desee utilizar. Para la obtención de las fases presentadas en esta memoria, se han empleado condiciones de presión y temperatura moderadas. En estas condiciones de trabajo se utilizan recipientes con cierre hermético sin control manométrico de la presión. La presión de estos sistemas se debe al equilibrio líquido-vapor que aumenta al calentar el recipiente y puede alcanzar de 10 a 20 bares, dependiendo del nivel de llenado del recipiente. Por lo tanto es una presión autógena y no se genera de forma externa. El material más utilizado para la fabricación de recipientes para este tipo de síntesis es el politetrafluoroetileno, *teflón*, debido a que es químicamente inerte tanto a ácidos y bases fuertes como

a agentes oxidantes, y a que es térmicamente resistente a las temperaturas de trabajo empleadas.

Todas las fases presentadas en esta memoria se han sintetizado en recipientes de *teflón* de 40 ml de capacidad, introducidos en carcasas de acero inoxidable, para impedir su posible deformación debida a los largos y numerosos tratamientos térmicos y aumentar el tiempo de vida útil del recipiente de *teflón* (Fig. B.1).



Fig. B.1. *Recipiente de teflón, junto con su correspondiente carcasa de acero, empleados en la síntesis hidrotermal.*

Las variables controlables en este tipo de síntesis son la temperatura, el tiempo de reacción, la concentración de los reactivos, el pH y el factor de llenado de los recipientes de reacción. La elección de las condiciones óptimas de temperatura y tiempo de reacción se ha hecho tras llevar a cabo diversos ensayos.

El tiempo de síntesis se ha establecido en tres días, ya que es un tiempo suficiente para que la reacción se haya completado, aunque en ocasiones se ha variado, llegando a aumentarse a cinco días. La concentración de los reactivos se ha modificado hasta obtener las condiciones óptimas para la cristalización del producto final. Se ha seguido la misma estrategia con el factor de llenado: partiendo de un factor del 60 % se ha variado hasta conseguir las condiciones de reacción óptimas para la obtención de monocristales. El ajuste de todas estas variables ha sido un proceso de prueba-error, ya que el tipo de recipiente empleado no permite visualizar el curso de la reacción hasta que ésta no se interrumpe.

B.2. Análisis Cuantitativo

B.2.1. Espectroscopia de Absorción Atómica (AAS)

Se ha utilizado la espectroscopia de absorción atómica para determinar el contenido en metales de los compuestos sintetizados. Para ello, ha sido necesario disolver previamente los compuestos. Esto se ha llevado a cabo con ácido nítrico (Panreac, 69%, PA-ACS-ISO) y agua desionizada.

La espectroscopia de absorción atómica se basa en la absorción de energía en el intervalo ultravioleta-visible por parte de los átomos e iones cuando éstos son excitados a altas temperaturas por una llama o en una cámara de grafito. Los espectros consisten en líneas estrechas y bien definidas que provienen de las transiciones que se producen entre los electrones de las capas más externas de los átomos. La fuente de radiación consiste en unas lámparas de cátodo hueco, formadas por el elemento cuyo espectro de absorción se desea obtener. El cátodo y el ánodo se encuentran sellados con un gas inerte, generalmente argón. Aplicando una diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo, el gas se ioniza y al chocar contra el cátodo se desalojan átomos del metal que son excitados produciendo la emisión de luz en la longitud de onda característica. En la Fig. B.2 se muestra un sencillo esquema de los componentes de un espectrofotómetro de absorción atómica.

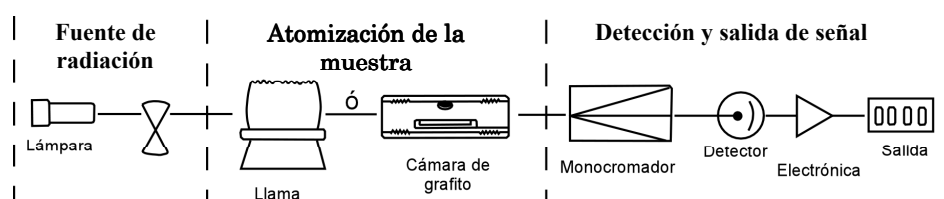


Fig. B.2. Esquema de un espectrofotómetro de absorción atómica de haz simple.

En el proceso de absorción atómica, el primer paso consiste en la atomización de la muestra. Ésta puede hacerse con llama (Espectroscopia de Absorción Atómica con llama) o electrotérmicamente (Espectroscopia de Absorción Atómica con cámara de grafito). En un atomizador de llama, la disolución de la muestra se nebuliza mediante un flujo de gas oxidante, mezclado con un gas combustible, y se transporta a una llama, donde se produce la atomización. En la espectroscopia de llama, ésta es la etapa crítica y

la que limita la precisión del método. La atomización con llama tiene una reproducibilidad muy alta. Sin embargo, la sensibilidad es menor que la de otros métodos. Esto se debe principalmente a que el tiempo de residencia medio del analito en la llama es muy breve ($\approx 10^{-4}$ s). La atomización electrotérmica proporciona mayor sensibilidad, debido a que la muestra se atomiza en un periodo muy breve y el tiempo promedio de permanencia del analito en el camino óptico es de un segundo. En este caso, se toman 20 microlitros de la muestra y se introducen en la cámara de grafito automáticamente. La muestra se somete a un tratamiento térmico en tres etapas. Una etapa de evaporación a 100-120 °C, después se lleva a cabo la calcinación de la muestra calentando el tubo eléctricamente (1500-1800 °C). El propósito de esta etapa es eliminar algunos componentes orgánicos o inorgánicos de la matriz antes de atomizar la muestra y así evitar interferencias. Por último, se produce la etapa de atomización aumentando la temperatura rápidamente hasta 2000 o 3000 °C y, manteniéndola, durante cinco segundos. La temperatura de atomización es específica de cada elemento analizado.

Las ventajas más importantes de la técnica AAS consisten en la estrechez de las líneas de absorción y en que las energías de transición electrónica son únicas para cada elemento, lo que hace muy improbable la existencia de interferencia espectral.

Los análisis del metal níquel de la fase NiPzV2 correspondiente al capítulo 3 se han realizado en un espectrofotómetro de AA con llama Perkin Elmer AAnalyst 100 y los análisis de vanadio del mismo compuesto se han medido en un espectrofotómetro de AA con cámara de grafito con efecto Zeeman Perkin Elmer 4110 ZL (Servicio Central de Análisis, SGIker de la Universidad del País Vasco, UPV/EHU).

B.2.2. Espectroscopia de Emisión Atómica (ICP-AES)

Los contenidos en metales de los compuestos, a excepción del NiPzV2, se han medido mediante Espectroscopia de Emisión Atómica por Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-AES). Los análisis se han realizado utilizando un espectrómetro de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente

(ICP-AES) Horiba Yobin Yvon Activa, perteneciente al Servicio Central de Análisis (SGIker) de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU).

Esta técnica se basa en la detección de la emisión de átomos excitados e iones en un plasma de argón a temperaturas del orden de 10^4 K. Para la obtención del plasma, se pasa una corriente eléctrica de radiofrecuencia a través de una bobina eléctrica de inducción metálica.

La corriente tiene también un campo magnético asociado con líneas de fuerza que pasan a lo largo de un eje de un tubo de cuarzo localizado dentro de la bobina (antorcha). Los electrones se aceleran por el campo magnético para viajar en orbitas circulares dentro del tubo de cuarzo. Entonces, la energía se transfiere desde los electrones al gas por colisiones, calentándose éste. Las altas temperaturas alcanzadas producen altas concentraciones de átomos excitados e iones. Una de las grandes ventajas de los equipos de emisión es la posibilidad de analizar varios elementos simultáneamente, debido a que la propia muestra es la fuente de luz.

B.2.3. Análisis Elemental NCH

El análisis elemental se ha utilizado para determinar el contenido en C, N e H de los compuestos presentados en la memoria.

Esta técnica se basa en la combustión en ambiente de oxígeno puro de la muestra a analizar, con el fin de que se produzca la oxidación completa convirtiendo la parte orgánica de la misma en gases simples (CO_2 , H_2O , N_2). Una vez producidos los gases, se presurizan, para, finalmente, ser separados y medidos en función de la conductividad térmica. La separación de los gases se lleva a cabo con una columna cromatográfica.

Los análisis se realizaron en un analizador elemental Euro EA Elemental Analyzer (CHNS), disponible en el Servicio Central de Análisis, SGIker, de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU).

B.3. Espectroscopia Infrarroja

La espectroscopía infrarroja permite identificar grupos funcionales específicos que forman parte del compuesto estudiado, por ejemplo, los grupos vanadato o las moléculas orgánicas, en nuestro caso.

En esta técnica la muestra se irradia con radiación infrarroja, haciendo un barrido de número de onda. La radiación infrarroja es poco energética, por lo que no es capaz de producir transiciones electrónicas. La absorción de la radiación se limita a especies moleculares para las que existen pequeñas diferencias energéticas entre los distintos estados vibracionales.

Para absorber en el infrarrojo una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o de rotación. En estas circunstancias, el campo eléctrico alterno de la radiación puede interactuar con la molécula, y provocar cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos. Si la frecuencia de la radiación coincide exactamente con la frecuencia de vibración natural de la molécula, tiene lugar una transferencia neta de energía que origina un cambio en la amplitud de la vibración molecular. La consecuencia es la absorción de radiación.

Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces. En la Fig. B.3 se representan los tipos de vibraciones moleculares.

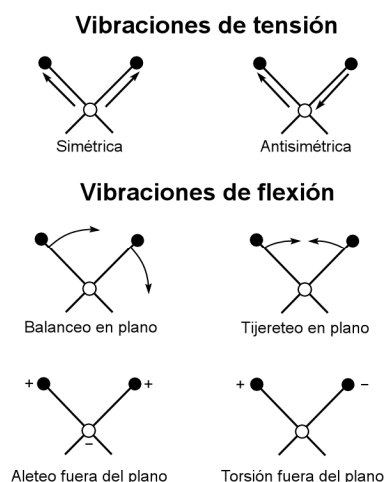


Fig. B.3. Tipos de vibraciones moleculares. (+ indica movimiento hacia arriba, - indica movimiento hacia abajo).

Los espectros infrarrojos de los compuestos estudiados se han realizado en dos espectrofotómetros, ambos con transformada de Fourier, un espectrofotómetro MATTSON FTIR 1000 (Departamento de Química Inorgánica de esta Facultad) y un JASCO FT/IR-6100 (Departamento de Mineralogía y Petrología). Los equipos con transformada de Fourier presentan una relación señal/ruido mejor que la mayoría de instrumentos que funcionan en el intervalo espectral infrarrojo. También, se caracterizan por sus altas resoluciones y por su elevada exactitud y reproducibilidad en la determinación de las frecuencias. Esto se debe a que su óptica permite la llegada al detector de mayor intensidad de radiación. Sin embargo, los detectores de respuesta rápida requeridos para estos instrumentos tienen poca sensibilidad, con lo que se compensa la llegada de mayor intensidad.

