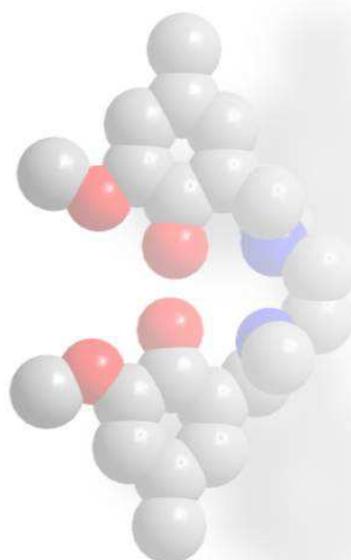
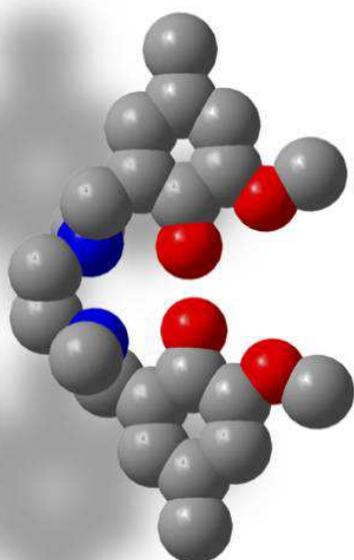


**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO
DE COMPUESTOS DE COORDINACIÓN CON
EL LIGANDO N,N'-DIMETIL-N,N'-BIS(2-
HIDROXI-3-METOXI-5-METILBENCIL)
ETILENDIAMINA (H₂L)**



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea

Luis Botana Salgueiros

Febrero 2016

eman ta zabal zazu



Universidad Euskal Herriko
del País Vasco Unibertsitatea

Departamento de Química Aplicada/Kimika Aplikatua Saila

***SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO DE COMPUESTOS DE
COORDINACIÓN CON EL LIGANDO N,N'-DIMETIL-N-N'-BIS(2-HIDROXI-3-
METOXI-5-METILBENCIL) ETILENDIAMINA (H₂L)***

Memoria presentada por

Luis Botana Salgueiros

Para optar al grado de

Doctor por la Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea

Donostia-San Sebastián, febrero 2016

ÍNDICE

ABREVIATURAS	1
RESUMEN	5
INTRODUCCIÓN.....	13
<i>I.- Química de la Coordinación y Magnetismo Molecular.....</i>	15
<i>II.- Correlaciones Magneto-Estructurales.....</i>	18
<i>II.1.- Compuestos homodinucleares con puentes hidroxilo, alcoxo o fenoxo... 19</i>	
<i>II.2.- Compuestos homodinucleares con puentes carboxilato..... 23</i>	
<i>II.3.- Compuestos homodinucleares con puentes azida 25</i>	
<i>III.- Materiales Magnéticos Moleculares</i>	30
<i>III.1.- Imanes moleculares con ordenamiento de largo alcance..... 30</i>	
<i>III.2.- Imanes monomoleculares (Single-Molecule Magnets, SMMs) 35</i>	
<i>III.3.- Cadenas imán (Single-Chain Magnets, SCMs) 45</i>	
<i>III.4.- Materiales magnéticos multifuncionales..... 48</i>	
<i>IV.- Autoensamblaje Metal Ligando y Ensamblaje de Compuestos de Coordinación (Bloques de Construcción)</i>	54
<i>V.- Objetivos</i>	58
<i>VI.- Bibliografía.....</i>	61

CAPÍTULO 1: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL LIGANDO (H₂L)	
N,N'-DIMETIL-N-N'-BIS(2-HIDROXI-3-METOXI-5-METILBENCIL)ETILENDIAMINA 69
1.1.- Introducción 71
1.2.- Síntesis y Caracterización del Ligando (H₂L) 73
1.3.- Estructura Cristalina del Ligando (H₂L) 74
1.4.- Conclusiones del Capítulo 1 76
1.5.- Bibliografía 76
CAPÍTULO 2: TRÍMEROS DE COBRE (II) 77
2.1.- Introducción 79
2.2.- Síntesis de los complejos 21-28 81
2.2.1.- Síntesis general 81
2.2.2.- Síntesis del complejo $[\{Cu(MeOH)(\mu-L)\}_2Cu(H_2O)_2](BF_4)_2$ (21) 82
2.2.3.- Síntesis del complejo $[\{Cu(MeOH)(\mu-L)\}_2Cu(H_2O)_2](ClO_4)_2$ (22)	... 83
2.2.4.- Síntesis del complejo $[\{Cu(Br_3)(\mu-L)\}_2Cu(H_2O)_2]$ (23) 83
2.2.5.- Síntesis del complejo $[\{Cu(H_2O)(\mu-L)\}_2Cu](NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (24) 83
2.2.6.- Síntesis de $[\{Cu(\mu-4,4-bipy)_{0,5}(\mu-L)\}_2Cu(H_2O)_2](ClO_4)_2 \cdot 17H_2O$ (25)	. 83
2.2.7.- Síntesis de $[\{Cu(\mu-4,4-bipy)_{0,5}(\mu-L)\}_2Cu(H_2O)_2](BF_4)_2 \cdot 17H_2O$ (26)	... 84
2.2.8.- Síntesis de $[\{Cu(\mu-4,4-bipy)_{0,5}(\mu-L)\}_2Cu(H_2O)_2](NO_3)_2 \cdot 17H_2O$ (27)	.. 84
2.2.3.- Síntesis de $[\{Cu(\mu-tBPE)_{0,5}(\mu-L)\}_2Cu(H_2O)_2](NO_3)_2 \cdot 5H_2O$ (28) 84

2.3.- Descripción de las Estructuras Cristalinas de 21 - 28.....	85
2.4.- Análisis Termogravimétrico de los Compuestos 21-24	95
2.5.- Propiedades Magnéticas de los Compuestos 21-28.....	96
2.6.- Cálculos de Distribución de Densidad de Espín	108
2.7.- Conclusiones del Capítulo 2	109
2.8.- Bibliografía.....	111
CAPÍTULO 3: TRÍMEROS DE COBRE - METAL - COBRE (Cu₂M).....	115
3.1.- Introducción	117
3.2.- Síntesis de los compuestos 31-36	119
3.2.1.- Síntesis del compuesto $[\{Cu(H_2O)(\mu-L)\}_2Cr(H_2O)_2](ClO_4)_3$ (31).....	119
3.2.2.- Síntesis del compuesto $[\{Cu(CH_3OH)(\mu-L)\}_2Co(H_2O)_2](ClO_4)_2$ (32)..	119
3.2.3.- Síntesis del compuesto $[Cu(NO_3)(\mu-L)Ni(H_2O)_2(\mu-L)Cu(H_2O)]NO_3 \cdot H_2O$ (33).....	120
3.2.4.- Síntesis del compuesto $[\{Cu(\mu-L)\}_2Mn]_2[MnCu(L)H_2O(NO_3)][Cu(L)(NO_3)](NO_3)_4 \cdot 4(H_2O)$ (34).....	120
3.2.5.- Síntesis del compuesto $[\{Cu(\mu-L)\}_2Zn]_2[ZnCu(L)H_2O(NO_3)][Cu(L)(NO_3)](NO_3)_4 \cdot 4(H_2O)$ (35)	120
3.2.6.- Síntesis del compuesto $[Cu(NO_3)(\mu-L)Dy(\mu-L)(\mu-OAc)Cu]NO_3 \cdot 2H_2O$ (36).....	120

3.3.- Descripción de las Estructuras Cristalinas de Compuestos 31-36.....	121
3.4.- Propiedades Magnéticas de los Compuestos 31-36.....	129
3.4.1.- Propiedades Magnéticas de $[\{Cu(H_2O)(\mu-L)\}_2Cr(H_2O)_2](ClO_4)_3$ (31).....	129
3.4.2.- Propiedades Magnéticas de $[\{Cu(MeOH)(\mu-L)\}_2Co(H_2O)_2](ClO_4)_2$ (32)..	132
3.4.3.- Propiedades Magnéticas de $[Cu(NO_3)(\mu-L)Ni(H_2O)_2(\mu-L)Cu(H_2O)]NO_3 \cdot H_2O$ (33).....	135
3.4.4.- Propiedades Magnéticas de $\{Cu(\mu-L)\}_2Mn_2[MnCu(L)H_2O(NO_3)][Cu(L)(NO_3)](NO_3)_4 \cdot 4(H_2O)$ (34).....	137
3.4.5.- Propiedades Magnéticas de $[Cu(NO_3)(\mu-L)Dy(\mu-L)(\mu-OAc)Cu]NO_3 \cdot 2H_2O$ (36).....	139
3.5.- Conclusiones del Capítulo 3	143
3.6.- Bibliografía	145
CAPÍTULO 4: COMPUESTOS CuLn	149
4.1.- Introducción	151
4.2.- Síntesis de los Complejos 41-49.....	152
4.2.1.- Síntesis del complejo $[Cu(\mu-L)Ln(NO_3)_3(H_2O)] \cdot CH_3CH_2OH$ (41).....	152
4.2.2.- Síntesis de los complejos $[Cu(\mu-L)Ln(NO_3)_2(H_2O)_2](NO_3) \cdot 6H_2O$ Ln = Nd (42), Eu (43), Gd (44) y Dy (45)	153
4.2.3.- Síntesis de los complejos $[Cu(\mu-L)(\mu-OAc)Ln(CH_3CH_2OH)(H_2O)(NO_3)](NO_3) \cdot CH_3CH_2OH$ Ln= Gd (46), Dy (47)	153
4.2.4.- Síntesis de los complejos $[Cu(NO_3)(\mu-L)Ln(NO_3)(H_2O)_3](NO_3) \cdot 2H_2O$ Ln = Ho (48), Er (49)	153

4.3.- Descripción de las Estructuras Cristalinas de 41 - 49.....	154
4.4.- Comportamiento Magnético de los Compuestos 44 y 47.....	158
4.4.1.- Propiedades magnéticas del compuesto 44	158
4.4.2.- Propiedades magnéticas del compuesto 47	161
4.5.- Conclusiones del Capítulo 4	163
4.6.- Bibliografía	164
CAPÍTULO 5: COMPUESTOS DE Ni(II).....	167
5.1.- Introducción	169
5.2.- Síntesis de los Complejos 51-56.....	170
5.2.1.- Síntesis del complejo $[Ni_2(\mu-HL)_2(\mu-N_3)]N_3 \cdot (CH_3OH)_2 \cdot 2H_2O$ (51)	172
5.2.2.- Síntesis del complejo $[Ni_2(\mu-HL)_2(\mu-N_3)][Na_2Ni_2(\mu-L)_2(\mu-N_3)_2(CH_3OH)(N_3)] \cdot 4CH_3OH$ (52)	172
5.2.3.- Síntesis del complejo $[Ni_4(\mu-L)_2(\mu-N_3)_4(CH_3OH)_2] \cdot 2CH_3OH$ (53)	172
5.2.4.- Síntesis del complejo $[Na_2Ni_4(\mu-L)_2(\mu-OAc)_2(\mu-N_3)_4(CH_3OH)_4] \cdot 2CH_3OH$ (54) .	173
5.2.5.- Síntesis del complejo $[Ni_4(\mu-L)_2(\mu-Cl)_2(Cl)_2]$ (55).....	173
5.2.6.- Síntesis del complejo $[Ni_3(\mu-L)_2(acac)_2(H_2O)_2]$ (56).....	173
5.3.- Descripción de las Estructuras Cristalinas de 51-56.....	174
5.4.- Propiedades Magnéticas de los Compuestos 51-56.....	185
5.5.- Racionalización de las Propiedades Magnéticas Experimentales en base a Parámetros Estructurales.....	195

5.6.- Conclusiones del Capítulo 5	204
5.7.- Bibliografía	205
CAPÍTULO 6: IMÁN MOLECULAR Ni-Dy	209
6.1.- Introducción	211
6.2.- Síntesis del compuesto 61	211
6.3.- Descripción de la Estructura Cristalina de 61.....	212
6.4.- Propiedades Magnéticas del Compuesto 61.....	215
6.5.- Conclusiones del Capítulo 6	223
6.6.- Bibliografía	224
CONCLUSIONES.....	225
APÉNDICES.....	235
APÉNDICE 1: Materiales y Medidas Físicas	237
APÉNDICE 2: Espectros de IR.....	240
APÉNDICE 3: Tablas de Datos	249
Bibliografía	257

ABREVIATURAS

Abreviatura	Significado
ac	Corriente alterna
AE	Análisis elemental
AF	Antiferromagnético
bipy	Bipiridina
BS	<i>Broken symmetry</i>
<i>D</i>	Anisotropía magnética
1D	Monodimensional
dc	Corriente continua
DFT	Density Functional Theory
DRXM	Difracción de rayos X en monocristal
DRXP	Difracción de rayos X en polvo
F	Ferromagnético
<i>g</i>	Factor de Landé
G	Gaus
IR	Espectroscopía infrarroja
¹ H RMN	Resonancia magnética nuclear de protón
H	Campo magnético aplicado
<i>J</i>	Constante acoplamiento magnético
K _B	Constante de Boltzman
M	Magnetización
μ _B	Magneton de Bohr
QTM	Túnel cuántico de magnetización
SCMs	<i>Single chain magnet</i>
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SMM	<i>Single molecular magnet</i>

Abreviatura	Significado
Ta	Temperatura ambiente
Tb	Temperatura de bloqueo
Tc	Temperatura de Curie
t-BPE	Trans-4-bipiridil eteno
TGA	Análisis termogravimétrico
TIP	Paramagnetismo independiente de la temperatura
TS	Transición de espín
U_{eff}	Barrera activación térmica efectiva
UV	Ultravioleta visible
χ_M	Susceptibilidad magnética molar
χ_M'	Susceptibilidad magnética molar en fase
χ_M''	Susceptibilidad magnética molar fuera de fase
ZFS	Desdoblamiento a campo cero
ZJ'	Interacciones intermoleculares

RESUMEN

RESUMEN

Antes de comenzar con el desarrollo de lo descrito en esta memoria se deben hacer las siguientes consideraciones: (i) para intentar facilitar la lectura del trabajo, que se ha llevado a cabo con un único ligando, los compuestos se han numerado en función del capítulo en el que aparecen, de tal manera que el primer número de cada complejo se corresponde con el número del capítulo correspondiente y (ii) la memoria se ha organizado en una breve introducción y siete capítulos. El primer capítulo se dedica a la síntesis y caracterización del ligando, mientras que en los cinco siguientes se describen la síntesis, caracterización y estudio de las diferentes familias de compuestos de coordinación obtenidos. El último capítulo se dedica a las conclusiones y finalmente se incluye un apéndice en el que se reflejan diferentes técnicas experimentales utilizadas, espectros IR, datos cristalográficos, tablas de distancias y ángulos, etc.. También hay que señalar que la bibliografía utilizada se recoge al final de cada capítulo al igual que las conclusiones más destacadas de cada uno de ellos.