Para realizar los espectros de infrarrojo de las fases estudiadas se han preparado previamente pastillas en bromuro potásico con las muestras al 1%. El bromuro potásico, de calidad espectroscópica MERCK, se ha secado previamente y las pastillas se han obtenido aplicando una presión aproximada de 5 Pa. Los espectros se han registrado en el intervalo de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} .

B.4. Análisis Termogravimétrico

Para llevar a cabo el estudio de la evolución térmica de los compuestos sintetizados se ha utilizado la termogravimetría (ATG) y el análisis térmico diferencial (ATD).

En un análisis termogravimétrico se registra, de forma continua, la masa de una muestra, colocada en una atmósfera controlada, al ir aumentando la temperatura. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función de la temperatura se denomina termograma. En el análisis térmico diferencial (ATD) se mide la diferencia de temperatura entre una sustancia y un material de referencia inerte cuando la sustancia y el patrón se someten a un programa de temperatura controlado de calentamiento. Esto proporciona un termograma diferencial. En el presente trabajo, se han hecho ambos análisis, ATG y ATD, de manera simultánea.

Los instrumentos comerciales empleados en termogravimetría constan de: una balanza analítica sensible, un horno, un sistema de gas de purga para proporcionar la atmósfera requerida, inerte o reactiva, y un microprocesador para el control del instrumento y la adquisición y visualización de los datos.

La información que proporciona la termogravimetría se limita a los procesos que producen un cambio en la masa del compuesto analizado. Éstos son básicamente reacciones de descomposición, oxidación y procesos tales como la vaporización, sublimación y la desorción. El ATD proporciona información sobre el carácter exotérmico o endotérmico de los procesos y reacciones que sufre la muestra con la variación de temperatura, por lo que complementa la información obtenida por termogravimetría.

Los análisis térmicos presentados en este trabajo se han realizado en una termobalanza SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA TA Instruments, excepto el análisis de la fase CuVAep (capítulo 2) que se ha llevado a cabo en una termobalanza NETZSCH STA 449 C (Departamento de Química Inorgánica). En todos los análisis se ha utilizado una atmósfera de aire sintético y una velocidad de calentamiento de 5 °C/min.

B.5. Difracción de Rayos X

Los rayos X son una radiación electromagnética con una longitud de onda λ del mismo orden de magnitud que las distancias entre los átomos que forman los cristales. Esto hace que las sustancias cristalinas sean capaces de difractar los rayos X. Cuando esta radiación incide sobre la nube electrónica de los átomos de una red cristalina, éstos se convierten en emisores puntuales de esa misma radiación. La radiación emitida por cada átomo se expande en forma de onda esférica e interfiere con la creada por los átomos del entorno. Esta interferencia puede ser destructiva o constructiva. Las direcciones en las que la interferencia es constructiva son las que cumplen la Ley de Bragg (ecuación [B.1]):

$$\lambda = 2 d_{hkl} \text{sen } \theta \quad [\text{B.1}]$$

donde λ es la longitud de onda de los rayos X utilizados, θ es el ángulo de incidencia de la radiación y d_{hkl} es la distancia entre dos planos consecutivos definidos por un vector de componentes hkl .

B.5.1. Difracción de Rayos X sobre Monocristal

La difracción de rayos X sobre monocristal es una técnica muy poderosa para la determinación de la estructura cristalina de los materiales. Un experimento de difracción de rayos X sobre una muestra monocristalina permite obtener datos sobre la distribución espacial de los máximos de difracción, que contienen información acerca de la geometría de la celda unidad y orientación del monocristal, así como medir la intensidad de esos máximos de difracción, relacionada con el tipo y distribución de los átomos en la celda unidad.

Para llevar a cabo un experimento de difracción de rayos X sobre monocristal, es preciso disponer de un cristal único con un tamaño que se encuentre dentro de los límites del difractómetro utilizado para el experimento y, de buena calidad, es decir, sin defectos visibles.

Los equipos de difracción de rayos X de monocristal utilizados para realizar las tomas de datos de los compuestos descritos en este trabajo, son los difractómetros automáticos, Oxford Diffraction Xcalibur2 con detector de área CCD Shapphire 2, y el Stoe IPDS 2T con detector Imaging Plate de 340 mm (Servicio General de Rayos X: Moléculas y Materiales, de la UPV/EHU).

Se han seleccionado los monocristales por observación en lupa binocular bajo luz polarizada, de tal manera que los mismos carezcan de defectos visibles. Se ha procurado, en la medida de lo posible, que los ejemplares seleccionados tengan un tamaño mínimo de 0.1 mm. en todas sus dimensiones, con el fin de que la intensidad de rayos X difractados pueda ser lo suficientemente alta como para asegurar una buena estadística en las tomas de datos. A continuación, se ha fijado cada monocristal sobre el extremo de una fibra de vidrio, y ésta sobre una base metálica con forma de cilindro. Esta base permite situar el monocristal sobre la cabeza goniométrica empleada en el difractómetro.

B.5.2. Difracción de Rayos X sobre Muestra Policristalina

La difracción de rayos X sobre muestra policristalina se ha utilizado para el análisis cualitativo de las fases presentadas en esta memoria. Estos experimentos han sido útiles tanto para la identificación de las fases como para la determinación de su pureza química, ya que todos los sólidos cristalinos tienen un difractograma característico

Un material policristalino está formado por un gran número de cristales diminutos dispuestos al azar unos con respecto a otros. Una muestra de estas características, al ser irradiada con un haz de rayos X, siempre presentará un determinado número de cristalitos que satisfagan la ley de Bragg. Los difractómetros permiten determinar con precisión la dirección en la que se produce la difracción. La geometría más habitual de los difractómetros, y la que poseen los difractómetros utilizados en este trabajo, se denomina Bragg-Brentano. En este tipo de geometría, el goniómetro incorpora dos giros coaxiales: uno para la muestra y otro para el detector. Estos giros están acoplados, de tal forma que si la muestra se desplaza un ángulo θ , el detector recorre en el mismo tiempo un ángulo 2θ . La representación de la intensidad de la radiación X que llega al detector con respecto al ángulo de giro 2θ es lo que se denomina difractograma.

Para obtener información de los difractogramas es preciso hacer un análisis de los mismos, en el que se deben tener en cuenta la posición de los máximos de difracción, su forma y su intensidad.

Los difractogramas realizados con el fin de caracterizar las muestras presentados en esta memoria se han registrado en un difractómetro PHILIPS PW1710 (Servicio General de Rayos X: Rocas y Minerales, de la UPV/EHU), con geometría Bragg-Brentano y anticátodo de cobre. La medida se ha realizado desde 5 hasta 70° en 2θ , con un paso de 0.02 y un tiempo de contaje por paso de 1 s. El difractograma realizado para la resolución estructural de la fase NiVPym (capítulo 4) se han registrado en un difractómetro Bruker D8 Advance Vario dotado de un monocromador primario ($\text{Cu-K}\alpha_1$) y un detector sólido SolX con una ventana de discriminación de energías optimizada para la radiación $\text{K}\alpha_1$ del cobre (Servicio General de Rayos X: Moléculas y Materiales, de la UPV/EHU).

También, se han realizado mediante termodifracimetría en muestra policristalina los estudios de la evolución de la cristalinidad con la temperatura de las fases. Este método permite conocer los intervalos de estabilidad térmica de las fases estudiadas, identificar las fases originadas por la descomposición térmica y caracterizar los procesos de cambio de fase, siendo una técnica complementaria a los análisis termogravimétricos. Los termodifractogramas se han realizado en el difractómetro Philips X'pert, equipado con una cámara de temperatura variable Anton Paar HTK16 y en el difractómetro Bruker D8 Advance Vantec, equipado con una cámara de temperatura variable Anton Paar HTK2000 (Servicio General de Rayos X: Moléculas y Materiales, de la UPV/EHU).

B.5.3. Método Rietveld

El método Rietveld fue desarrollado a principio de los años sesenta para el afinamiento de estructuras cristalinas a partir de datos de difracción de neutrones con longitud de onda constante^{1,2}. Con posterioridad, su utilización se ha extendido a la difracción de rayos X³⁻⁶.

El método Rietveld permite el afinamiento de estructuras cristalinas de moderada complejidad ajustando, mediante mínimos cuadrados, el perfil completo del diagrama de difracción a un perfil calculado para un modelo estructural (que depende de los parámetros a afinar). No existe un paso intermedio para extraer los factores de estructura de las reflexiones individuales a partir de las intensidades medidas para cada posición 2θ del difractograma.

¹ Rietveld, H. M., *Acta Crystallogr.*, **1967**, 22, 151.

² Rietveld, H. M., *J. Appl. Crystallogr.*, **1969**, 2, 65.

³ Young, R. A., Mackie, P.E., Dreele, R.B., *J. Appl. Crystallogr.*, **1977**, 10, 262.

⁴ Wiles, D. B., Young, R. A., *J. Appl. Crystallogr.*, **1981**, 14, 149.

⁵ Young, R. A., Wiles, D.B., *J. Appl. Crystallogr.*, **1982**, 15, 430.

⁶ Young, R. A., *The Rietveld Method*, International Union of Crystallography, Oxford Science Publications, **1995**.

El método Rietveld se basa en la minimización de la función residuo:

$$\rho = \sum_i^N w_i [y_i - y_{ic}]^2 \quad [B.2]$$

siendo:

- N Número total de posiciones $2\theta_i$.
- w_i Factor de pesada (peso estadístico de cada reflexión).
- y_i Número de cuentas observadas para cada ángulo $2\theta_i$.
- y_{ic} Número de cuentas calculado para cada ángulo $2\theta_i$ a partir de la expresión:

$$y_{ic} = S \sum L_k |F_k|^2 W(2\theta_i - 2\theta_k) T_k P_k + y_{ib} \quad [B.3]$$

- K Número de reflexiones que contribuyen a y_i en una posición $2\theta_i$.
- S Factor de escala.
- L_k Factores de Lorentz, polarización y multiplicidad de la reflexión k.
- F_k Factor de estructura de la reflexión k.
- W Función de perfil de la reflexión k.
- T_k Factor de transmisión.
- P_k Función de orientación preferente de la muestra.
- y_{ib} Intensidad del fondo continuo en la posición $2\theta_i$.

La minimización de la expresión [B.1] conduce al afinamiento de dos tipos de parámetros: estructurales y de perfil, pudiéndose destacar:

- Parámetros estructurales:
 - Coordenadas reducidas de cada átomo: x_i, y_i, z_i .
 - Factores de ocupación: n_i .
 - Parámetros de agitación térmica (isotrópicos o anisotrópicos).
- Parámetros de perfil:
 - Factor de escala: S.
 - Parámetros U, V, W, que determinan la evolución angular de la anchura a media altura de la reflexión k, según la expresión: $FWHM^2 = U \operatorname{tg}^2 \theta_k + V \operatorname{tg} \theta_k + W$
 - Posición del cero del detector: $2\theta_0$.
 - Parámetros de celda: a, b, c, α, β, γ .
 - Parámetro del fondo continuo: m_i .
 - Parámetro de asimetría: P.
 - Parámetros de orientación preferente: G_1, G_2 .

La bondad de los afinamientos se expresa mediante los siguientes factores de acuerdo R_p , R_{wp} , R_B , y R_F , definidos por las expresiones⁷:

Perfil $R_p = \Sigma |y_i - y_{ic}| / \Sigma y_i$

Perfil ponderado $R_{wp} = \Sigma [w_i(y_i - y_{ic})^2 / \Sigma w_i y_i^2]^{1/2}$

Bragg $R_{Bragg} = |I_i - I_{ic}| / \Sigma I_i$

Factor de estructura $R_F = \Sigma |(I_i^{1/2} - I_{ic}^{1/2})| / \Sigma (I_i)^{1/2}$

siendo:

w_i Factor de pesada (peso estadístico de cada reflexión).

y_i Número de cuentas observadas para cada ángulo $2\theta_i$.

y_{ic} Número de cuentas calculado para cada ángulo $2\theta_i$ a partir de la expresión (2).

I_i Intensidad integrada para cada ángulo $2\theta_i$.

I_{ic} Intensidad integrada calculada para cada ángulo $2\theta_i$.

En principio, en un afinamiento estructural preciso y correcto, los factores R_{WP} y R_E deben tener valores próximos. No obstante, en la práctica R_{WP} resulta ser mucho menor que R_E .

El índice de bondad del ajuste, $\chi^2 = (R_{WP} / R_E)^2$, que debiera ser próximo a la unidad, está sujeto a errores sistemáticos, fundamentalmente derivados de la representación deficiente de la función del perfil⁸.

Por el contrario, el factor de acuerdo R_B refleja la calidad del modelo estructural, ya que está relacionado con el área de los máximos de difracción y no con su forma. Pero es R_{WP} el factor de acuerdo más representativo.

Unos valores adecuados de los factores de acuerdo son condición necesaria para considerar un afinamiento como correcto. No obstante, este criterio debe acompañarse con el examen de la diferencia entre el difractograma observado y el calculado, con el fin de detectar posibles errores sistemáticos.

Previo al proceso normal de afinamiento utilizando el método de Rietveld, es necesario conocer el modelo estructural aproximado de la fase a estudiar: parámetros de celda, grupo espacial y coordenadas atómicas. Consideremos el

⁷ Rietveld, H. M., *J. Appl. Crystallogr.*, **1969**, 2, 65.

⁸ Young, R. A., Sakthivel, A., *J. Appl. Crystallogr.*, **1982**, 21, 416.

caso del afinamiento de una fase isoestructural con otra ya conocida (modelo estructural a utilizar). En general, las etapas que se pueden distinguir durante el afinamiento son las siguientes:

El primer paso es afinar el factor de escala como única variable. El examen de los difractogramas calculado, observado y diferencia da una idea sobre la validez del modelo estructural utilizado, así como de la posible existencia de impurezas en la muestra estudiada.

El difractograma diferencia permite detectar posibles errores en el modelo estructural (presencia de máximos y mínimos aislados), así como en los parámetros de celda (máximos y mínimos solapados, con forma de "primera derivada").

El siguiente paso consiste en afinar progresivamente la posición del cero del detector, los parámetros de celda, el fondo continuo (si fuera necesario), además del factor de escala. En este estado del afinamiento, el difractograma diferencia muestra la presencia de máximos y mínimos debidos a los errores asociados al modelo estructural, desapareciendo las anomalías en forma de "primera derivada". Los valores de los factores de acuerdo que, normalmente, se obtienen en esta etapa, pueden ser del orden de $R_{WP} \approx 30\%$, $R_B \approx 30\%$ y $R_E \approx 10\%$.

El afinamiento de las posiciones atómicas, del factor de temperatura global, y posteriormente de los factores de ocupación (si fuera necesario), junto con los parámetros afinados en la etapa anterior, ocasiona la disminución de los valores de los factores de acuerdo.

El difractograma diferencia muestra la desaparición de las anomalías en forma de "primera derivada", pudiéndose apreciar otro tipo de anomalías, en forma de "segunda derivada", ocasionadas por la incorrección de los parámetros que controlan la forma de las reflexiones.

La variación de los parámetros U, V, y W, así como la utilización de la corrección de asimetría de las reflexiones y de la orientación preferente, hacen desaparecer estas anomalías en forma de "segunda derivada" en el difractograma diferencia. No obstante, pueden aparecer todavía ligeras anomalías, ocasionadas por la desviación que existe entre la forma real de las

reflexiones y el comportamiento de la función de forma utilizada (Gaussiana, Lorentziana, Pseudo-Voigt, etc.).

Por último, el afinamiento de los parámetros de temperatura anisotrópicos, no suele ocasionar cambios estructurales significativos. La obtención de valores negativos en algunos de estos parámetros, físicamente inconsistentes, indica que los datos experimentales no son de suficiente calidad como para realizar este paso del afinamiento. En este caso, el proceso de afinamiento estructural debe finalizar en la etapa anterior.

La bondad del afinamiento final depende de varios factores, entre los que pueden destacarse: la calidad del difractograma experimental (y de la muestra utilizada), el tipo de radiación utilizada (neutrones, rayos X, radiación sincrotrón), presencia de impurezas, errores sistemáticos durante el proceso de afinamiento, etc.

La crítica más extendida al método Rietveld está basada en que se realiza un afinamiento simultáneo de dos grupos de parámetros, estructurales y de perfil, que dependen de dos aspectos diferentes del diagrama de difracción^{9,10} (intensidad y forma de las reflexiones). Este hecho puede conducir a la obtención de parámetros estructurales erróneos, si la calidad del afinamiento es diferente para los dos juegos de parámetros.

La alternativa consiste en proceder en dos etapas^{11,12}. La primera consiste en el afinamiento del perfil del diagrama de difracción sin introducir ningún modelo estructural. En esta etapa, sólo se fijan los parámetros de celda (previamente determinados) y se propone un grupo espacial deducido a partir de los índices de Miller de las reflexiones observadas. La segunda etapa incluye la utilización del modelo estructural en el proceso de afinamiento.

⁹ Sakata, M., Cooper, M. J., *J. Appl. Crystallogr.*, **1979**, 12, 554.

¹⁰ Cooper, M. J., *Acta Crystallogr.*, **1982**, A38, 264.

¹¹ Huang, T. C., Parrish, W., *Appl. Phys. Lett.*, **1975**, 27, 123.

¹² Will, G., Parrish, W., Huang, T. C., *J. Appl. Crystallogr.*, **1983**, 16, 611.

A pesar de las limitaciones teóricas que se puedan plantear, la comparación entre estudios estructurales, realizados sobre monocristal y utilizando el método Rietveld, muestran la validez de este último¹³.

B.6. Estudio de la Distorsión de los Poliedros (*Continuous Symmetry Measure*)

El análisis de la distorsión de los poliedros de coordinación de las fases presentadas en esta memoria, se ha llevado a cabo por el método de medida continua de la simetría (CSM, Continuous Symmetry Measure). Este método cuantifica la mínima distancia que debe desplazarse los puntos de un poliedro para transformarse en otro¹⁴. Es decir, la CSM de una estructura original es la desviación normalizada de la media cuadrática de la estructura con simetría deseada más próxima. Por lo tanto, dada una estructura distorsionada compuesta por N vértices, las coordenadas de los cuales vienen dadas por los vectores Q_k ($k= 1, 2, \dots, N$), y la estructura ideal más cercana, cuyas coordenadas de los vértices están descritas por los vectores P_k ($k= 1, 2, \dots, N$), se define la medida de simetría como:

$$S = \min \frac{\sum_{k=1}^N |Q_k - P_k|^2}{\sum_{k=1}^N |Q_k - Q_0|^2} \times 100 \quad [\text{B.4}]$$

Donde Q_0 es el vector del centro del poliedro estudiado. La CSM definida en la ecuación anterior, es independiente de la posición, de la orientación y del tamaño del poliedro estudiado.

Los cálculos de medida continua de la simetría se han realizado con el programa Shape v 1.1a, desarrollado en la Universidad de Barcelona por Santiago Álvarez y col.¹⁵.

¹³ Albinati, A., Willis, B. T. M., *J. Appl. Crystallogr.*, **1982**, 15, 361.

¹⁴ Zabrodsky, H., Peleg, S., Avnir, D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 7843.

¹⁵ Lluñel, M., Casanova, D., Cirera, J., Bofill, J. M., Alemany, P., Álvarez, S., Pinsky, M., Yatumir, D., *SHAPE v1.1a "Program for Continuous Shape Measure Calculations of Polyhedral Xn and MLn Fragments"*, **2003**.

Las estructuras estudiadas en esta memoria, presentan poliedros de coordinación cuatro, cinco y seis, por lo que a continuación se comentarán estos tres casos.

Un octaedro puede presentar diferentes distorsiones debidas a las variaciones de las distancias y ángulos de enlace (Fig. B.4). La distorsión más característica del octaedro es el giro Bailar, por el que se transforma en un prisma trigonal al girar las caras opuestas 60° .

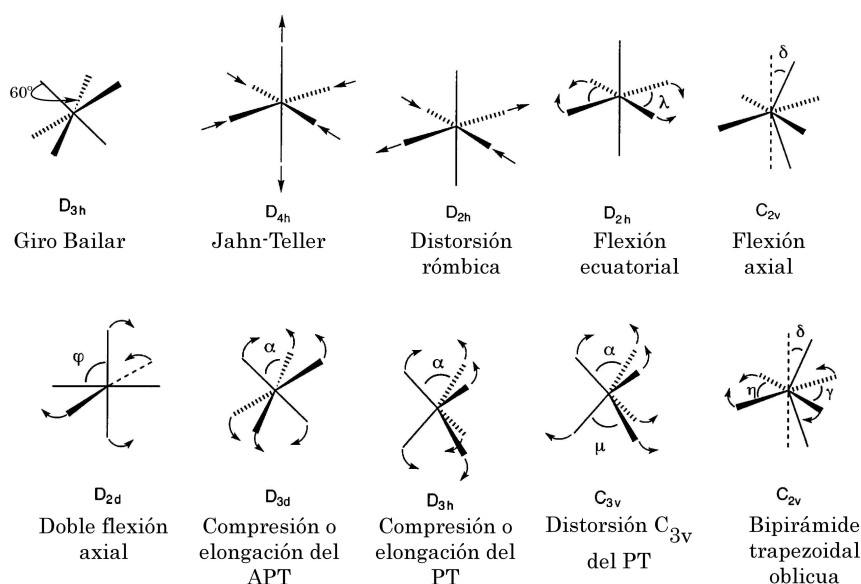


Fig. B.4. Algunos de los posibles modos de distorsión de un octaedro (APT= antiprisma trigonal, PT= prisma trigonal).

Santiago Álvarez y col. han realizado medidas de simetría para numerosos compuestos de metales hexacoordinados¹⁶, llegando a elaborar un mapa de simetría de distorsión para los poliedros de coordinación seis (Fig. B.5). Con este mapa han podido establecer tendencias en la química estructural de la esfera de hexacoordinación de los metales de transición. En el mapa de simetría se representa el valor de S(itp) frente al valor de S(Oh), siendo S(Oh) la medida continua de simetría con respecto al octaedro ideal, y S(itp) la medida continua de simetría para un prisma trigonal.