En el capítulo 1 se detalla la síntesis y caracterización del ligando utilizado para la realización de este trabajo. El ligando denominado, N,N'-dimetil-N-N'-bis(2-hidroxi-3-metoxi-5-metilbencil)etilendiamina, abreviado como H₂L, presenta, entre otros, dos aspectos que lo hacen de especial interés: por un lado, y en comparación con ligandos similares tipo bases de Schiff, es un ligando flexible y por otro, podemos decir que es un ligando versátil ya que sus seis posibles puntos de coordinación le permiten adaptarse a diferentes metales y adoptar diferentes tipos de coordinación. En general se comporta como un ligando compartimental, con dos lugares en los que se pueden situar iones metálicos, uno interior, con coordinación N₂O₂ y otro exterior, con coordinación O₄. Este ligando fue preparado mediante la reacción de Mannich entre la N,N'-dimetiletilendiamina, 2-metoxi-4-metilfenol y formaldehído, y caracterizado por diferentes técnicas.

En el siguiente capítulo se describen la síntesis, caracterización y características estructurales y magnéticas de 8 compuestos de cobre (II). Cuatro de ellos son trímeros homometálicos de cobre (II) y los otros cuatro son cadenas de trímeros unidos entre sí por ligandos neutros N,N'-dadadores, los cuales actúan de espaciador entre las citadas unidades trinucleares. Todos ellos presentan una unidad trímera lineal y simétrica en la que los átomos de oxígeno de los grupos fenol desprotonados (grupos fenoxo) de

dos unidades mononucleares CuL se unen al átomo de cobre(II) central, haciendo de puente entre los iones cobre(II).

En concreto estos compuestos son:

$[\{\text{Cu}(\text{MeOH})(\mu\text{-L})\}_2\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$ (**21**), $[\{\text{Cu}(\text{MeOH})(\mu\text{-L})\}_2\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**22**), $[\{\text{Cu}(\text{Br}_3)(\mu\text{-L})\}_2\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**23**), $[\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-L})\}_2\text{Cu}](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**24**), $[\{\text{Cu}(\mu\text{-4,4-bipy})_{0,5}(\mu\text{-L})\}_2\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ (**25**), $[\{\text{Cu}(\mu\text{-4,4-bipy})_{0,5}(\mu\text{-L})\}_2\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ (**26**), $[\{\text{Cu}(\mu\text{-4,4-bipy})_{0,5}(\mu\text{-L})\}_2\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ (**27**) y $[\{\text{Cu}(\mu\text{-tBPE})_{0,5}(\mu\text{-L})\}_2\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**28**)

Los compuestos se preparan añadiendo la correspondiente sal de Cu(II) a una disolución del ligando en metanol/agua y a temperatura ambiente. También pueden ser sintetizados de forma alternativa usando el complejo precursor $[\text{Cu}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ preparado previamente.

Se estudia el comportamiento magnético de los compuestos **21-25** y se observa que todos ellos presentan un comportamiento antiferromagnético fuerte. También se realizan correlaciones magneto-estructurales en estos compuestos estudiando cómo varían las propiedades magnéticas en función de los siguientes parámetros: θ (ángulo Cu-O-Cu), τ , (desplazamiento del átomo de carbono del fenilo respecto al plano Cu_2O_2), η (ángulo diedro entre los planos CuO_2 del fragmento Cu_2O_2), ρ (rotación de los anillos fenilo respecto al fragmento Cu_2O_2), δ (desviación de la coordinación del átomo de Cu(II) externo de la geometría de pirámide de base cuadrada) y γ (ángulo diedro entre los planos de coordinación de los átomos de cobre). También tienen influencia la conformación de los grupos fenoxo (*syn* o *anti*) y los sustituyentes en posición *para* de los anillos fenilo. Todo ello se apoyará teóricamente con cálculos DFT.

En el capítulo 3, se estudian 6 compuestos, también trinucleares, parecidos a los del capítulo 2 pero en los que el átomo central de cobre se ha sustituido por otro átomo metálico. Se obtienen complejos trímeros heterometálicos lineales (CuMCu) en los que encontraremos una unidad trímera catiónica, que presentan una fórmula general $[\{\text{Cu}(\text{S})(\mu\text{-L})\}_2\text{M}(\text{H}_2\text{O})_{2n}]\text{X}_k \cdot (\text{H}_2\text{O})_z$, donde M = Cr(III), S = H_2O , n = 1, z = 0, k = 3 y X = ClO_4^- para el compuesto **31**; M = Co(II), S = CH_3OH , n = 1, z = 0, k = 2, y X = ClO_4^- para el compuesto **32** y M = Ni(II), S = H_2O y NO_3^- , n = 1, z = 1, k = 1 y X = NO_3^- para el compuesto **33**. El complejo **36** contiene un ión metálico 4f como metal central donde M = Dy(III), S = NO_3^- , n = 0, z = 2, k = 1, y X = NO_3^- . En los compuestos **34** y **35**,

isoestructurales entre sí, encontramos una variación importante ya que junto a la unidad catiónica Cu_2M encontramos otra unidad dímica. En estos compuestos **34** y **35**: $S = 0$, $n = 0$, $z = 2$, $k = 2$ y $X = \text{NO}_3^-$ y $M = \text{Mn(II)}$ para **34** o $M = \text{Zn(II)}$ para **35**. En esta unidad dímica CuM el M tiene un factor de ocupación del 50 %.

En el interior de la unidad trímica Cu_2M dos fragmentos $[\text{Cu(L)}]$ están conectados a través de los grupos fenoxo del ligando que actúan como puentes al ion metálico central. En los compuestos **31**, **32**, **33** y **36** los átomos exteriores de Cu muestran una estructura de pirámide de base cuadrada mientras que en **34** y **35** es plano cuadrada. El ion metálico central (M) presenta una geometría octaédrica, tetragonalmente alargada, en los compuestos **31**, **32** y **33**, una geometría más cercana a antiprisma cuadrado en los compuestos **34**, **35** y una geometría más próxima a prisma trigonal esférico triapicado para **36**.

En estos compuestos **31-36** el ligando utiliza los 6 átomos dadores (dos nitrógenos y cuatro oxígenos) para coordinarse a ambos metales, los dos oxígenos de los grupos fenólicos desprotonados actúan de puente mientras que los otros cuatro átomos dadores se coordinan en forma monodentada. En la unidad trinuclear de los compuestos **31-33**, los dos ligandos no son coplanares, se encuentran girados de tal modo que los anillos de los grupos fenilo de un ligando están orientados sobre el plano ecuatorial MO_4 del ion metálico central mientras los del otro ligando están orientados bajo ese plano. En los compuestos **34-36** los ligandos se encuentran colocados perpendicularmente entre sí, de tal manera que los cuatro átomos de oxígeno de cada ligando se encuentran prácticamente en el mismo plano.

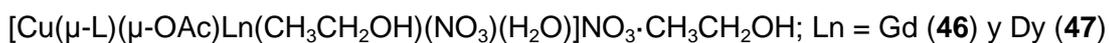
Las propiedades magnéticas de estos compuestos muestran que en **31** y **36** la interacción de canje magnético entre los iones Cu(II) y el ión central Cr(III) y Dy(III) , respectivamente, es de tipo ferromagnético, mientras que en los compuestos **32-34** la interacción Cu-M ($M^{\text{II}} = \text{Ni, Co, Mn}$) es de tipo antiferromagnético. La naturaleza de estas interacciones ha sido confirmada mediante cálculos DFT para los compuestos **31** y **33**.

Del ajuste de los datos de susceptibilidad y magnetización con el programa PHI se obtuvieron los siguientes parámetros: para **31**, $J = +49,8 \text{ cm}^{-1}$ y $g = 2,0$ y por cálculos DFT $J = +60,2 \text{ cm}^{-1}$ y $J_1 = +2,2 \text{ cm}^{-1}$ (indica la interacción entre los cobres de los extremos). Para **32**, $J = -17,4 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda = -154 \text{ cm}^{-1}$ y $\sigma = 1,25$. Para **33**, $J = -41,5 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,15$ y $\rho = 0,037$ (ρ indica el porcentaje de impureza). Los cálculos teóricos indican $J = -86,4 \text{ cm}^{-1}$ y $-125,9 \text{ cm}^{-1}$, según cuál sea el átomo de cobre (la diferencia puede

justificarse por la diferencia entre los ángulos bisagra de los dos fragmentos $\text{Cu}(\text{O})_2\text{Ni}$ y $J_1 = -8,7 \text{ cm}^{-1}$. Los cálculos teóricos confirman la interacción antiferromagnética fuerte entre los iones $\text{Cu}(\text{II})$ y $\text{Ni}(\text{II})$

Para **34**, $J = -30,0 \text{ cm}^{-1}$, $J_1 = -38,2 \text{ cm}^{-1}$ y $g = 2,15$, donde J describe la interacción intramolecular CuMn en las dos unidades trinucleares, y J_1 describe la interacción CuMn dentro de la unidad dinuclear.

En el capítulo 4 se caracterizan y estudian 9 compuestos formados por dímeros heteronucleares de $\text{Cu}(\text{II})$ y $\text{Ln}(\text{III})$ en los que el ión $\text{Ln}(\text{III})$ puede ser La, Er, Ho, Nd, Eu, Dy o Gd. Dependiendo de su estructura, estos nueve compuestos se pueden clasificar en cuatro grupos: cadenas catiónicas (**41**), cadenas neutras (**42-45**) y dos tipos de dímeros en función de los coligandos aniónicos (**46-47** y **48-49**). Estos compuestos son:



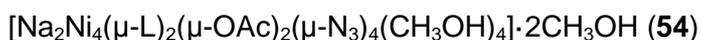
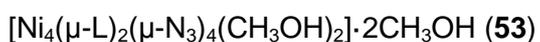
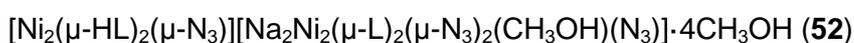
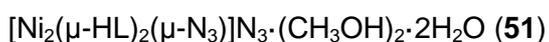
Todos los compuestos de este capítulo presentan un doble puente μ -fenoxo entre los átomos metálicos. Los iones $\text{Cu}(\text{II})$ presentan coordinación 5 con geometría de pirámide de base cuadrada, mientras que los iones $\text{Ln}(\text{III})$ poseen diferentes números de coordinación en función del compuesto: coordinación 11 para **41**, 10 para **42-45** y 9 para **46-49**. En el caso de los compuestos **46** y **47**, además del doble puente fenoxo encontramos un puente *syn-syn* acetato con lo que se forma un triple puente mixto, tipo doble μ -fenoxo/ μ_1 -*syn-syn* acetato. En todos ellos el ligando se coordina al átomo de cobre mediante los dos átomos de nitrógeno y los dos átomos de oxígeno desprotonados de los grupos fenoxo, y al lantánido correspondiente a través de los dos átomos de oxígeno citados y también mediante los dos átomos de oxígeno de los grupos metoxo, es decir el cobre se sitúa en el sitio interno de coordinación y el Ln en el externo.

En estos compuestos **41** a **49** las medidas de susceptibilidad magnética en fase y fuera de fase, realizadas en presencia de un pequeño campo externo *dc* de 1000 Oe con objeto de suprimir el efecto túnel indican que estos complejos, desafortunadamente, no muestran relajación lenta de la magnetización y, por lo tanto comportamiento de SMS. En los compuestos **46** y **47** las medidas de susceptibilidad

magnética molar en función de la temperatura indican una interacción de carácter ferromagnético débil, interacción que se ha confirmado teóricamente mediante cálculos DFT en el caso de 47.