¹⁶ Álvarez, S., Avnir, D., Lluell, M., Pinsky, M., *New. J. Chem.*, **2002**, 26, 996.

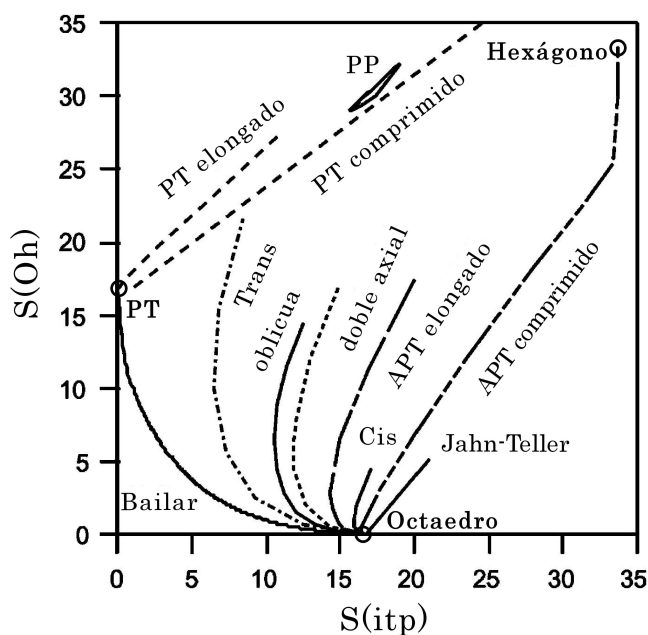


Fig. B. 5. Mapa de simetría para las distorsiones geométricas del octaedro y del prisma trigonal. Los círculos indican la posición de tres formas ideales (APT= antiprisma trigonal, PT= prisma trigonal, PP= pirámide pentagonal).

Los poliedros de coordinación cinco también han sido estudiados por el grupo de Santiago Álvarez y col.¹⁷. La variación de las distancias de los diferentes enlaces metal-ligando y de los diferentes ángulos, así como la variación combinada de distancias y ángulos, da lugar a numerosos modos de distorsión con respecto a los poliedros ideales, la bipirámide trigonal (BPT) y la pirámide de base cuadrada (PC). La modificación de los ángulos por la cual una bipirámide trigonal se convierte en una pirámide de base cuadrada se denomina distorsión Berry. Algunos de los principales modos de distorsión para poliedros pentacoordinados se presentan en la figura B.6.

¹⁷ Álvarez, S., Llunell, M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3288.

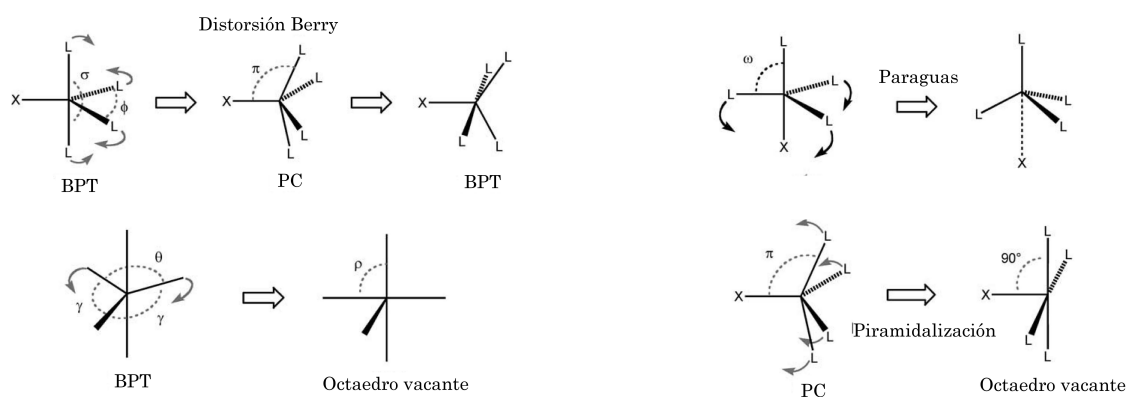


Fig. B.6. Algunos modos de distorsión de poliedros pentacoordinados.

El análisis de una gran variedad de estructuras con poliedros de coordinación cinco¹⁷ ha mostrado que las distorsiones angulares son responsables de grandes desviaciones del valor de S(BPT), mientras que las diferencias en las distancias provocan pequeñas dispersiones del valor S(BPT). Este análisis ha permitido, también, realizar un mapa de simetría para esta coordinación (Fig. B.7)¹⁸.

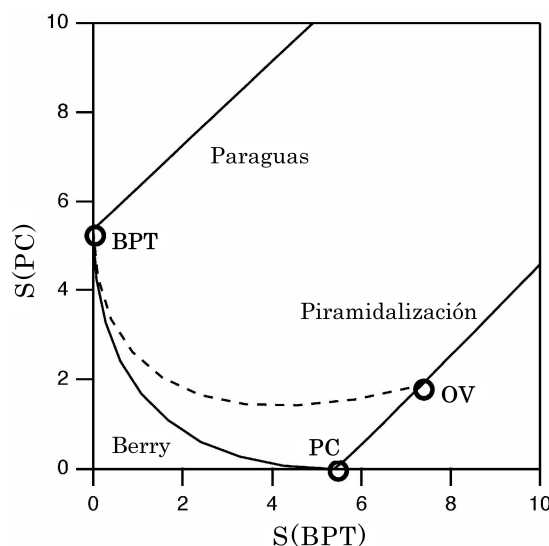


Fig. B.7. Mapa de simetría para las distorsiones geométricas de la bipirámide trigonal y la pirámide base. Los círculos indican la posición de tres formas ideales (OV= octaedro vacante).

¹⁸ Álvarez, S., Alemany P., Casanova, D., Cirera J., Lluell M., Avnir, D., *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249, 1693.

En el caso del tetraedro, la distorsión más característica es la de tipo Spread, que se basa en la conversión de la geometría tetraédrica (T_d) en la plano cuadrada (D_{4h}). En la figura B.8 se muestran los diferentes modos de distorsión que puede presentar un tetraedro. Tras los estudios realizados en un gran número de estructuras¹⁹, Álvarez y col. describieron el mapa de simetría correspondiente a la distorsión del tetraedro (Figura B.9).

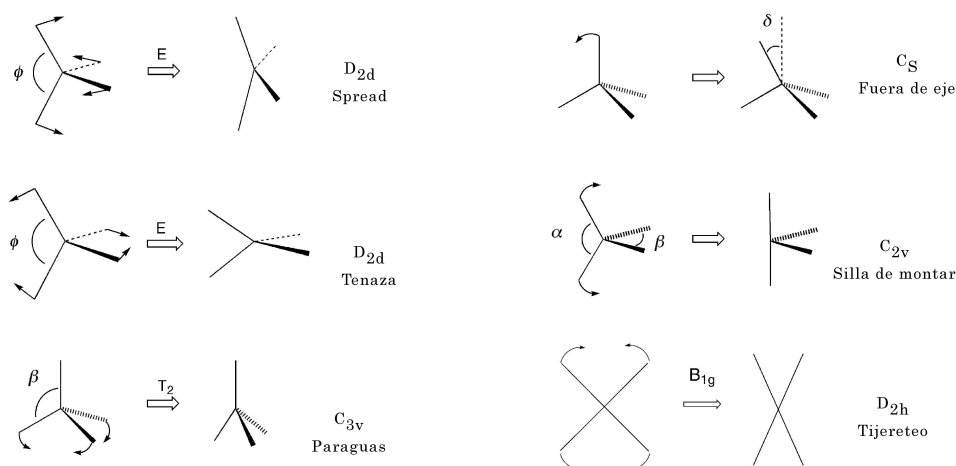


Fig. B.8.- Algunos modos de distorsión para poliedros tetracoordinados.

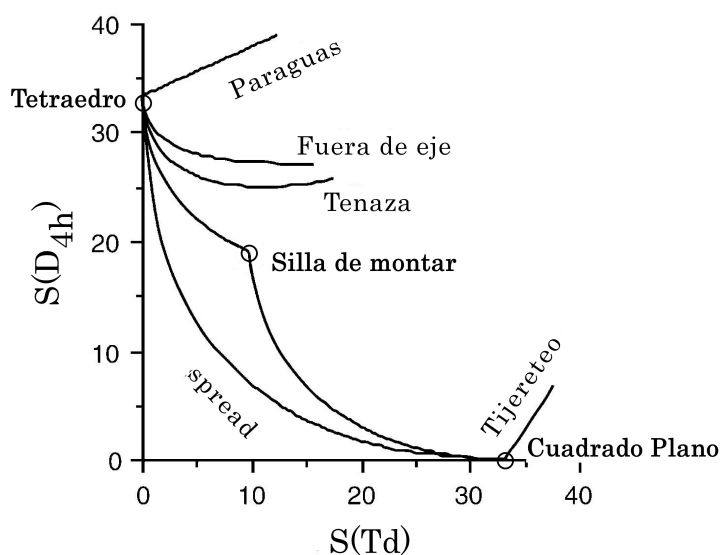


Fig. B.9. Mapa de simetría para las distorsiones geométricas del tetraedro y el cuadrado plano. Los círculos indican la posición de tres formas ideales.

¹⁹ Cirera, J., Alemany, P., Álvarez, S., *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 109.

B.7. Espectroscopia Ultravioleta Visible (Reflectancia Difusa)

Los iones y complejos de los metales de transición poseen la propiedad de absorber determinadas longitudes de onda del espectro electromagnético. En el intervalo ultravioleta-visible-infrarrojo cercano, las bandas de absorción de los espectros de iones y complejos de metales de transición son, con frecuencia, anchas y están enormemente influenciadas por los factores químicos del entorno. Los espectros de absorción de este tipo de radiación nos permiten obtener información sobre la estructura y el enlace de los compuestos.

La absorción de los complejos de metales de transición está originada por la excitación de un electrón de un orbital d del átomo metálico, que pasa del estado fundamental a un estado excitado. El espectro de absorción que presenta un compuesto depende del estado de oxidación del metal, el número y la clase de átomos o iones que se enlazan directamente a él y de la geometría de coordinación. Uno de los parámetros utilizados más habitualmente para cuantificar la energía asociada a cada transición es el parámetro de Racah B.

Para obtener los espectros de absorción de los compuestos del presente trabajo, se ha utilizado la espectroscopía de reflectancia difusa. Esta técnica permite medir espectros de absorción de muestras policristalinas. Un haz de radiación que incide sobre una superficie rugosa se ve reflejado difusamente. La radiación reflejada difusamente se detecta a través de una célula fotosensible. Comparando esta intensidad con la de un patrón de referencia se obtiene el porcentaje de reflectancia. A través de la reflectancia difusa podemos obtener espectros de absorción de muestras sólidas.

Los espectros de reflectancia difusa de las muestras estudiadas se han tomado en un Varian Cary 2415 UV-Vis-IR, en el Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (Francia) y en un espectrofotómetro Varian Cary 5000 con esfera difusora interna DRA-2500, del Servicio Central de Análisis (SGIker), de la Universidad del País Vasco. Los espectros se han registrado a temperatura ambiente en un intervalo de número de onda comprendido entre 45000 y 5000 cm^{-1} .

B.8. Medidas Magnéticas

La estructura cristalina de los materiales está en el origen de determinados comportamientos magnéticos, no sólo como soporte de la estructura magnética (disposición en cuanto a posiciones y direcciones de los momentos magnéticos en la red cristalina), sino influyendo en los mecanismos de imanación, mediante la anisotropía cristalina y, por lo tanto, condicionando el carácter magnético de los materiales.

La caracterización magnética a nivel macroscópico la proporcionan la imanación \mathbf{M} y la susceptibilidad magnética χ que indican cómo responde un material a la acción de un campo magnético externo \mathbf{H} . La susceptibilidad magnética se define como la imanación de un material por unidad de campo aplicado.

Debido a los efectos anisotrópicos en un material cristalino, la susceptibilidad dependerá de la dirección del campo aplicado H con respecto a los ejes cristalográficos.

En todos los átomos existe un efecto diamagnético que proviene de la acción del campo sobre las órbitas electrónicas y es varios órdenes de magnitud inferior a otros efectos, por lo que sólo es reseñable cuando éstos no existen, es decir, cuando no existe momento magnético intrínseco, dando lugar a un valor de $\chi < 0$. En cierto modo, el diamagnetismo se manifiesta por la ausencia de magnetismo.

El material paramagnético, ($\chi > 0$), es aquel que teniendo los momentos inicialmente desordenados, tiende a ordenarse bajo la acción del campo magnético que debe vencer los efectos térmicos que tenderán a desordenar el material al aumentar la temperatura. El comportamiento general viene dado por la expresión:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{N_v \mu^2}{3k_B T} \kappa_m \mu_0 \quad [\text{B.5}]$$

donde: N_v es el número de dipolos por unidad de volumen, μ es el momento bipolar magnético, k_B es la constante de Boltzman, $\kappa_m = 1 + c_m$ es la permeabilidad relativa comparada con el espacio libre, y μ_0 es la permeabilidad en el vacío ($\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ JC}^{-2}\text{s}^2 \rightarrow \text{m}^{-1}\text{T}^2\text{J}^{-1}\text{m}^3$).

Cuando el campo magnético externo \mathbf{H} es pequeño y la temperatura T es elevada, se obtiene la conocida ley de Curie:

$$\chi_m = \frac{C}{T} \geq 0 \quad [\text{B.6}]$$

siendo C la constante de Curie ($C = NV\mu_{\text{ef}}^2/3kB$). La determinación de esta constante permite una estimación inmediata del momento efectivo μ_{ef} , a partir de las medidas experimentales. En muchos casos, en ausencia de campo magnético existe un orden entre momentos magnéticos debido a la existencia de la interacción de canje. Este ordenamiento permanece en tanto en cuanto la temperatura sea suficientemente baja para que el desorden térmico no supere el ordenamiento. Esta temperatura es la temperatura de Curie (si el ordenamiento es paralelo, ferromagnetismo), o de Neel (si el ordenamiento es antiparalelo, antiferromagnetismo).

Un compuesto ferromagnético se comporta para $T > T_c$ según la ley de Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}, \quad [\text{B.7}]$$

donde θ , de signo positivo en este caso, es la constante de Weiss y está relacionada con la intensidad de las interacciones de canje.

Análogamente, la susceptibilidad magnética χ_m de una sustancia antiferromagnética se ajusta a la ley de Curie-Weiss por encima de la temperatura de Neel, siendo θ de signo negativo. Los compuestos antiferromagnéticos muestran un máximo de susceptibilidad ligeramente por encima de la temperatura de Neel. Por debajo de este valor, χ_m decrece según disminuye la temperatura.

Las medidas de susceptibilidad magnética se han llevado a cabo entre 2 y 300 K, utilizando un magnetómetro SQUID Quantum Design MPMS2, que suministra el campo magnético mediante una bobina superconductora que alcanza un campo máximo de 7 Teslas. El sistema de regulación de temperatura, permite trabajar hasta 1.4 K, con una estabilidad de hasta ± 0.02 K (medidas realizadas en el Servicio General de Medidas Magnéticas, UPV/EHU y Universidad de Cantabria).

ANEXO C

BIBLIOGRAFÍA

C. BIBLIOGRAFÍA

C.1. Introducción

1. Allionetti, S., Cavani, F., Trifiro, T., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1996**, 38, 413.
2. Ayyappan, S., Bu, X., Cheetham, A. K., Rao, C. N. R., *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 3308.
3. Bazán, B., Mesa, J. L., Pizarro, J. L., Aguayo, A. T., Arriortua, M. I., Rojo, T., *Chem. Commun.*, **2003**, 622.
4. Bensch, W., Hug, P., Reller, A., Oswald, H. R., *Mater. Res. Bull.*, **1987**, 22, 577.
5. Berrocal, T., Mesa, J. L., Pizarro, J. L., Bazán, B., Iglesias, M., Aguayo, A. T., Arriortua, M. I., Rojo T., *Chem. Commun.*, **2008**, 4738.
6. Bircsak, Z., Harrison, W. T. A., *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 3204.
7. Bose, A., He, P., Liu, C., Ellman, B. D., Twieg, R. J., Huang, S. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 4.
8. Bu, X., Feng, P., Stucky, G. D., *Science*, **1997**, 278, 2080.
9. Centi, G., Trifiro, F., *Appl. Catal.*, **1996**, 143, 3.
10. Cheng-Ying, D., Yu-Peng, T., Zhong-Ling, L., Xiao-Zeng, Y., *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 869.
11. Clearfield, A., *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 2801.
12. DeBoard, J. R. D., Zhang, Y., Haushalter, R. C., Zubieta, J., O'Connor, C. J., *J. Solid State Chem.*, **1996**, 122, 251.
13. Devi, R. N., Rabu, P., Golub, V. O., O'Connor, C. J., Zubieta, J., *Solid State Sci.*, **2002**, 4, 1095.
14. Devi, R. N., Zubieta, J., *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, 343, 313.
15. Duan, C., Tian, Y., Lu, Z., You, X., *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 1.
16. Ekambaram, S., Sevov, S. C., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1999**, 38, 372.
17. Escobal, J., Pizarro, J. L., Mesa, J. L., Lezama, L., Olazcuaga, R., Arriortua, M. I., Rojo, T., *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 376.
18. Férey, G., *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 3084.
19. Fernández de Luis, R., Urriaga, M. K., Mesa, J. L., Rojo, T., Arriortua, M. I., *J. Alloys Compd.*, **2008**, en prensa.

20. Fernández-Armas, S., Mesa, J. L., Pizarro, J. L., Garitaonandia, J. S., Arriortua, M. I., Rojo, T., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 997.
21. Finn, R. C., Sims, J., O'Connor, C. J., Zubieta, J., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 2, 159.
22. Forster, P. M., Thomas, P. M., Cheetham, A. K., *Chem. Mater.*, **2002**, 14, 17.
23. Fu, M.-L., Guo, G.-C, Wu, A.-Q., Liu, B., Cai, L.-Z., Huang, J.-S., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 15, 3104.
24. Gómez-Romero, P., Sánchez, C., *Functional Hybrid Materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Alemania, **2004**.
25. González-Viñas, W., Mancini, H. L., *Ciencia de los Materiales*, Editorial Ariel, Barcelona, **2003**.
26. Gopalakrishnan, J., *Chem. Mater.*, **1995**, 7, 1265.
27. Grohol, D., Gingl, F., Clearfield, A., *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 751.
28. Guth, J. L., Kessler, H., Caullet, P., Hazm, J., Merrouche, A., Patarin, J., *Proc. 9th International Zeolite Conference*, Montreal, **1993**, pg. 215.
29. Hagrman, P. J., Bridges, C., Greedan, J. E., Zubieta, J., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 17, 2901.
30. Hagrman, P. J., Finn, R. C., Zubieta, J., *Solid State Sci.*, **2001**, 3, 745.
31. Hagrman, P. J., Hagrman, D., Zubieta, J., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1999**, 38, 2638.
32. Hagrman, P. J., LaDuca, R. L., Koo, H.-J., Rarig, R., Haushalter, R. C., Whangbo, M.-H., Zubieta, J., *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 4311.
33. Hagrman, P.J., Zubieta, J., *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 3252.
34. Hamilton, E. E., Fanwick, P. E., Wilker, J. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 78.
35. Huan, G., Jonson, J. W., Jacobson, A. J., Merola, J. S., *J. Solid State Chem.*, **1991**, 91, 385.
36. Janiak, C., *Dalton Trans.*, **2003**, 14, 2781.
37. Jiang, Y.-Q, Xu, Z.-H., Xie, Z.-X., *J. Coord. Chem.*, **2008**, 61, 1575.
38. Joniaková, D., Gyepes, R., Rakovský, E., Schwendt, P., Zúrková, L., Marek, J., Micka, Z., *Polyhedron*, **2006**, 25, 2491.
39. Khan, M. I., Deb, S., Doedens, R. J., *Inorg. Chem. Commun.*, **2006**, 9, 25.
40. Khan, M. I., Yohannes, E., Golub, V. O., O'Connor, C. J., Doedens, R. J., *Chem. Mater.*, **2007**, 19, 4890.
41. Kickelbick, G., *Hybrid Materials: Synthesis, Characterization, and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Alemania, **2007**.
42. Kitagawa, S, Kitaura, R., Noro, S.-I., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 2334.
43. Klemperer, W. G., Marquart, T. A., Yoghi, O. M., *Angew. Chem, Int. Ed. Engl.*, **1992**, 31, 49.
44. Koene, B. E., Taylor, N. J., Nazar, L. F., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1999**, 38, 2888.
45. LaDuca, R. L., Finn., R. C., Zubieta, J., *Chem. Commun.*, **1999**, 17, 1669.
46. Laudise, R. A., *Chem. Eng. News*, **1987**, 65, 30.
47. Law, T. S. C., Williams, I. D., *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 2070.
48. Li, W., Dahn, J. R., Wainwright, D. S., *Science*, **1994**, 264, 1115.