En el capítulo 5 se describen la síntesis, estructura cristalina, propiedades magnéticas y cálculos DFT de seis nuevos compuestos polinucleares de Ni(II) obtenidos con el ligando H₂L. En estos compuestos hemos encontrado estructuras poco comunes con puentes mixtos entre los diferentes iones Ni(II) inusuales o desconocidos hasta ahora.

La fórmula abreviada de estos compuestos es la que se indica a continuación:



Se ha observado que los coligandos aniónicos (azida, cloruro, acetato y acetilacetato) y las condiciones de reacción desempeñan un papel crucial en la determinación de la estructura final de estos compuestos y, por lo tanto, de sus propiedades magnéticas. El compuesto **51** contiene una unidad catiónica Ni₂ con inusuales puentes mixtos triples di-μ-fenoxo/μ_{1,1}-azida, mientras que el compuesto **52** está formado a partir de la misma unidad catiónica Ni₂ presente en el compuesto **51**, cocrystalizada con una unidad neutra Na₂Ni₂, en las que puentes dobles μ_{1,1,1}-azida conectan los iones Ni(II). La carga de este compuesto se neutraliza con un contraanion azida. Los compuestos **53** y **54** son complejos tetranucleares Ni₄ con estructuras tipo dicubano defectuoso (*defective dicubane*) y lineal, respectivamente. El complejo **53** tiene dos tipos distintos de puentes mixtos, μ-fenoxo/μ_{1,1,1}-azido y μ_{1,1}-azido/μ_{1,1,1}-azido y un doble puente di-μ_{1,1,1}-azido, que conecta las caras que comparten los iones Ni(II). En el complejo **54**, los átomos centrales y terminales de Ni(II) se unen por puentes mixtos triples μ-fenoxo/μ_{1,1}-azida/syn-syn acetato, que son muy poco frecuentes, mientras que los dos iones centrales Ni(II) se conectan por un doble puente plano μ_{1,1,1}-azido. El complejo **55** tiene una estructura tipo dicubano defectuoso con puentes mixtos dobles μ-fenoxo /μ_{1,1}-cloro y puentes di-μ_{1,1,1}-cloro. Por último el complejo **56** tiene una estructura trinuclear no lineal con puentes individuales μ-fenoxo muy poco comunes.

El análisis de las propiedades magnéticas revela que en los complejos **51-54** todas las especies magnéticas transmiten interacciones ferromagnéticas que conducen a estados fundamentales, $S = 2$ para los compuestos **51** y **52** y $S = 4$ en el caso de los compuestos **53** y **54**. En el complejo **55**, los puentes dobles mixtos μ -fenoxo/ μ_3 -cloro y los puentes di- μ_3 -cloro provocan interacciones antiferro- y ferromagnéticas, respectivamente, dando lugar a un estado fundamental $S = 0$. El complejo **56** muestra interacción antiferromagnética entre los iones Ni(II) la cual se produce a través de los grupos puente individuales μ -fenoxo individuales, y que conduce a un estado fundamental $S = 1$.

Para finalizar, en el capítulo 6 se estudian la estructura y las propiedades magnéticas de un complejo dinuclear de Ni(II)-Dy(III) que posee propiedades de molécula imán, cuya fórmula molecular es $[\text{NiDy}(\mu\text{-L})(\text{NO}_3)_3 \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ y al que, en el trabajo, denominamos compuesto **61**.

Las medidas de susceptibilidad magnética en fase y fuera de fase, realizadas en presencia de un pequeño campo externo *dc* de 1000 Oe con objeto de suprimir el efecto túnel, indican que el complejo **61** muestra relajación lenta de la magnetización por debajo de 6 K, con máximos en la señal fuera de fase (χ''_M) en el rango 2,25 K (150 Hz) – 3,5 K (1488 Hz).

A partir de las temperaturas y frecuencias en las que se obtiene el valor máximo de la susceptibilidad fuera de fase en el complejo **61** y utilizando la ecuación de Arrhenius, se estima que la barrera de activación térmica de este compuesto es de 14,47 K y que la velocidad de cambio de la magnetización si no hubiese barrera de activación (τ_0) es de $1,32 \cdot 10^{-6}$ s.

Como reseña final indicar que en total se describen las estructuras y propiedades magnéticas de 32 nuevos compuestos.

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

I.- QUÍMICA DE LA COORDINACIÓN Y MAGNETISMO MOLECULAR

Dentro del área denominada Química de la Coordinación, la ingeniería cristalina o construcción planificada de arquitecturas supramoleculares, ha jugado un papel fundamental en su desarrollo, debido no sólo a las sorprendentes e intrigantes estructuras de los nuevos materiales obtenidos, sino, y sobre todo, a las interesantes propiedades físicas que pueden presentar esos materiales. Sabiendo que las propiedades de un material dependen fundamentalmente de su estructura, el control de la misma nos permitirá manipular y modular las propiedades de ese material. Así, dentro de las diferentes líneas de investigación en el área de la Química de Coordinación se han ido diseñando nuevos materiales moleculares funcionales con un amplio espectro de interesantes y útiles propiedades (magnéticas, electrónicas, ópticas, microporosidad, incluyendo cambio iónico y catálisis heterogénea, etc), o asociación de propiedades que tratan de responder a las necesidades tecnológicas actuales.¹

El estudio de las propiedades de los materiales moleculares ha conducido al nacimiento y desarrollo de nuevas disciplinas. Entre ellas, hay que destacar al Magnetismo Molecular, que se ocupa del estudio de las propiedades magnéticas de compuestos formados por entidades moleculares. Para que un material molecular presente propiedades magnéticas, es necesaria la presencia de electrones desapareados y más concretamente de los momentos magnéticos asociados a los espines de dichos electrones. Ahora bien, los momentos magnéticos pueden provenir de iones metales de transición (electrones desapareados en orbitales d), iones de tierras raras (electrones desapareados en orbitales f) y radicales libres (electrones desapareados en orbitales p). En principio, se puede encontrar cualquier combinación de estos portadores en un material magnético molecular. No obstante, los iones metálicos de transición y de las tierras raras necesitan ligandos, bien sean magnéticos o no, que los estabilicen, formando compuestos de Coordinación, mientras que los radicales libres pueden formar materiales magnéticos por ellos mismos.

La estrecha relación entre la Química de Coordinación y el Magnetismo Molecular se remonta hasta hace más de 70 años, cuando el estudio de las propiedades magnéticas se utilizaba, fundamentalmente, como diagnóstico estructural a partir del número de electrones que presentaba un determinado compuesto de Coordinación.

Así, por ejemplo, se podía saber si un complejo de Ni(II) con cuatro ligandos iguales era plano-cuadrado (sin electrones desapareados y, por tanto, diamagnético) o tetraédrico (dos electrones desapareados y paramagnético). Asimismo, se utilizó para saber si un compuesto de coordinación con seis átomos dadores en las posiciones de un octaedro era de alto espín ($\Delta \ll P$, cuatro electrones desapareados, paramagnético,) o de bajo spin ($\Delta \gg P$, sin electrones desapareados, diamagnético).

Posteriormente, el interés se fue desplazando hacia el estudio de las propiedades magnéticas en sí mismas al observar, en ciertos compuestos de Coordinación con varios centros metálicos unidos por ligandos puente, fenómenos tales como acoplamiento antiferromagnético, AF, que tiende a colocar los espines de iones vecinos de forma antiparalela o ferromagnético, F, que tiende a colocar los spines de iones vecinos paralelos). El caso más paradigmático fue el $[\text{Cu}_2(\text{Ac})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, con acoplamiento antiferromagnético entre los iones Cu(II) a través de los ligandos puente acetato.² A partir de este momento, la Química de Coordinación, QC, protagoniza un papel muy destacado en el Magnetismo Molecular, pues su versatilidad, sustentada en la Química Orgánica en lo que respecta al diseño de ligandos, permitió la preparación de forma deliberada de compuestos polinucleares en los que los iones metálicos, unidos por un ligando puente apropiado, presentaban disposiciones relativas y geometrías deseadas; los que se conocen como sistemas modelo. La información derivada del estudio de las propiedades magnéticas de estos sistemas, permitió el establecimiento de correlaciones entre las propiedades magnéticas y la estructura (correlaciones magnetoestructurales)³ y el desarrollo de modelos teóricos para explicar el mecanismo del acoplamiento o interacción magnética. Para demostrar la validez de dichos modelos y así avanzar en el conocimiento de la interacción magnética en compuestos de coordinación, se han ido necesitando nuevos modelos que la QC se ha encargado de proporcionar. Hoy día, el magnetismo molecular basado en compuestos de coordinación, exige sistemas cada vez más complejos, que presenten propiedades magnéticas inusuales y de interés con vistas a sus posibles aplicaciones tecnológicas, Entre estos sistemas se pueden destacar: (i) los imanes moleculares, compuestos extendidos que presentan una magnetización espontánea por debajo de una temperatura crítica, (ii) las imanes monomoleculares (SMM) y las cadenas imán (SCM), que exhiben relajación lenta de la magnetización a baja temperatura y (iii) materiales magnéticos funcionales, que presentan asociación de propiedades magnéticas y otras propiedades físicas. Estos materiales magnéticos moleculares son de gran interés debido a las excepcionales y potenciales aplicaciones que pueden presentar en campos tan diversos como almacenamiento de información, computación

cuántica, imágenes por resonancia magnética nuclear, electrónica y espintrónica molecular, refrigeración magnética, etc.^{1x,4-12}

El perfecto maridaje entre QC y Magnetismo Molecular, uno proporcionando sistemas, y el otro proponiendo sistemas, ha contribuido al extraordinario desarrollo de estas dos áreas de la Ciencia.

Una de las características más importantes del magnetismo Molecular basado en compuestos de Coordinación es su naturaleza interdisciplinar, ya que, en su desarrollo, se ha ido entrecruzando con diversos campos científicos entre los que cabe destacar la química orgánica y de coordinación, química y física cuántica y física (modelos y estructuras), física y química teóricas, ciencias de los materiales, ciencia de la vida, nanociencia, etc.



Figura I.1.- Algunos campos de aplicación del magnetismo molecular.

De lo expuesto anteriormente podemos deducir que el magnetismo molecular basado en compuestos de coordinación dirige, hoy en día, su atención hacia materiales cada vez más complejos con propiedades magnéticas sofisticadas, que tienen interés por sus posibles aplicaciones tecnológicas (imanes moleculares extendidos, imanes monomoleculares, cadenas imán). Ahora bien, para preparar de forma controlada compuestos de coordinación con propiedades magnéticas predeterminadas, como los indicados anteriormente, es necesario conocer previamente la estructura electrónica de los iones metálicos (d ó f) portadores de los electrones desapareados que van a interactuar, así como poder predecir de forma cualitativa la magnitud y signo de la interacción magnética entre los iones metálicos a través del ligando puente. Por ello, se han dedicado tantos esfuerzos de investigación al análisis de los factores estructurales que gobiernan la interacción de canje magnético en sistemas homo- y polinucleares con el establecimiento de las correspondientes correlaciones magneto-estructurales. Aunque este área ha perdido empuje a medida que se ha ido avanzando en el conocimiento de la misma, todavía atrae interés, pues existen sistemas polinucleares con tipos de puentes poco usuales o desconocidos entre los iones metálicos, para los cuales la información relativa a la relación entre los factores estructurales en el ligando puente y la interacción de canje magnético entre los iones metálicos es escasa o inexistente.

II.- CORRELACIONES MAGNETO-ESTRUCTURALES

Para entender los fenómenos magnéticos y, sobre todo, para poder preparar materiales con nuevas y/o mejores propiedades, se debe conocer la relación existente entre ciertos parámetros estructurales y las citadas propiedades magnéticas. El estudio teórico y experimental de sistemas modelo ha permitido obtener la información necesaria para establecer correlaciones entre las propiedades magnéticas y la estructura (correlaciones magnetoestructurales) y el desarrollo de modelos teóricos para explicar el mecanismo del acoplamiento o interacción magnética.

Aunque se han establecido numerosas correlaciones magneto-estructurales, tanto a nivel teórico como experimental, para diversos tipos de compuestos de coordinación,¹³ en esta introducción solo se van a recoger algunas de las correspondientes a complejos dinucleares, pues, por una parte, son los más estudiados debido a su simplicidad y, por otra, debido a su gran homogeneidad desde el punto de vista estructural, para ellos es más fácil establecer dichas correlaciones. Además, y más importante, estas correlaciones magneto-estructurales para compuestos dinucleares

se pueden utilizar para predecir, al menos de forma semicuantitativa, la interacción entre pares de iones metálicos en compuestos polinucleares. En concreto, describiremos las correlaciones magneto-estructurales en compuestos con grupos puente de los siguientes tipos: alcoxo e hidroxio puente, cloro, azida y carboxilato.

II.1.- Compuestos homodinucleares con puentes hidroxio, alcoxo o fenoxo.

Uno de los primeros estudios, en el que se concluyó que ciertos factores estructurales influían en el comportamiento magnético fue desarrollado por Lewis y colaboradores en 1972.¹⁴ De estos estudios, basados en compuestos dinucleares de cobre (II) con puentes hidroxio entre los centros metálicos, se concluyó que el ángulo entre los dos centros metálicos a través del oxígeno puente (Cu-O-Cu), denominado ángulo θ (Figura I.2), desempeñaba un papel muy importante en el comportamiento magnético de los compuestos estudiados, de tal forma que la constante de acoplamiento disminuía a medida que aumentaba el ángulo Cu-O-Cu, de modo que el paso de una interacción ferromagnética (estado fundamental triplete $S = 1$) a antiferromagnética (estado fundamental singlete $S = 0$) ocurría para ángulos mayores de alrededor de 98° .