49. Li, Y, Wang, E, Wang, S, Lu, Y., Hu, C., Hu, N., Jia, H., *J. Mol. Struct.*, **2002**, 606, 175.
50. Lin, B.-Z., Li, Z., Pei, X.-K., Liu, P.-D., *J. Mol. Struct.*, **2003**, 660, 181.
51. Lin, B.-Z., Liu, S.-X., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 6, 865.
52. Liu, S.-X., Lin, B.-Z., Lin, S., *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, 304, 33.
53. Livage, J., *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 178-180, 999.
54. Lu, J. J., Xu, Y., Goh, N. K., Chia, L. S., *Chem. Commun.*, **1998**, 1709.
55. Lu, Y., Wang, E., Chen, J., Qi, Y., Hu, C., Xu, L., Peng, J., *J. Solid State Chem.*, **2004**, 177, 946
56. Lutta, S. T., Chemova, N. A., Zavalij, P. Y., Whittingham, M. S., *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 2922.
57. Maggard, P. A., Boyle, P. D., *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 4250.
58. Mann, S., Burkett, S. L., Davis, S. A., Fowler, C. E., Mendelson, N. H., Sims, S. D., Walsh, D., Whilton, N. T., *Chem. Mater.*, **1997**, 9, 2300.
59. Murata, T., Uehara, A., Hayashi, Y., Isobe, K., *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 2524.
60. Nakano, H., Ozeki, T., Yagasaki, A., *Acta Crystallogr., Sect. C*, **2002**, 58, m464.
61. Ollivier, P. J., DeBoard, J. R. D., Zapf, P. J., Zubietta, J., Meller, L. M., Wang, C. C., Mallouk, T. E., Haushalter, R. C., *J. Mol. Struct.*, **1998**, 470, 49.
62. Ouellette, W., Burkholder, E., Manzar, S., Bewley, L., Rarig, R. S., Zubietta, J., *Solid State Sci.*, **2004**, 6, 77.
63. Qi, Y., Wang, Y., Li, H., Cao, M., Hu, C., Wang, E., Hu, N., Jia, H., *J. Mol. Struct.*, **2003**, 650, 123.
64. Qu, X., Xu, L., Li, F., Gao, G., Yang, Y., *Inorg. Chem. Commun.*, **2007**, 10, 1404.
65. Rabenau, A., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1985**, 24, 1026.
66. Rao, C. N. R., Gopalakrishnan, J., *New Directions in Solid State Chemistry. Structure, Synthesis, Properties, Reactivity and Materials Design*, Cambridge University Press, London, **1986**.
67. Riou, D., Férey, G., *J. Solid State Chem.*, **1995**, 120, 137.
68. Riou, D., M., Grenèche, J.-M., Riou, D., Férey, G., *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 2434.
69. Riou, D., Roubeau, O., Bouhedja, L., Livage, J., Férey, G., *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 67.
70. Román, P., Aranzabe, A., Luque, A., Gutiérrez-Zorrilla, J. M., *Mater. Res. Bull.*, **1991**, 26, 19.
71. Schindler, M., Hawthorne, F. C., Baur, W. H., *Can. Mineral.*, **2000**, 38, 1443.
72. Schindler, M., Hawthorne, F. C., Baur, W. H., *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 1248.
73. Shanon, R. D., Calvo, C., *J. Solid State Chem.*, **1973**, 6, 538.
74. Sharma, S., Remanan, A., Zavalij, P. Y., Whittingham, M. S., *Cryst. Eng. Commun.*, **2002**, 4, 601.
75. Shi, Z., Zhang, L., Zhu, G., Yang, G., Hua, J., Ding, H., Feng, S., *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 3565.
76. Shubert, U., Husing, N., *Synthesis of Inorganic Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
77. Stalder, S. M., Wilkinson, A. P., *Chem. Mater.*, **1997**, 9, 2168.
78. Stephens, N. F., Lightfoot, P., *Acta Crystallogr. Sect. C*, **2006**, 62, m566.

79. Tobachev, A. N., *Crystallization Processes under Hydrothermal Conditions*, Consultants Bureau, New York, **1973**.
80. Ueda, Y., *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 2653.
81. Vejux, A, Courtine, P, *J. Solid State Chem.*, **1986**, 63, 179.
82. Walk, C. R., Gore, J. S., *J. Electrochem. Soc.*, **1975**, 122, 68C.
83. Wang, J.-P., Zhao, J.-W, Niu, J.-Y, Bo, Y., *Jiegou Huaxue (Chin. J. Struct. Chem.)*, **2004**, 23, 655.
84. Wang, X., Liu, L., Jacobson, A. J., Ross, K., *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 859.
85. Wéry, A. S. J., Gutierrez-Zorrilla, J. M., Luque, A., Ugalde, M., Roman, P., *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 408.
86. Williams, I. D., Law, T. S.-C., Sung, H. H.-Y., Wen, G.-H., Zhang, X.-X., *Solid State Sci.*, **2000**, 2, 47.
87. Witesides, G. M., Ismagilov, R. F., *Science*, **1999**, 284, 89.
88. Wittingham, M. S., *J. Electrochem. Soc.*, **1976**, 123, 315.
89. Xiao, D., Hou, Y., Wang, E., Lu, J., Li, Y., Xu, L., Hu, C., *Inorg. Chem. Commun.*, **2004**, 7, 437.
90. Xu, Y., Zhou, G., Zhu, D., *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 567.
91. Yang, G.-Y., Gao, D.-W., Chen, Y., Xu, J.-Q., Zeng, Q.-X., Sun, H.-R., Pei, Z.-W., Su, Q., Xing, Y., Ling, Y.-H., Jia, H.-Q., *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1998**, 54, 616.
92. Yhan, B., Lou, J., Dube, P., Sefat, A. S., Greedan, J. E., Maggard, P. A., *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 5109.
93. Yi, Z.-H., Cui, X.-B, Zhang, X., Yu, J.-H., Lu, J., Xu, J.-Q., Yang, G.-D., Wang, T.-G., Yu, H.-H., Duan, W.-J., *Dalton Trans.*, **2007**, 21, 2115.
94. Yucesan, G., O'Connor, C. J., Zubieta, J., *Dalton Trans.*, **2005**, 13, 2241.
95. Zapf, P. J., Hammond, R. P., Haushalter, R. C., Zubieta, J., *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 1366.
96. Zapf, P. J., Haushalter, R. C., Zubieta, J., *Chem. Mater.*, **1997**, 9, 2019.
97. Zapf, P. J., Warren, C. J., Haushalter, R. C., Zubieta, J., *J. Chem. Commun.*, **1997**, 1543.
98. Zavalij, P. Y., Whittingham, M. S., *Acta Crystallogr.*, **1999**, B55, 627.
99. Zhang, L., Shi, Z., Yang, G., Chen, X., Feng, S., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3, 275.
100. Zhang, Y., DeBoard, J. R. D., O'Connor, C. J., Haushalter, R. C., Clearfield, A., Zubieta, J., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 989.
101. Zhang, Y., Zapf, P. J., Meyer, L. M., Haushalter, R. C., Zubieta, J., *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 2159.
102. Zheng, L. M., Wang, X., Wang, Y., Jacobson, A. J., *J. Mat. Chem.*, **2001**, 11, 1100.
103. Zheng, L. M., Zhao, J. S., Lii, K. H., Zhang, L. Y., Liu, Y., Xin, X. Q., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 6, 939.
104. Zhou, Y., Qiao, H., *Inorg. Chem. Commun.*, **2007**, 10, 1318.

C.2. Capítulo 1

1. Altomare, A., Burla, M. C., Camalli, M., Cascarano, G., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Moliterni, A. G. G., Polidori, G., Spagna, R., *J. Appl. Crystallogr.*, **1999**, 32, 115.
2. Altomare, A., Cascarano, G., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., *SIR92: A Program for Crystal Structure Resolution*, **1994**.
3. Álvarez, S., Avnir, D., Llundell, M., Pinsky, M., *New J. Chem.*, **2002**, 26, 996.
4. Boultif, A., Louer, D., *J. Appl. Crystallogr.*, **2004**, 37, 724.
5. Carlin, R. L., *Magnetochemistry*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **1986**.
6. Cirera, J., Alemany, P., Álvarez, S., *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 190.
7. Dowty, E., *ATOMS: A Computer Program for Displaying Atomic Structures*, Shape Software, 521 Hidden Valley Road, Kingsport, TN, **2000**.
8. Escobal, J., Pizarro, J. L., Mesa, J. L., Arriortua, M. I., Rojo T., *J. Solid State Chem.*, **2000**, 154, 460.
9. Frost, R. L., Ericsson, K. L., Weier, M. L., Carmody, O., *Spectrochim. Acta A*, **2005**, 61, 829.
10. Ivaníková, R., Boča, R., Dlháň, L., Fuese, H., Mašlejová, A., Mrázová, V., Svoboda, I., Titiš, J., *Polyhedron*, **2006**, 25, 3261.
11. Lever, A. B. P., *Inorganic Electronic Spectroscopy*, **1984**, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, Holanda.
12. Llundell, M., Casanova, D., Cirera, J., Bofill, J. M., Alemany, P., Álvarez, S., Pinsky, M., Yatunir, D., *SHAPE v1.1a "Program for Continuous Shape Measure Calculations of Polyhedral X_n and M_Ln Fragments"*, **2003**.
13. Oxford Diffraction Ltd., *CrysAlis* versiones 171.29 y 171.32.
14. Patterson, A.L., *Phys. Rev.*, **1934**, 46, 372.
15. Pinsky, M., Avnir, D., *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 5575.
16. "Powder Diffraction File- Inorganic and Organic", ICCD, Pennsylvania. Ficha n° 86-2248, **2001**.
17. "Powder Diffraction File- Inorganic and Organic", ICCD, Pennsylvania. Ficha n° 76-0359, **2001**.
18. Rodríguez-Carvajal, J., *FullProf Program: Rietveld Pattern Matching Analysis of Powder Pattern*, **1994**.
19. Rojo, J. M., Mesa, J. L., Pizarro, J. L., Lezama, L., Arriortua, M. I., Rojo, T., *Mat. Res. Bull.*, **1996**, 31,925.
20. Román, P., Gutiérrez-Zorrilla, J. M., *J. Chem. Educ.*, **1985**, 62, 167.
21. Shanon, R. D., Calvo, C., *J. Solid State Chem.*, **1973**, 6, 538.
22. Sheldrick, G. M., *Acta Crystallogr.*, **1990**, A46, 467.
23. Sheldrick, G. M., *SHELXL97: Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
24. Sheldrick, G. M., *SHELXS97: Program for the Solution of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.

25. Spek, A. L., *PLATON94, Program for the Automated Analysis of Molecular Geometry*, University of Utrecht, The Netherlands, **1994**.
26. Stoe & Cie GmbH, *XArea*. Darmstadt, Germany, **1998**.
27. Tanabe, Y., Sugano, S., *J. Phys. Soc. Japan*, **1954**, 9, 753.
28. Titiš, J., Boča, R., Dlháň, L., Ďurčeková, T., Fuese, H., Ivaníková, R., Mrázová, V., Papánková, B., Svoboda, I., *Polyhedron*, **2007**, 26, 1523.
29. Werner, P. E., Eriksson, L., Westdahl, M., *J. Appl. Crystallogr.*, **1985**, 18, 367.
30. Yingua, W., *J. Appl. Crystallogr.*, **1987**, 20, 258.
31. Zabrodsky, H., Peles, S., Avnir, D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 7843.