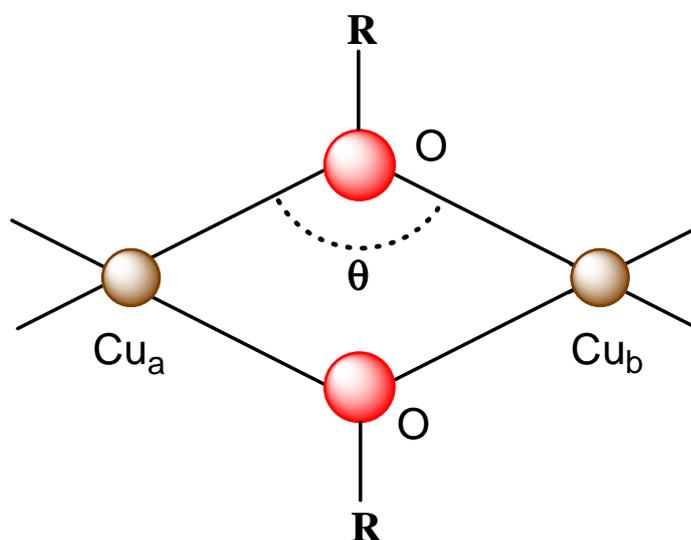


Figura I.2.- Ángulo θ .

Posteriormente, y para una serie de compuestos dinucleares de Cu(II) con puentes hidroxio y entornos Cu_2O_2 planos en los que la constante de acoplamiento magnético variaba entre los valores $+172$ a -509 cm^{-1} y el ángulo θ entre $95,6$ y $104,1^\circ$, Crawford, Richardson y Hodgson¹⁵ demostraron que a medida que disminuye el valor de θ disminuye el valor de la constante de acoplamiento (en valor absoluto) hasta llegar a

97,5°, valor en el cual se produce el cambio de interacción antiferromagnética a interacción ferromagnética, es decir por encima de 97,5° sería antiferromagnética y por debajo ferromagnética. Este hecho se atribuyó a una ortogonalidad accidental de los orbitales que contienen los electrones desapareados.¹⁶ A partir de las correlaciones realizadas dedujeron una ecuación que correlaciona linealmente el ángulo θ y la constante de acoplamiento J , (Ecuación I.1).

$$J = (-74,53 \cdot \theta + 7270) \text{ cm}^{-1} \quad \text{Ecuación I.1}$$

Esta ecuación indica que un cambio de un grado en el ángulo puente se corresponde con una variación del orden de 74 cm^{-1} en el valor de la constante de acoplamiento.

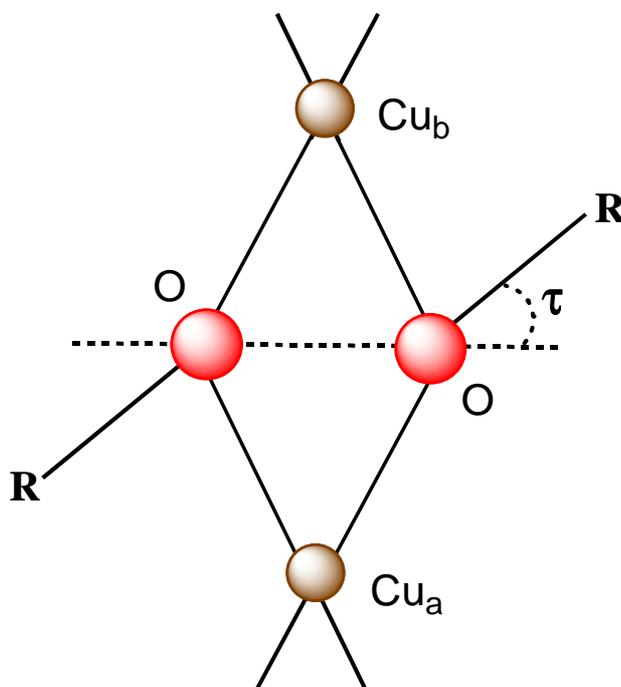


Figura I.3.- Desplazamiento fuera del plano Cu₂O₂ de los grupos unidos al átomo de oxígeno puente (τ).

En 1977 Eliseo Ruiz¹⁷ y colaboradores, mediante cálculos teóricos de tipo DFT sobre un compuesto dinuclear modelo, Cu(en)(μ -OH)₂(Cu(en)), mostraron que los valores de la constante de acoplamiento (J) calculados seguían una correlación lineal con el ángulo (θ) similar a la experimental, pero con un ángulo crítico para el paso de interacciones AF a F a 92°. Además, esa correlación teórica se alejaba bastante de los valores experimentales. Un análisis más detallado de los datos estructurales experimentales demostró que un segundo parámetro, el ángulo τ (desplazamiento

fuera del plano del átomo de hidrógeno del grupo hidroxilo, Figura I.3) también afectaba en el valor de J . Los cálculos teóricos mostraron que ambos parámetros estaban correlacionados, de modo que para valores mayores de τ se favorecen valores de θ más pequeños.

Los cálculos teóricos mostraron que existe una relación lineal, que concuerda bastante bien con la experimental, cuando J se correlaciona con θ para cada par (θ, τ) . Esta correlación predice una interacción ferromagnética para valores grandes de τ y, por tanto, pequeños de θ . Hay que señalar que para los compuestos análogos con puentes alcoxilo se observó la misma tendencia, pero en este caso todos los compuestos son antiferromagnéticos para el intervalo de valores experimentales de (θ, τ) . Un aspecto a destacar es que para esta familia de compuestos con grupos hidroxilo y alcoxilo puente la constante de acoplamiento también depende de la naturaleza de los ligandos terminales. Los cálculos teóricos demostraron que la fortaleza de la interacción antiferromagnética sigue la misma tendencia que la basicidad de los ligandos, o sea J_{AF} sigue el orden en $>NH_3 > bipy$.

Los trabajos de Hatfield y Hodgson^{14,15} se realizaron fundamentalmente sobre compuestos en los que el fragmento puente $Cu(O)_2Cu$ era plano. Posteriormente, mediante cálculos DFT realizados sobre compuestos dinucleares de $Cu(II)$ con grupos hidroxilo puente mostraron que a medida que aumenta el ángulo bisagra alrededor del eje $O \cdots O$ (ángulo de torsión $Cu-O-Cu-O$), denominado ángulo γ , (Figura I.4) la interacción antiferromagnética disminuye (o aumenta la ferromagnética dependiendo del ángulo θ).¹⁷

Para compuesto dinucleares de $Cu(II)$ con grupos fenoxo puente se ha observado una dependencia de la constante de acoplamiento J con los parámetros θ , τ y γ similar a la de los compuestos con grupos alcoxilo e hidroxilo puente.¹⁸ Además, para los compuestos con grupos puente fenoxo se ha mostrado, mediante cálculos DFT, que otros factores, aunque con menor peso, también afectan al valor de la constante de acoplamiento J . Así, la rotación de los anillos de fenilo hacia una orientación perpendicular al plano Cu_2O_2 , así como la configuración *syn* de los grupos fenilo aumenta la interacción antiferromagnética. Finalmente, si el anillo fenilo del grupo fenoxo puente es prácticamente coplanar con el plano Cu_2O_2 el tipo de sustituyente en posición *para* del anillo no afecta a J , mientras que si el anillo del fenilo se aleja de dicho plano los grupos donantes de electrones favorecen la interacción ferromagnética.¹⁹

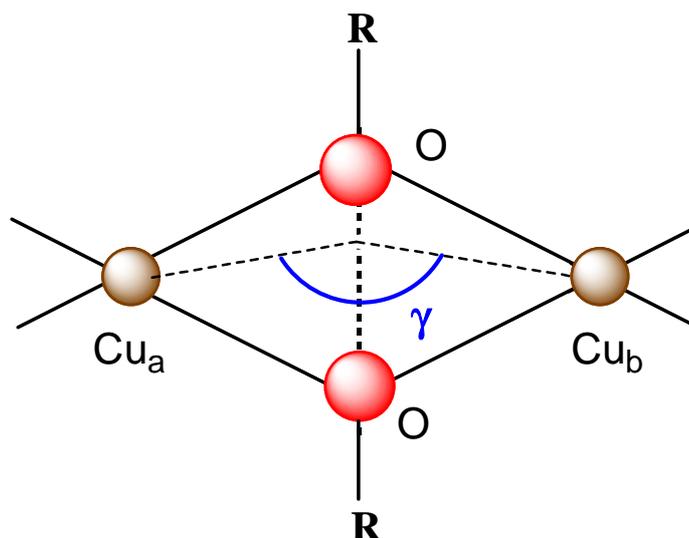


Figura I.4.- Ángulo bisagra en el entorno Cu_2O_2 (ángulo γ).

Hay que indicar que tanto los resultados experimentales como cálculos teóricos para compuestos de Cu(II) con grupos hidroxilo, alcoxo y fenoxo puente, y con mayor nuclearidad (trinucleares, tetranucleares) demostraron que, de acuerdo con lo indicado anteriormente, la dependencia de la magnitud del acoplamiento magnético con los parámetros estructurales del puente (fundamentalmente θ , τ y γ) sigue la misma tendencia que lo establecido en las correlaciones magneto-estructurales para compuestos dinucleares.^{20,21}

Hay que señalar que para otros iones metálicos de transición paramagnéticos las correlaciones magneto-estructurales son muy escasas o inexistentes. Para el caso de los complejos dinucleares de Ni(II), diversos estudios experimentales y teóricos de tipo DFT²² han mostrado claramente que el ángulo Ni-O-Ni (θ) es el factor estructural que afecta de una forma más determinante a la magnitud y el signo del acoplamiento magnético en complejos con fragmentos puente $\text{Ni}(\text{O})_2\text{Ni}$ planos y grupos puente alcoxo, hidroxilo y fenoxo. Los datos magneto-estructurales experimentales indican que cuando el ángulo θ es cercano a 90° se espera una interacción ferromagnética, mientras que a partir de 90° , a medida que θ aumenta, la interacción ferromagnética disminuye y llega a ser antiferromagnética para valores de θ en torno a $96 - 98^\circ$ (la interacción antiferromagnética aumenta a medida que lo hace el ángulo θ). Nanda y col.^{22b} obtuvieron una correlación experimental entre J y θ con un número muy limitado de complejos dinucleares planos, en la que el ángulo crítico para el paso de una interacción ferromagnética a antiferromagnética se encontraba a $97,4^\circ$. Sin embargo, recientemente se ha obtenido una nueva correlación experimental para un número

elevado de complejos dinucleares planos con grupos difenoxo puente. Esta correlación ($J \text{ (cm}^{-1}\text{)} = -12,4 \cdot \theta + 1206$), que ha confirmado el valor de $97,4^\circ$ para el punto crítico.^{22g} Hay que señalar que cálculos DFT sobre el compuesto modelo plano $[(\text{NH}_3)_5\text{Ni}(\mu\text{-OH})_2\text{Ni}(\text{NH}_3)_5]$ han revelado que J presenta una dependencia con los parámetros θ , τ y γ , similar a los complejos de Cu(II).^{22f} Así, para $\tau < 30^\circ$, e independientemente del valor de θ , la interacción es siempre de naturaleza antiferromagnética y ésta aumenta a medida que el ángulo θ aumenta de 90° . Sin embargo, si $\tau > 30^\circ$, la interacción antiferromagnética disminuye y llega a ser ferromagnética. El cambio de AF a F se produce a $96,5^\circ$ para ángulos τ en el intervalo $30 - 60^\circ$. Los cálculos predicen que la mayor interacción ferromagnética se obtiene para $\theta = 90^\circ$ y $\tau = 60^\circ$. Por otra parte, se ha calculado la variación de J con γ mostrando que la interacción AF disminuye a medida que la estructura se pliega.

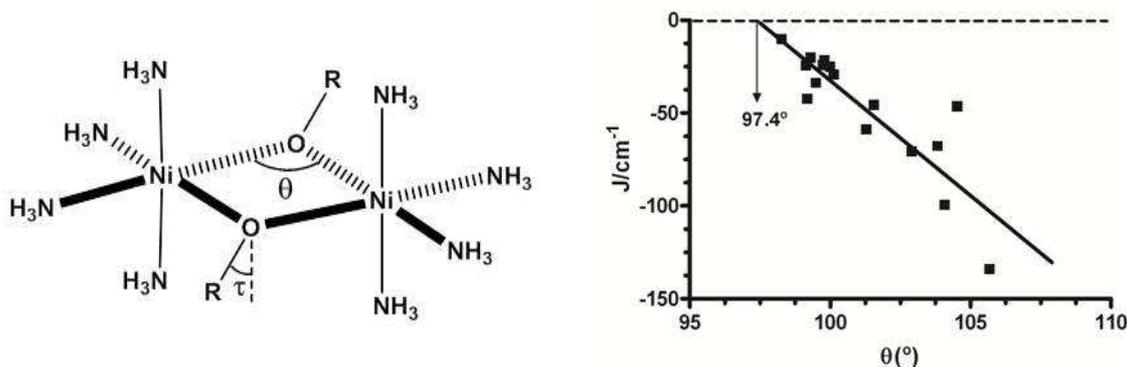


Figura I.5.- Modelo para los cálculos DFT (izda) y correlación experimental entre J y θ para complejos dinucleares planos $\text{Ni}(\text{O})_2\text{Ni}$.