C.3. Capítulo 2

1. Álvarez, S., Avnir, D., Llunell, M., Pinsky, M., *New J. Chem.*, **2002**, 26, 996.
2. Boultif, A., Louer, D., *J. Appl. Crystallogr.*, **2004**, 37, 724.
3. Carlin, R. L., *Magnetochemistry*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **1986**.
4. Cirera, J., Alemany, P., Álvarez, S., *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 190.
5. Escobal, J., Pizarro, J. L., Mesa, J. L., Arriortua, M. I., Rojo T., *J. Solid State Chem.*, **2000**, 154, 460.
6. Griffith, J. S., *The Theory of Transition-Metal Ions*, **1964**, Cambridge University Press, Londres.
7. Ivaniková, R., Boča, R., Dlháň, L., Fuese, H., Mašlejová, A., Mrázová, V., Svoboda, I., Titiš, J., *Polyhedron*, **2006**, 25, 3261.
8. Lever, A. B. P., *Inorganic Electronic Spectroscopy*, **1984**, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, Holanda.
9. Llunel, M., Casanova, D., Cirera, J., Bofill, J. M., Alemany, P., Álvarez, S., Pinsky, M., Yatunir, D., SHAPE v1.1a "Program for Continuous Shape Measure Calculations of Polyhedral X_n and M_Ln Fragments", **2003**.
10. Pinsky, M., Avnir, D., *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 5575.
11. "Powder Diffraction File- Inorganic and Organic", ICCD, Pennsylvania. Ficha nº 22-0454, **2001**.
12. "Powder Diffraction File- Inorganic and Organic", ICCD, Pennsylvania. Ficha nº 29-0945, **2001**.
13. "Powder Diffraction File- Inorganic and Organic", ICCD, Pennsylvania. Ficha nº 38-0252, **2001**.
14. "Powder Diffraction File- Inorganic and Organic", ICCD, Pennsylvania. Ficha nº 45-1054, **2001**.
15. "Powder Diffraction File- Inorganic and Organic", ICCD, Pennsylvania. Ficha nº 73-1032, **2001**.
16. "Powder Diffraction File- Inorganic and Organic", ICCD, Pennsylvania. Ficha nº 86-2248, **2001**.
17. Rodríguez-Carvajal, J., FullProf Program: Rietveld Pattern Matching Analysis of Powder Patterns, **2004**.
18. Roisnel, T., Rodríguez-Carvajal, J., *WinPLOTR: a Windows Tool for Powder Diffraction Patterns Analysis*, Materials Science Forum, Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7), **2000**, Barcelona, p.118-123, Ed. R. Delhez and E.J. Mittenmeijer.
19. Rojo, J. M., Mesa, J. L., Pizarro, J. L., Lezama, L., Arriortua, M. I., Rojo, T., *Mat. Res. Bull.*, **1996**, 31,925.
20. Román, P., Gutiérrez-Zorrilla, J. M., *J. Chem. Educ.*, **1985**, 62, 167.
21. Shannon, R. D., Calvo, C., *J. Solid State Chem.*, **1973**, 6, 538.
22. Sheldrick, G. M., *SHELXL97: Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.

23. Sheldrick, G. M., *SHELXS97: Program for the Solution of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
24. Spek, A. L., PLATON94, Program for the automated analysis of molecular geometry, University of Utrech, The Netherlands, **1994**.
25. Tanabe, Y., Sugano, S., *J. Phys. Soc. Japan*, **1954**, 9, 753.
26. Titiš, J., Boča, R., Dlháň, L., Ďurčeková, T., Fuese, H., Ivaníková, R., Mrázová, V, Papánková, B., Svoboda, I., *Polyhedron*, **2007**, 26, 1523.
27. Yingua, W., *J. Appl. Crystallogr.*, **1987**, 20, 258.
28. Zabrodsky, H., Peles, S., Avnir, D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 7843.

C.4. Capítulo 3

1. Álvarez, S., Avnir, D., Lluell, M., Pinsky, M., *New J. Chem.*, **2002**, 26, 996.
2. Carlin, R. L., *Magnetochemistry*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **1986**.
3. Cirera, J., Alemany, P., Álvarez, S., *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 190.
4. Dingle, R., Lines, M. E., Holt, S. L., *Phys. Rev.*, **1969**, 187.
5. Escobal, J., Pizarro, J. L., Mesa, J. L., Arriortua, M. I., Rojo T., *J. Solid State Chem.*, **2000**, 154, 460.
6. Fischer, M. E., *Am. J. Phys.*, **1964**, 32, 343.
7. Goodenough, J. B., *Magnetism and the Chemical Bond*, **1963**, Interscience, Nueva York.
8. Larrea, E. S., Mesa, J. L., Pizarro, J. L., Arriortua, M. I., Rojo, T., *J. Solid State Chem.*, **2007**, 180, 1149.
9. Lever, A. B. P., *Inorganic Electronic Spectroscopy*, **1984**, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, Holanda.
10. Lluell, M., Casanova, D., Cirera, J., Bofill, J. M., Alemany, P., Álvarez, S., Pinsky, M., Yaturir, D., *SHAPE v1.1a "Program for Continuous Shape Measure Calculations of Polyhedral Xn and MLn Fragments"*, **2003**.
11. O'Connor, C. J., Klein, C. L., Majeste, R. J., Trefonas, L. M., *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, 64.
12. Pinsky, M., Avnir, D., *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 5575.
13. "Powder Diffraction File- Inorganic and Organic", ICCD, Pennsylvania. Ficha nº 29-0945, **2001**.
14. "Powder Diffraction File- Inorganic and Organic", ICCD, Pennsylvania. Ficha nº 76-0359, **2001**.
15. "Powder Diffraction File- Inorganic and Organic", ICCD, Pennsylvania. Ficha nº 86-2248, **2001**.
16. Rodríguez-Carvajal, J., FullProf Program: Rietveld Pattern Matching Analysis of Powder Pattern, **1994**.
17. Román, P., Gutiérrez-Zorrilla, J. M., *J. Chem. Educ.*, **1985**, 62, 167.
18. Sheldrick, G. M., *SHELXL97: Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
19. Sheldrick, G. M., *SHELXS97: Program for the Solution of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
20. Tanabe, Y., Sugano, S., *J. Phys. Soc. Japan*, **1954**, 9, 753.
21. Yingua, W., *J. Appl. Crystallogr.*, **1987**, 20, 258.
22. Zabrodsky, H., Peles, S., Avnir, D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 7843.

C.5. Capítulo 4

1. Álvarez, S., Alemany P., Casanova, D., Cirera J., Lluell M., Avnir, D., *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249, 1693.
2. Álvarez, S., Avnir, D., Lluell, M., Pinsky, M., *New J. Chem.*, **2002**, 26, 996.
3. Álvarez, S., Lluell, M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 19, 3288.
4. Avtamonova, N. V., Trunov, V. K., Bezrukov, I. Y., *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganich*, **1990**, 26, 343.
5. Cirera, J., Alemany, P., Álvarez, S., *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 190.
6. Escobal, J., Pizarro, J. L., Mesa, J. L., Arriortua, M. I., Rojo T., *J. Solid State Chem.*, **2000**, 154, 460.
7. Farrugia, L. J., *J. Appl. Crystallogr.*, 32, 837, **1999**.
8. Goodenough, J. B., *Magnetism and the Chemical Bond*, **1963**, Interscience, Nueva York.
9. Griffith, J. S., *The Theory of Transition-Metal Ions*, **1964**, Cambridge University Press, Londres.
10. Lever, A. B. P., *Inorganic Electronic Spectroscopy*, **1984**, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, Holanda.
11. Lluell, M., Casanova, D., Cirera, J., Bofill, J. M., Alemany, P., Álvarez, S., Pinsky, M., Yatunir, D., *SHAPE v1.1a "Program for Continuous Shape Measure Calculations of Polyhedral Xn and MLn Fragments"*, **2003**.
12. Oxford Diffraction Ltd., *CrysAlisPro version 171.32.15*, **2008**.
13. Pinsky, M., Avnir, D., *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 5575.
14. "Powder Diffraction File-Inorganic and Organic", ICCD, Pennsylvania. Ficha nº 29-0945, **2001**.
15. "Powder Diffraction File-Inorganic and Organic", ICCD, Pennsylvania. Ficha nº 77-1174, **2001**.
16. "Powder Diffraction File-Inorganic and Organic", ICCD, Pennsylvania. Ficha nº 86-2248, **2001**.
17. Rodríguez-Carvajal, J., *FullProf Program: Rietveld Pattern Matching Analisis of Powder Pattern*, **1994**.
18. Rojo, J. M., Mesa, J. L., Pizarro, J. L., Lezama, L., Arriortua, M. I., Rojo, T., *Mat. Res. Bull.*, **1996**, 31,925.
19. Román, P., Gutiérrez-Zorrilla, J. M., *J. Chem. Educ.*, **1985**, 62, 167.
20. Schindler, M., Hawthorne, F. C., Baur, W. H., *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 1248.
21. Shanon, R. D., Calvo, C., *J. Solid State Chem.*, **1973**, 6, 538.
22. Sheldrick, G. M., *SHELXL97: Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
23. Sheldrick, G. M., *SHELXS97: Program for the Solution of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
24. Spek, A. L., *Platon94, Program for the Automated Analysis of Molecular Geometry*, University of Utrech, Netherland, **1994**.

25. Tanabe, Y., Sugano, S., *J. Phys. Soc. Japan*, **1954**, 9, 753.
26. Werner, P. E., Eriksson, L., Westdahl, M., *J. Appl. Crystallogr.*, **1985**, 18, 367.
27. Yingua, W., *J. Appl. Crystallogr.*, **1987**, 20, 258.
28. Zabrodsky, H., Peles, S., Avnir, D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 7843.

C.6. Anexo B

1. Albinati, A., Willis, B. T. M., *J. Appl. Crystallogr.*, **1982**, 15, 361.
2. Álvarez, S., Alemany P., Casanova, D., Cirera J., Llundell M., Avnir, D., *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249, 1693.
3. Álvarez, S., Avnir, D., Llundell, M., Pinsky, M., *New. J. Chem.*, **2002**, 26, 996.
4. Álvarez, S., Llundell, M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3288.
5. Cirera, J., Alemany, P., Álvarez, S., *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 109.
6. Cooper, M. J., *Acta Crystallogr.*, **1982**, A38, 264.
7. Huang, T. C., Parrish, W., *Appl. Phys. Lett.*, **1975**, 27, 123.
8. Llundell, M., Casanova, D., Cirera, J., Bofill, J. M., Alemany, P., Álvarez, S., Pinsky, M., Yatimir, D., *SHAPE v1.1a "Program for Continuous Shape Measure Calculations of Polyhedral Xn and MLn Fragments"*, **2003**.
9. Rietveld, H. M., *Acta Crystallogr.*, **1967**, 22, 151.
10. Rietveld, H. M., *J. Appl. Crystallogr.*, **1969**, 2, 65.
11. Sakata, M., Cooper, M. J., *J. Appl. Crystallogr.*, **1979**, 12, 554.
12. Wiles, D. B., Young, R. A., *J. Appl. Crystallogr.*, **1981**, 14, 149.
13. Will, G., Parrish, W., Huang, T. C., *J. Appl. Crystallogr.*, **1983**, 16, 611.
14. Young, R. A., Mackie, P.E., Dreele, R.B., *J. Appl. Crystallogr.*, **1977**, 10, 262.
15. Young, R. A., Sakthivel, A., *J. Appl. Crystallogr.*, **1982**, 21, 416.
16. Young, R. A., *The Rietveld Method*, International Union of Crystallography, Oxford Science Publications, **1995**.
17. Young, R. A., Wiles, D.B., *J. Appl. Crystallogr.*, **1982**, 15, 430.
18. Zabrodsky, H., Peleg, S., Avnir, D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 7843.