II.2.- Compuestos homodinucleares con puentes carboxilato

Los compuestos dinucleares de Cu(II) con grupos carboxilato puente son muy numerosos y, además, de muchos de ellos se dispone de su estructura y propiedades magnéticas. Ello ha facilitado el estudio de la influencia de diferentes parámetros estructurales sobre la interacción de canje magnético. Aunque en la mayoría de estos complejos dinucleares el ligando puente carboxilato adopta una conformación *syn-syn*, se han observado también otras configuraciones (ver Figura I.6).

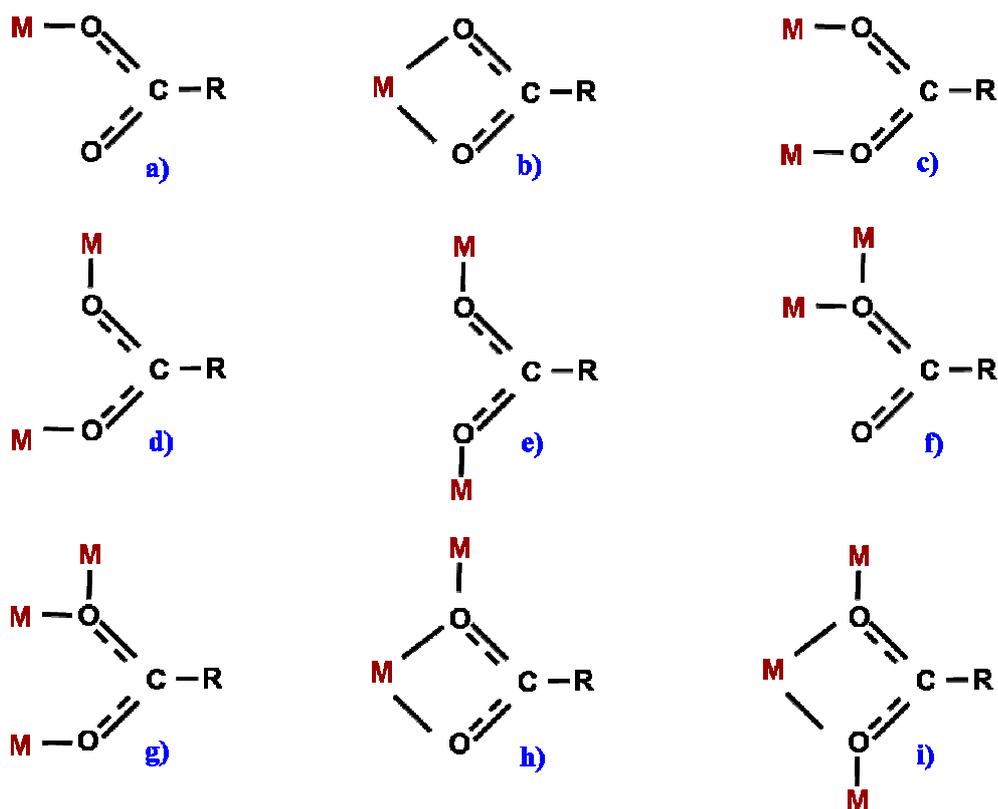


Figura 1.6.- Distintos modos de coordinación del ligando carboxilato.

Entre ellas, las más comunes y de las que se dispone de más datos magneto-estructurales, son la *syn-anti* y la *anti-anti*. Debido a que el solapamiento entre los orbitales magnéticos a través del ligando carboxilato puente es muy importante en los casos de las configuraciones *syn-syn* y *anti-anti*, todos los complejos que poseen este tipo de puentes presentan una interacción antiferromagnética muy significativa.^{23,24} Esto se debe a que la constante de acoplamiento J tiene dos contribuciones, una antiferromagnética J_{AF} y otra ferromagnética, J_F .

$$J = J_{AF} + J_F; \quad J_{AF} \propto S^2 \quad \text{Ecuación 1.2}$$

Si el solapamiento (S) es grande, J_{AF} será también grande y siempre mayor que J_F , por lo que se observará una interacción antiferromagnética.²⁵ (Figura 1.7) En el caso de la configuración *syn-anti*, la contribución de los orbitales p a los orbitales magnéticos es pequeña, ya que están mal orientados para favorecer un buen solapamiento, de modo que la contribución J_{AF} disminuye en tal extensión que puede llegar incluso a ser más pequeña que la J_F . Por tanto, se observan interacciones débiles, ferromagnéticas o antiferromagnéticas, dependiendo del ángulo que los orbitales p , en el puente,

formen entre sí (Figura I.7).²⁶ Las constantes de acoplamiento calculadas mediante DFT realizados sobre sistemas modelo, de complejos dinucleares de Cu(II) con estos tipos de configuraciones, están completamente de acuerdo con los resultados experimentales.^{13,27} Además, dichos cálculos han demostrado que la sustitución en el carbono del carboxilato de un átomo de hidrógeno (formiato) por un metilo (acetato) disminuye la interacción antiferromagnética en complejos con puentes de tipo *syn-syn*. Para el caso de los compuestos con grupos carboxilato puente entre iones Ni(II) se sigue una tendencia similar a la de los complejos de Cu(II).

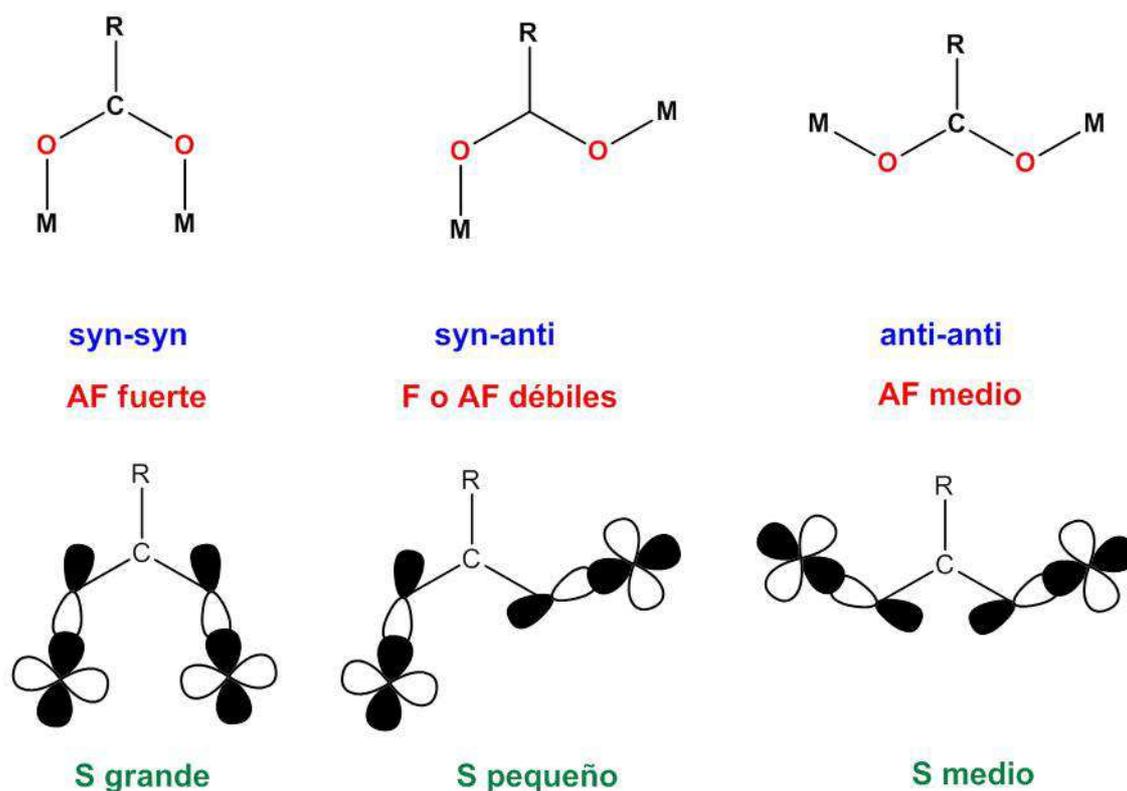


Figura I.7.- Algunas de las conformaciones del grupo carboxilato puente observadas en complejos dinucleares (arriba) y el solapamiento de los orbitales magnéticos en el caso de compuestos dinucleares de Cu(II) (debajo).

II.3.- Compuestos homodinucleares con puentes azida

El ión azida es un ligando muy versátil que puede unirse a los metales de diferentes modos (Figura I.8), permitiendo la obtención de complejos polinucleares con una gran variedad de comportamiento magnéticos. Entre los modos de coordinación azida puente, los más frecuentes son los end-on (μ -1,11) y end-to-end (μ -1,3).

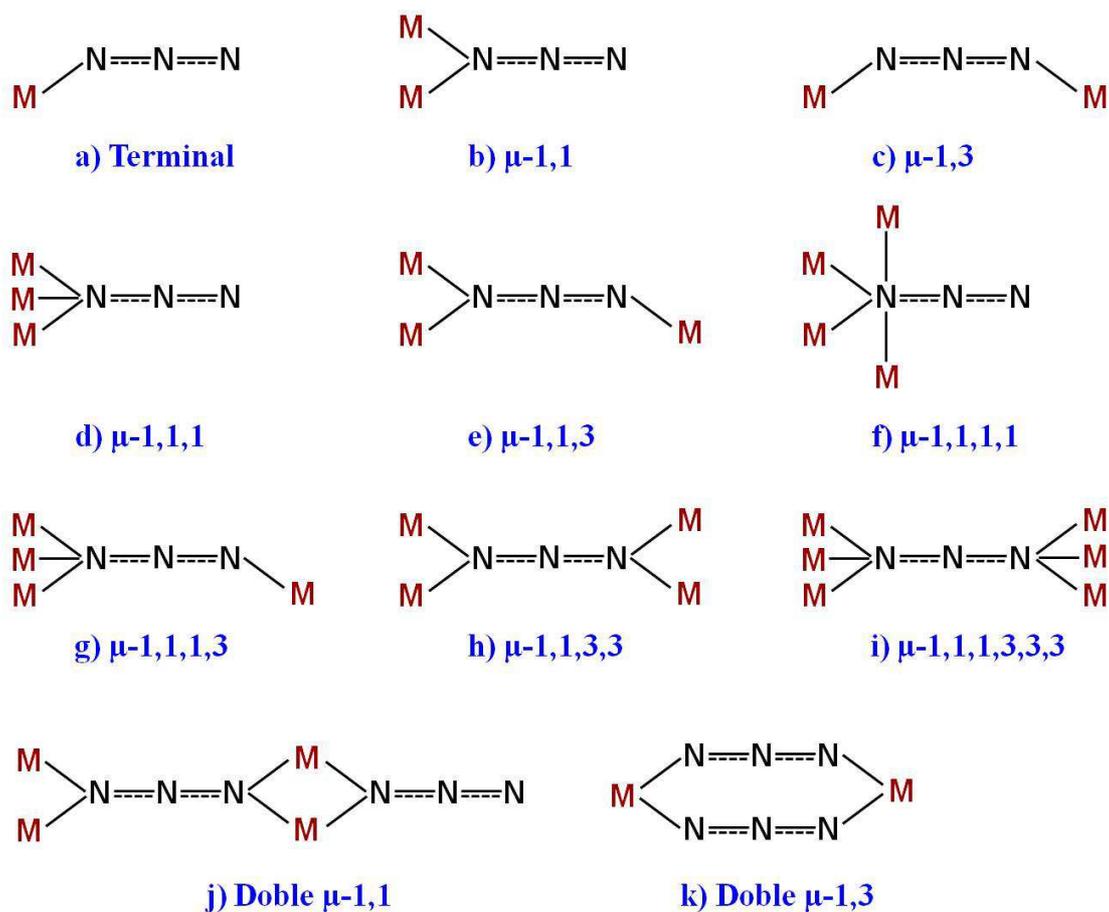


Figura 1.8.- Distintos modos de coordinación del ligando azida.

Cuando la azida se coordina en forma end-on, los compuestos dinucleares que se obtienen presentan generalmente interacción ferromagnética entre los iones metálicos, mientras que aquellos con grupos azida puente end-to-end presentan interacción antiferromagnética.²⁸

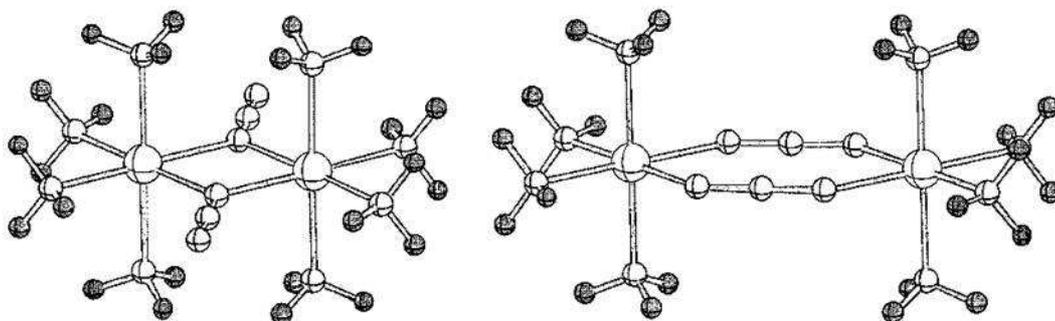


Figura 1.9.- Compuestos modelo $[\text{Cu}_2(\mu_{11}\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (izquierda) y $[\text{Ni}_2(\mu_{13}\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_8]^{2+}$ (derecha).