ANEXO D

TRABAJOS PUBLICADOS

D. TRABAJOS PUBLICADOS

D.1. Publicaciones

1. Edurne S. Larrea, José L. Mesa, José L. Pizarro, María I. Arriortua, Teófilo Rojo, “Hydrothermal Synthesis and Crystal Structure of the $\text{Ni}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)(\text{V}_4\text{O}_{12})(\text{H}_2\text{O})_2$ and $\text{Ni}_3(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)_3(\text{V}_8\text{O}_{23})$ Inorganic-Organic Hybrid Compounds. Thermal, Spectroscopic and Magnetic Studies of the Hydrated Phase”. *Journal of Solid State Chemistry*, 180, 1149-1157, **2007**.
2. Edurne S. Larrea, José L. Mesa, José L. Pizarro, María I. Arriortua, Teófilo Rojo, “Hydrothermal Synthesis, Thermal, Structural, Spectroscopic and Magnetic Studies of the $\text{Mn}_{5-x}\text{Co}_x(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ ($x=1.25, 2, 2.5$ and 3) Finite Solid Solution”. *Journal of Solid State Chemistry*, 180, 1686-1697, **2007**.
3. Edurne S. Larrea, José L. Mesa, José L. Pizarro, Jesús Rodríguez-Fernández, María I. Arriortua, Teófilo Rojo, “Mild Hydrothermal Synthesis and Structural Determination of Two Layered Structurally Related Inorganic-Organic Hybrid Vanadates with Nickel(II) and Tris-(2-aminoethyl)amine: $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_{19}\text{N}_4)_2(\text{V}_6\text{O}_{18}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n= 1$ and 2). Thermal, Spectroscopic and Magnetic Study of the Dihydrated Phase”. *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2009**, manuscrito aceptado.
4. Edurne S. Larrea, José L. Mesa, José L. Pizarro, Luis Lezama, Jesús Rodríguez-Fernández, María I. Arriortua, Teófilo Rojo, “Mild Hydrothermal Synthesis of a New Inorganic-Organic Hybrid Cobalt(II) Vanadate with Pyrimidine. Structural, Thermal, Spectroscopic and Magnetic Studies.” *Dalton Transactions*, **2009**, en fase de corrección.

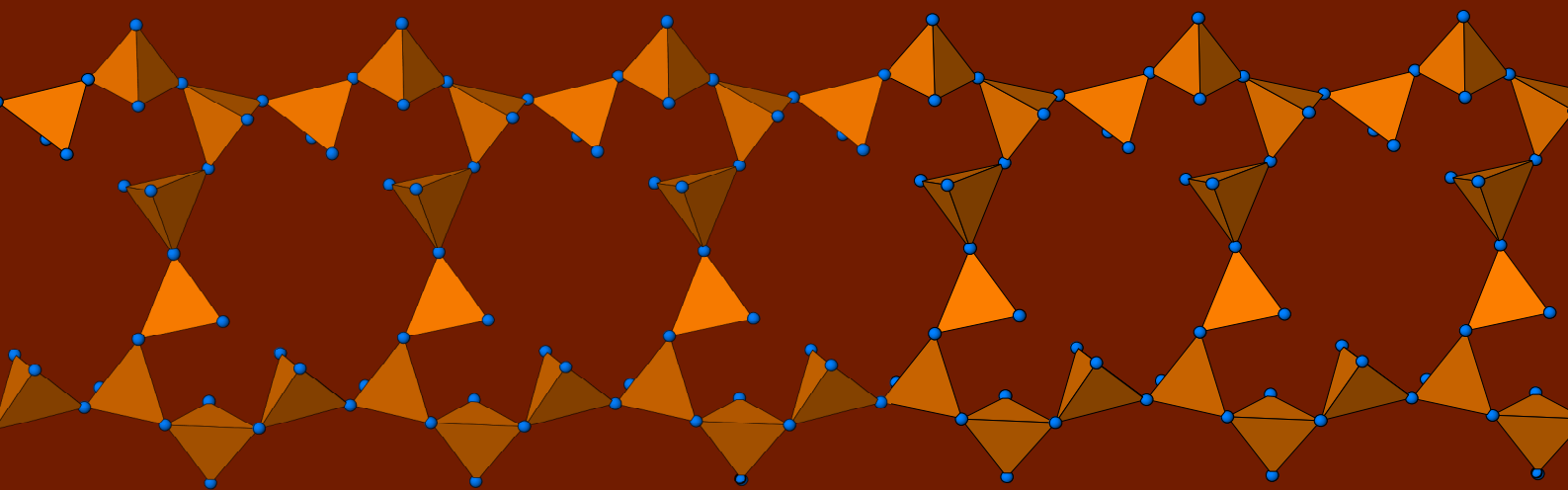
D.2. Comunicaciones a Congresos

1. E. Serrano, J. L. Mesa, J. L. Pizarro, M. I. Arriortua, T. Rojo, "Síntesis y Estudio de la Sustitución $Mn_{5-x}Co_x(HPO_4)_2(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, $x= 2.5$ ", *XXX Reunión Bienal de la RSEQ* (Lugo), 19-23 de Septiembre, **2005**.
2. E. Serrano Larrea, J. L. Pizarro Sanz, J. L. Mesa Rueda, M. I. Arriortua Marcaida, T. Rojo Aparicio, "Síntesis y Estudio Cristaloquímico de la Solución Sólida Limitada $Mn_{5-x}Co_x(HPO_4)_2(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, $x= 1.25, 2, 2.5$ y 3 con estructura tipo *Hureaulita*", *XVII Symposium del Grupo Especializado de Cristalografía* (Sigüenza), 13-16 de Junio, **2006**.
3. E. Serrano, J. L. Mesa, J. L. Pizarro, M. I. Arriortua, T. Rojo, "Mild Hydrothermal Synthesis and Structural Study of a New Nickel Pyrazine Vanadate", *23rd European Crystallographic Meeting* (Leuven, Bélgica), 6-11 de Agosto, **2006**.
4. E. Serrano, J. L. Mesa, J. L. Pizarro, M. I. Arriortua, T. Rojo, "Síntesis en Condiciones Hidrotermales Suaves del Compuesto Metalo-Orgánico, $Ni(V_2O_6)(C_4H_4N_2)_{0.5} \cdot H_2O$ ", *12^a Reunión Plenaria de Química Inorgánica, 6^a Reunión Científica Plenaria de Química del Estado Sólido, QIES-06* (Barcelona), 10-14 de Septiembre, **2006**.
5. Edurne S. Larrea, José Luis Mesa, José Luis Pizarro, Maria Isabel Arriortua, Teófilo Rojo, " $Ni(C_6H_{16}N_3)_2(VO_3)_4$: A New Inorganic-Organic Hybrid Vanadate Compound", *9th FIGIPAS Meeting in Inorganic Chemistry* (Viena, Austria), 4-7 de Julio, **2007**.
6. Edurne S. Larrea, José Luis Pizarro, José Luis Mesa, Teófilo Rojo, Maria Isabel Arriortua, "Synthesis, Structure and Characterization of a New Hybrid Cobalt 1-(2-aminoethyl)-piperazonium Vanadate", *1st Meeting of the Italian and Spanish Crystallographic Associations, MISCA2007* (Calabria, Italia), 24-28 de Septiembre, **2007**.

7. Edurne S. Larrea, José Luis Mesa, José Luis Pizarro, María Isabel Arriortua, Teófilo Rojo, “Optimización de la Síntesis Hidrotermal de Vanadatos Híbridos de Ni(II) y Aminas Orgánicas”, *IV Simposium de Investigadores Jóvenes RSEQ-Sigma-Aldrich* (Burgos), 20-22 de Noviembre, **2007**.
8. Edurne S. Larrea, José Luis Pizarro, José Luis Mesa, Teófilo Rojo, María Isabel Arriortua, “Síntesis, Resolución Estructural ‘Ab Initio’ y Estudio de las Propiedades Térmicas y Espectroscópicas de la Fase Híbrida $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)(\text{VO}_3)_2$ ”, *XIX Simposio del Grupo Especializado de Cristalografía y Crecimiento Cristalino* (Torremolinos, Málaga), 11-13 de Junio, **2008**.
9. Edurne S. Larrea, José Luis Pizarro, José Luis Mesa, Teófilo Rojo, María Isabel Arriortua, “Síntesis y Estudio Estructural de las Fases Relacionadas $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_{19}\text{N}_4)(\text{V}_3\text{O}_9)\cdot\text{H}_2\text{O}$ (I) y $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_{19}\text{N}_4)_2(\text{V}_6\text{O}_{18})\cdot\text{H}_2\text{O}$ (II). Comportamiento Térmico de $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_{19}\text{N}_4)(\text{V}_3\text{O}_9)\cdot\text{H}_2\text{O}$.”, *XIX Simposio del Grupo Especializado de Cristalografía y Crecimiento Cristalino* (Torremolinos, Málaga), 11-13 de Junio, **2008**.
10. Edurne S. Larrea, José Luis Mesa, José Luis Pizarro, María Isabel Arriortua, Teófilo Rojo, “Síntesis Hidrotermal, Estudio Estructural y de las Propiedades Físicas del Nuevo Vanadato Híbrido de Cobalto (II) $\text{Co}(\text{C}_4\text{N}_4\text{H}_2)(\text{VO}_3)_2$ ”, *13ª Reunión Plenaria de Química Inorgánica, 7ª Reunión Científica Plenaria de Química del Estado Sólido, QIES-08* (Almuñécar, Granada), 16-19 de Septiembre, **2008**.

En la búsqueda de nuevos materiales con posibles aplicaciones tecnológicas, los compuestos derivados de los óxidos de vanadio se presentan como una opción idónea, dada la gran versatilidad estructural de este tipo de compuestos y las propiedades que poseen.

En el presente trabajo de investigación se exponen los resultados de la exploración de los sistemas metal de transición divalente-vanadio-ligando orgánico.



En primer lugar, se han obtenido dos vanadatos de níquel(II) con el ligando tris-(2-aminoetil)amina bidimensionales, de los cuales sólo ha sido posible aislar uno. Ambos compuestos poseen una estructura estrechamente relacionada. Por otro lado, el empleo de la molécula 1-(2-aminoetil)amina con los cationes metálicos cobalto(II), níquel(II) y cobre(II) ha conducido a la preparación de tres fases isoestructurales bidimensionales.

Al introducir moléculas orgánicas aromáticas de pequeño tamaño, como la pirazina y la pirimidina, se han obtenido fases con estructuras tridimensionales con los ligando orgánicos actuando como puentes entre dos centros metálicos.