Se han realizado cálculos DFT sobre compuestos dinucleares modelo de Cu(II) y Ni(II), $[\text{Cu}_2(\mu_{13}\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (Figura I.9 izda) y $[\text{Ni}_2(\mu_{13}\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_8]^{2+}$ (Figura I.9 dcha.).²⁹

Para el compuesto de Cu(II) los cálculos indican que la geometría del ión cobre tiene una influencia muy importante sobre la magnitud y el signo de la interacción magnética, pudiendo observarse una variedad de comportamientos magnéticos. Así, de una interacción F para aSP (Figura I.10) a una interacción AF tan fuerte que conduce a diamagnetismo en eSP, lo cual concuerda con lo observado experimentalmente. Por otra parte, las estructuras aSP y aTBP presentan valores negativos pequeños, lo que también concuerda con el rango de valores de J calculado para estas geometrías. Hay que señalar que los cálculos indican que la interacción AF aumenta al pasar de aSP a aTBP, particularmente de una forma muy brusca al acercarse a la geometría ideal TBP. Finalmente, la distorsión de la forma silla del anillo $\text{Ni}(\text{N}_3)_2\text{Ni}$ al corrugarse afecta muy poco al valor de J comparado con la geometría del ión Cu(II).

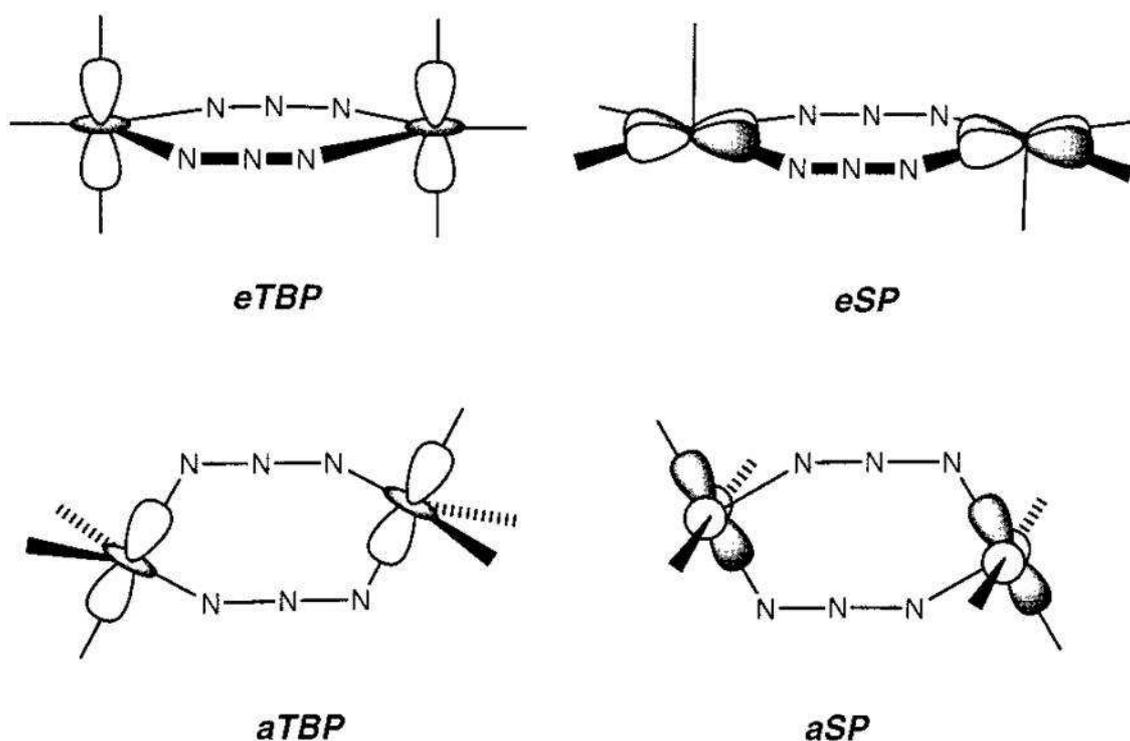


Figura I.10.- Estructuras idealizadas para el compuesto modelo $[\text{Cu}_2(\mu_{13}\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

En el caso de los compuestos de Ni(II), tanto los resultados experimentales como los cálculos teóricos indican que los dos principales factores estructurales que gobiernan las interacciones magnéticas en complejos de Ni(II) con ligandos puente

end-to-end (EE) son el ángulo Ni-N-N y el ángulo de torsión Ni-N...N-Ni (τ). Para ángulos Ni-N-N cercanos a 180° se espera una interacción antiferromagnética fuerte que decrece con el aumento del ángulo Ni-N-N hasta llegar a valores de $\approx 164^\circ$ para los que se obtiene una interacción ferromagnética. Cálculos DFT, recientemente realizados³⁰ para esta clase de compuestos han mostrado que para ángulos Ni-N-N menores de 135° existe una correlación entre J y el ángulo τ . Así, para valores de τ de $\approx 90^\circ$ la interacción es F, mientras que para valores de τ menores de 60° o mayores de 120° se espera una interacción antiferromagnética. El máximo valor de J se observa para valores de τ cercanos a 180° . Esta correlación magneto-estructural teórica se ha corroborado con los datos experimentales, tal como se observa en la Figura I.11.

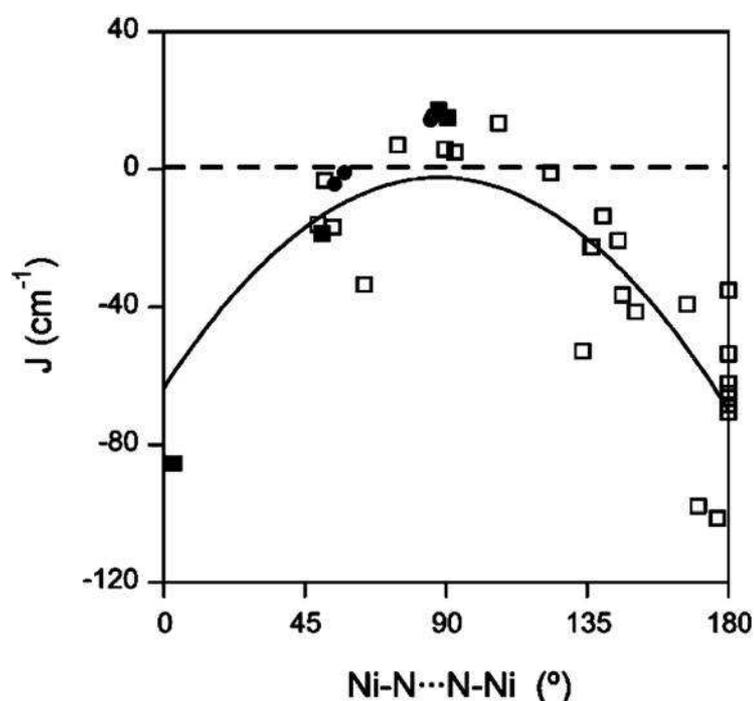


Figura I.11.- Dependencia de J con con el ángulo de torsión Ni-N...N-Ni para un ángulo Ni-N-N menor de 135° . Los valores experimentales se presentan por cuadrados vacíos mientras que los calculados se representan por cuadrados negros.

Para los complejos de cobre(II) con puentes azida de tipo end-on, los cálculos DFT sobre el complejo dinuclear modelo $[\text{Cu}_2(\mu_{11}\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (Figura I.9) indican que la constante de acoplamiento ferromagnética disminuye continuamente a medida que el ángulo Ni-N-Ni (θ) aumenta. Para ángulos mayores de 104° se espera una interacción antiferromagnética, tal como predijo Thompson a partir de una correlación magneto-estructural (Figura I.12). Para el complejo modelo de Ni(II), $[\text{Ni}_2(\mu_{13}\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_8]^{2+}$, se observa que la J calculada varía de diferente manera que el caso del compuesto

análogo de Cu(II). Estos cálculos predicen que J aumenta con el ángulo θ , obteniéndose un valor máximo de J para $\theta = 104^\circ$ (Figura I.13).

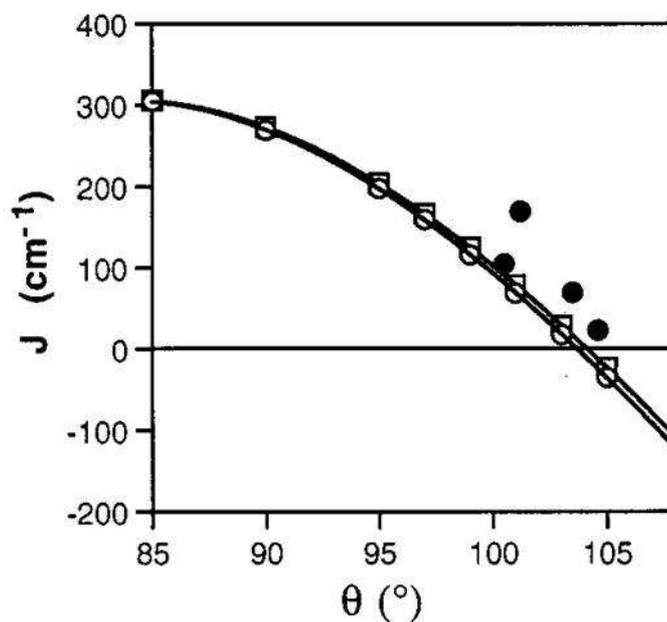


Figura I.12.- Dependencia de J con el ángulo de torsión Ni-N-Ni para el compuesto $[\text{Cu}_2(\mu_{11}\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. Los valores experimentales aparecen en negro.

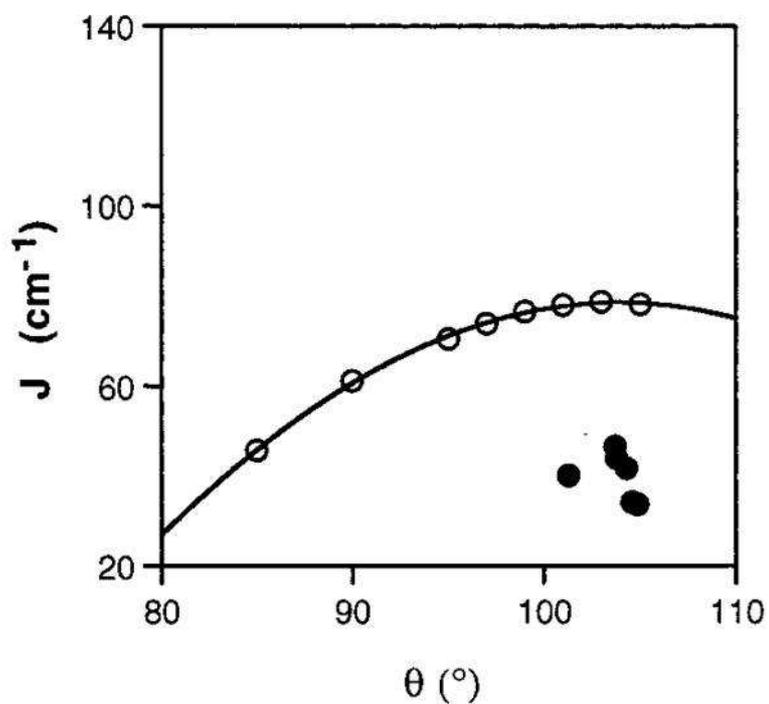


Figura I.13.- Dependencia de J con el ángulo de torsión Ni-N-Ni para el compuesto $[\text{Ni}_2(\mu_{11}\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_8]^{2+}$. Los valores experimentales aparecen en negro.

III.- MATERIALES MAGNÉTICOS MOLECULARES

Como indicamos anteriormente, hoy en día, el magnetismo molecular basado en compuestos de coordinación, además del estudio de nuevos sistemas con los que establecer correlaciones magneto-estructurales que puedan utilizarse en la predicción de la naturaleza y magnitud de las constantes de acoplamiento magnético entre iones metálicos, dedica sus esfuerzos, fundamentalmente, a la investigación de los siguientes materiales moleculares que presentan tanto interés básico como aplicado:

- a) *Imanes moleculares con ordenamiento de largo alcance*
- b) *Imanes monomoleculares (SMM, "single molecule magnet")*
- c) *Cadenas imán (SCM, "single chain magnet")*
- d) *Materiales magnéticos multifuncionales*

III.1.- Imanes moleculares con ordenamiento de largo alcance

Aunque un sistema magnético 2D puede presentar orden magnético de largo alcance si todos los momentos magnéticos siguen una misma dirección de anisotropía (anisotropía uniaxial, tipo Ising), es un fenómeno básicamente tridimensional.³¹ Ahora bien, como en la mayoría de los compuestos de coordinación polinucleares con un estado fundamental magnético (moléculas discretas, 1D y 2D) existen interacciones intermoleculares, es de esperar que presenten orden tridimensional magnético por debajo de una temperatura crítica T_c . A medida que las interacciones intermoleculares son mayores, también lo es T_c . Por ello, las T_c más altas, normalmente, se observan para sistemas que son genuinamente 3D. Si la interacción entre centros magnéticos vecinos es ferromagnética, todos los momentos magnéticos se orientan de forma paralela y el compuesto presenta magnetización espontánea por debajo de la temperatura crítica, T_c (temperatura de Curie) y, por tanto, comportamiento de imán. Puesto que sus unidades son de naturaleza molecular, se denominan *ferro-imites moleculares*.

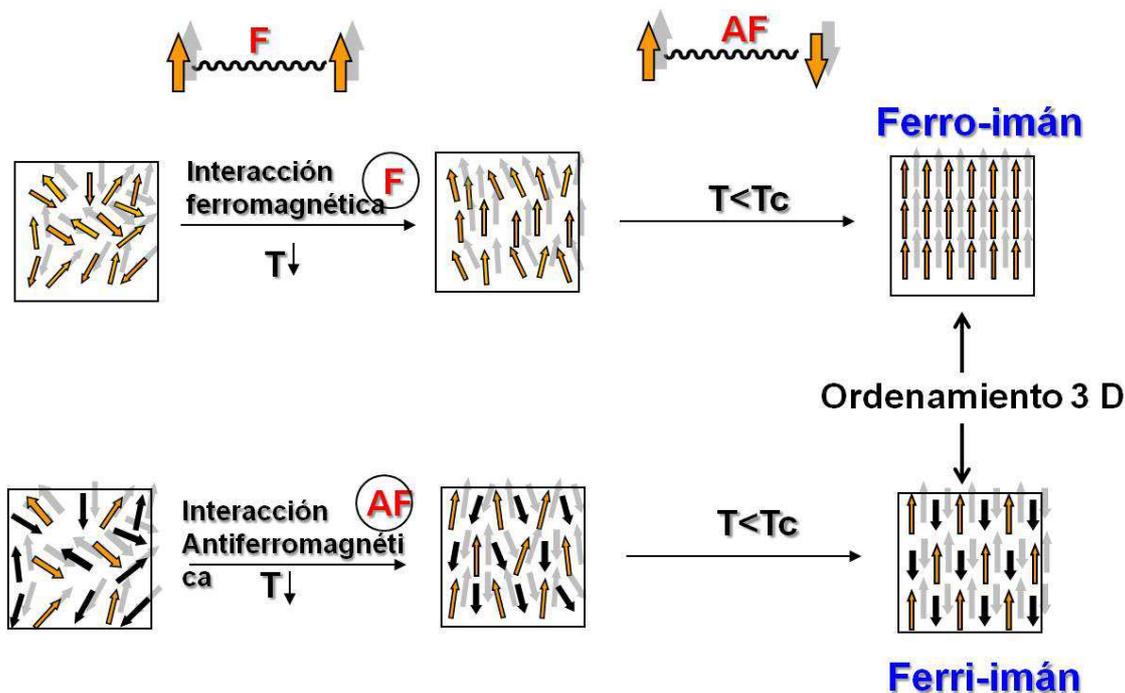


Figura I.14.- Ordenamientos tridimensionales que dan lugar a ferro- y ferri-imanés.

Si la interacción entre centros vecinos es antiferromagnética, los momentos magnéticos se colocan de forma antiparalela y, si los espines locales son equivalentes, se obtiene un estado ordenado tridimensional no magnético por debajo de la temperatura crítica, T_N (temperatura de Néel). Estos compuestos se denominan *antiferro-imanés moleculares*. Los compuestos de coordinación de tipo 1D y 2D, con interacción intramolecular ferromagnética e interacción intermolecular antiferromagnética, también se pueden comportar como antiferro-imanés.

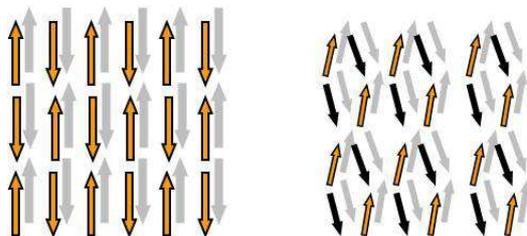


Figura I.15.- Ordenamientos tridimensionales que dan lugar a antiferroimanes (izquierda) y a ferro-imanés débiles "spin-canting" (derecha).

En algunos casos, es posible superar la interacción intermolecular AF mediante el campo magnético aplicado, produciéndose entonces una transición de fase desde un estado ordenado antiferromagnético a un estado ordenado ferromagnético. Los

compuestos que presentan este comportamiento se denominan *metaimanes moleculares*. Cuando los espines locales son diferentes, la interacción antiferromagnética no compensa los momentos magnéticos y el compuesto presenta, al igual que los ferro-ímanes, magnetización espontánea por debajo de T_c . Estos compuestos se denominan *ferri-ímanes moleculares*. En algunos pocos compuestos de coordinación con espines equivalentes e interacción AF entre centros magnéticos, los momentos magnéticos no se orientan rigurosamente de forma antiparalela, sino que se encuentran ladeados (“spin-canting”), debido a la baja simetría de la estructura cristalina y/o a la anisotropía local de los iones metálicos, generando un ordenamiento tridimensional ferromagnético. Como la magnetización por debajo de T_c es pequeña, se denominan *ferro-ímanes débiles*. La inclinación de los espines puede ocurrir también cuando éstos se encuentran orientados de forma paralela, obteniéndose una magnetización a $T < T_c$, más pequeña que la esperada para un ferro-ímán. Los ímanes presentan ciclo de histéresis, que viene caracterizado por los siguientes parámetros: (a) Magnetización remanente (M_r), que es la magnetización del compuesto cuando se elimina el campo ($H = 0$) y (b) el campo coercitivo (H_c), que es el campo que es necesario aplicar para que la magnetización sea cero, es decir para que el compuesto pierda sus propiedades de ímán. Para que se observe magnetización a campo cero es necesario aplicar primero un pequeño campo magnético para que todos los dominios y momentos magnéticos del ímán se coloquen paralelos en la dirección del campo. Ahora cuando se elimina el campo el compuesto queda magnetizado.

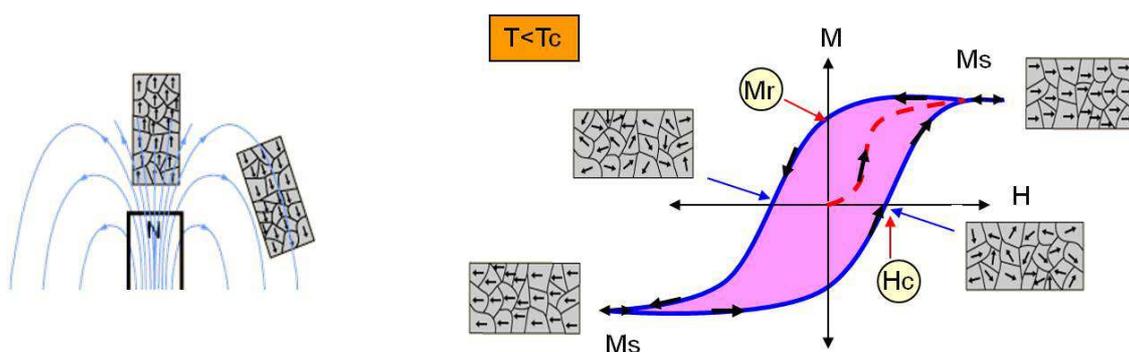


Figura I.16.- Histéresis en imanes (*ferro-ímanes, ferri-ímanes y ferro-ímanes débiles*).

Para preparar compuestos de coordinación que se comporten como imanes moleculares se deben elegir bloques precursores que permitan la extensión de la estructura en tres dimensiones y en los que el ligando puente sea capaz de transmitir interacciones magnéticas fuertes entre los iones metálicos. Dependiendo del tipo de interacción, F o AF, se obtienen ferro-ímanes o ferri-ímanes.³² Para obtener una

interacción ferromagnética, la estrategia más eficaz es conseguir ortogonalidad estricta de los orbitales magnéticos. No obstante, sólo unas pocas parejas de iones metálicos, tales como Cr(III)/Ni y Cr(III)/Cu, en determinadas geometrías, son apropiadas para ello. En la mayoría de los casos, la interacción es antiferromagnética y, por ello, la *aproximación ferrimagnética* es más fácil de aplicar.

La eficacia del método se ha demostrado con la familia de *derivados del azul de Prusia*, que se preparan al ensamblar en disolución acuosa aniones cianometalato $[B(CN)_6]^{p-}$ con cationes acuocomplejos $[A(H_2O)_6]^{q+}$. Estos compuestos presentan una estructura 3D cúbica centrada en las caras, en la que los aniones hexacianometalato y los cationes metálicos ocupan posiciones alternadas en los vértices de los cubos. En ellos, debido a que los enlaces M-CN-M' son casi lineales, las reglas de *solapamiento* y *ortogonalidad* de los orbitales magnéticos han sido de gran utilidad para diseñar y preparar imanes moleculares con Tc muy por encima de la temperatura ambiente.³³

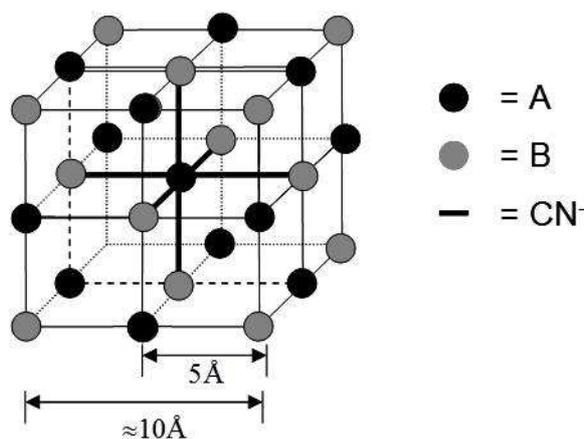


Figura I.17.- Estructura 3D de los derivados de azul de Prusia

Sin embargo, estos compuestos se obtienen a menudo en forma de polvos amorfos, con campos coercitivos bajos (*imanes blandos*) y además, en los dos ferrimanes que presentan Tc más alta, $V^{II}[Cr^{III}(CN)_6]_{0.86} \cdot 2.8H_2O$ (372 K) y $KV^{II}[Cr^{III}(CN)_6]$ (376 K), la magnetización de saturación es muy baja al poseer los dos iones metálicos espines equivalentes. Para evitar estos problemas, se han utilizado bloques precursores con distintos tipos de ligandos, obteniéndose una gran variedad de sistemas con simetría menor que los derivados del azul de Prusia, que se ordenan magnéticamente.^{34,35} Las Tc más altas que se han conseguido con pares de iones 3d/3d y 3d/4d son, por el momento, de 69 K y 106 K, respectivamente. En general,

como era de esperar, Tc aumenta a medida que lo hace la dimensionalidad y la fortaleza de la interacción magnética entre los iones metálicos.

Otros ejemplos de familias de imanes moleculares, preparadas siguiendo la estrategia de usar complejos como ligandos, son las basadas en los siguientes bloques: (i) ortofenilenbis(oxamato)cobre(II)^{32d} que da lugar a sistemas ferrimagnéticos 1D, MnCu(opba)(H₂O)_{3-x}DMSO_x (Tc = 4-5K), sistemas 2D en panel C₂M₂[Cu(opba)]₃-S {S = H₂O o DMSO, C = catión, M = Mn(II) y Co(II)} con Tc = 10-30 K y sistemas 3D, RadM₂[Cu(opba)]₃-S (Rad = radical libre) con estructuras en panel interpenetradas y Tc = 22-37 K (ii) tris(oxalato)metalato, [M^{III}(ox)₃]³⁻ {M=Cr(III), Fe(III), Ru(III)}, que generan sistemas 2D en panel A[M^{II}M^{III}(ox)₃] (A = cation) con Tc entre 6 y 45 K y sistemas quirales 3D [M^{II}(bipy)₃]X[MM^{III}(ox)₃] {M = M^{II} y X = monoanión ó M = M(I) sin anión} y [M^{II}(ppy)(bpy)₂][M^{II}M^{III}(ox)₃] {M = Ru(II), Ir(II)}, con Tc de hasta 31 K (Figura I.18).³⁶ El hecho de que para los sistemas 3D Tc sea menor que para los 2D se debe a la mayor distancia M...M y la diferente orientación relativa de los orbitales magnéticos, factores ambos que disminuyen la interacción de canje (iii) polirradicales nitróxido que pueden generar, entre otros, sistemas 3D de tipo [{Mn(hfac)₂}(triRad)₂] con Tc = 43 K y radicales nitronil-nitróxido sustituidos con grupos imidazol o benzimidazol que dan lugar a sistemas 2D en panel X[Mn₂Rad₃] (X = anión) con Tc hasta 55 K.³⁷

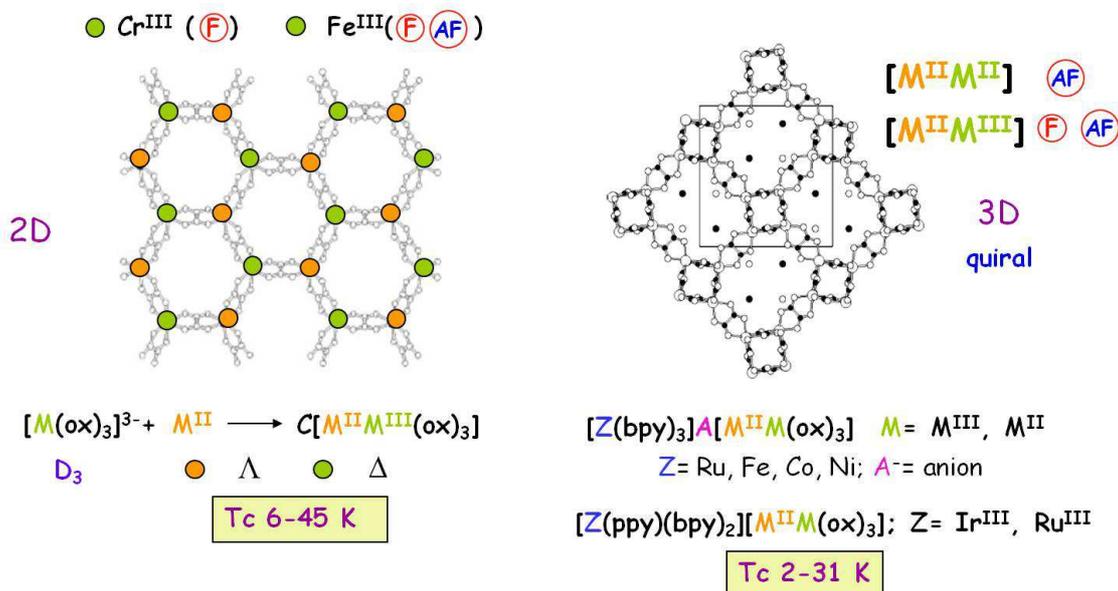


Figura I.18.- Ejemplos de imanes moleculares bimetalicos con ligandos puente oxalato 2D (aquiral) y 3D (quiral).

Se han obtenido imanes moleculares de tipo ferro-imites débiles en sistemas homometálicos preparados sin control sintético, que bien no tienen centro de simetría, como por ejemplo, $\{(H_3O)(EtNH_3)[Fe_2(ox)_2Cl_2(\mu-O)] \cdot H_2O\}$ con $T_c = 70K$,^{38a} o con alternancia de la orientación relativa de la anisotropía magnética de centros magnéticos vecinos, como por ejemplo $[Co(pmtz)_2]$ ($pmtz$ =pirimidintetrazolato) con $T_c = 17,5 K$ (Figura I.19).^{38b} En sistemas heterometálicos con espines equivalentes, preparados con control sintético, tales como los compuestos 3D sin centro de simetría $C[Mn^{II}Fe^{III}(ox)_3]$, se obtienen T_c de hasta $31 K$.³⁶

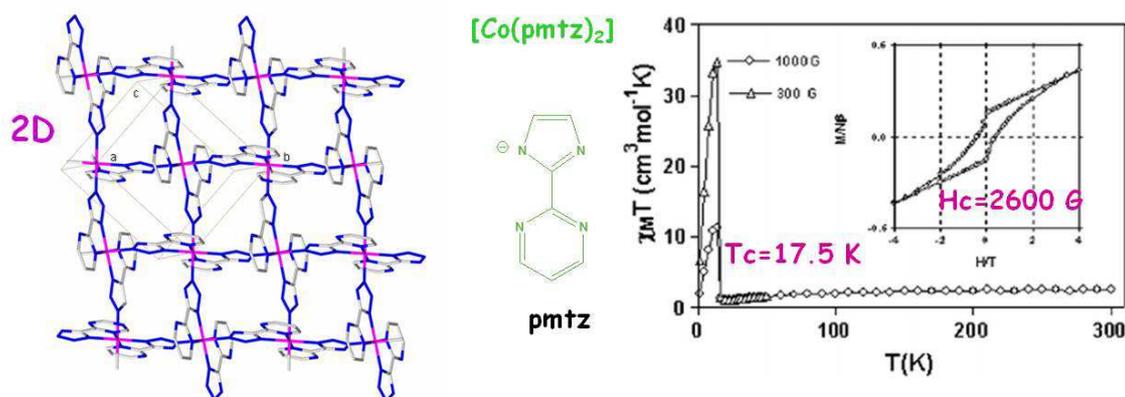


Figura I.19.- “Spin-canting” en el compuesto 2D $[Co(pmtz)_2]$ debido a la diferente orientación de los ejes de anisotropía de los iones $Co(II)$.

III.2.- Imanes Monomoleculares (Single-Molecule Magnets, SMMs)

Generalmente, estos sistemas se basan en moléculas discretas o clusters metálicos que presentan una relajación de la magnetización extremadamente lenta por debajo de una temperatura, conocida como temperatura de bloqueo, y, como consecuencia de ello, histéresis magnética.³⁹ Además, en algunos de estos sistemas se observan efectos cuánticos cuando la temperatura tiende a cero.

Al comienzo de la década de los años 90 del siglo pasado se descubrió que ciertos complejos polinucleares con iones de transición paramagnéticos presentaban histéresis magnética por debajo de una temperatura (T_B , temperatura de bloqueo), una de las condiciones para el almacenamiento de información en un dispositivo nanoscópico. Para estos sistemas se acuñó el término *imán monomolecular* (SMM).³⁹ Este fenómeno se observó por primera vez en el compuesto $[Mn_{12}O_{12}(O_2CMe)_{16}(H_2O)_4]$ (Mn12-ac), cuya estructura consiste en un cubano $Mn^{IV}_4O_4$ rodeado por otros ocho átomos de $Mn(III)$, que se encuentran unidos por puentes oxo y acetato.

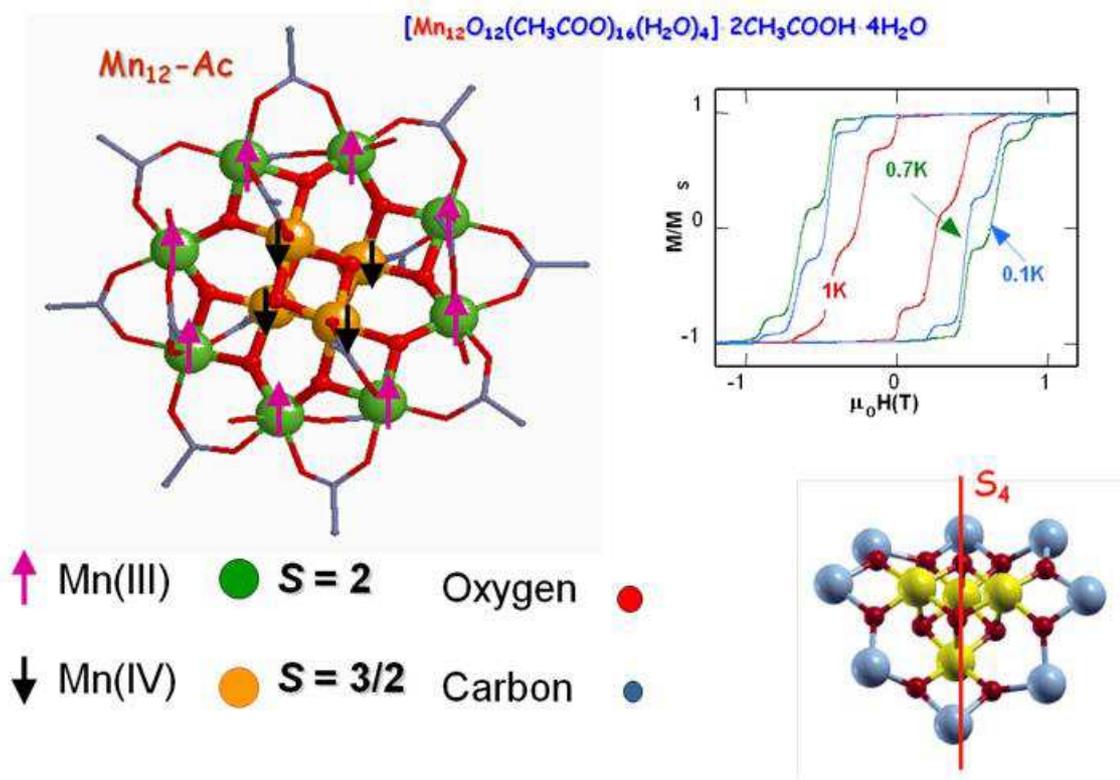


Figura 1.20.- Estructura del Mn12-ac (izquierda). Efectos cuánticos de la magnetización (derecha arriba). Eje de anisotropía que coincide con el eje S₄.

El estado de espín fundamental es $S = 10$ y los iones Mn(III) presentan distorsión Jahn-Teller por elongación, que genera una importante anisotropía local, correspondiendo el eje de magnetización fácil con el eje de elongación. Los ejes de los 8 Mn(III) son casi colineales, de forma que la suma de las anisotropías locales produce una importante anisotropía axial tipo Ising que hace que el momento magnético se coloque preferiblemente a lo largo del eje S₄ de la molécula. La histéresis de este material no proviene, como en el caso de los verdaderos imanes (ferro- y ferri- imanes) del ordenamiento 3D de largo alcance (los ligandos acetato apantallan muy eficientemente a los iones Mn que se encuentran en el interior y evitan dicho ordenamiento), sino que tiene su origen en las interacciones magnéticas intramoleculares. En estos sistemas existe una barrera de energía para el cambio de dirección de la magnetización, lo que provoca una relajación muy lenta de la magnetización y, en consecuencia, la histéresis magnética.³⁹ Además, la molécula Mn12-ac es lo suficientemente pequeña como para mostrar efectos cuánticos, coexistiendo dos mecanismos para la relajación de la magnetización: el proceso clásico de activación térmica indicado anteriormente y el efecto túnel cuántico de la magnetización (QTM).³⁹



Figura I. 21.- Barrera de activación clásica y túnel cuántico en SMMs.

En SMMs de metales de transición, como el Mn12-ac, la barrera de activación térmica tiene su origen en el alto valor de espín del estado fundamental (S) y en la anisotropía magnética negativa (D), esta última causada por el acoplamiento espín-órbita junto a una pequeña distorsión del poliedro de coordinación del ión metálico. La anisotropía negativa hace que los $2S+1$ niveles asociados a un determinado valor de espín no se encuentre degenerados a campo cero (desdoblamiento a campo cero, ZFS “zero-field splitting” en inglés), de modo que los niveles con mayor M_s se coloquen a más baja energía en ausencia de campo magnético.³⁹

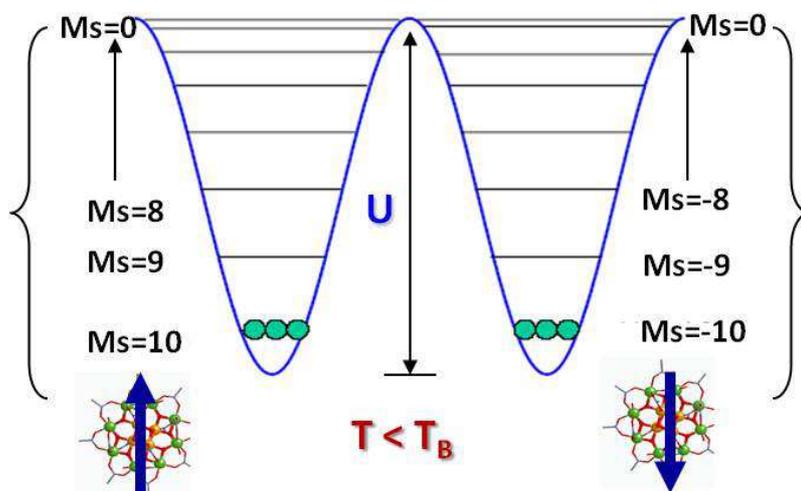


Figura I.22.- Niveles de Energía del Mn12-ac ($S = 10$ y $D < 0$).

La altura de dicha barrera térmica depende del valor de espín y del parámetro de desdoblamiento a campo cero (anisotropía) según las siguientes ecuaciones:

$$U = S^2|D| \{S = \text{entero}\} \quad \text{Ecuación I.4}$$

$$U = (S^2 - \frac{1}{4})|D| \{S = \text{semientero}\} \quad \text{Ecuación I.5}$$

Dado que esta barrera se opone a la inversión de la orientación de la componente M_S con mayor valor de S , cuanto mayor sea la altura más lenta será la relajación. Se trata, por tanto, de un proceso activado térmicamente, en el cual el tiempo necesario para que ocurra la relajación depende del valor de la altura de la barrera y de la temperatura, de acuerdo con la ecuación de Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 \exp (U / k_B T) \quad \text{Ecuación I.6}$$

Cuando las moléculas se exponen a un campo magnético externo, suficientemente intenso, sus momentos magnéticos se orientan en la dirección del campo aplicado y la magnetización (M) alcanza la saturación (los niveles con $M_S = -S$ se estabilizan con respecto a los $M_S = +S$). Al anular el campo externo, la magnetización tiende a relajarse para volver a su estado de equilibrio ($M=0$), pero para ello necesita superar la barrera de energía. Si la temperatura está por debajo de la que se conoce como temperatura de bloqueo, T_B , la magnetización queda bloqueada en una de sus orientaciones y, por tanto, tiende muy lentamente hacia el equilibrio. El material presenta entonces histéresis magnética, pues una vez se ha anulado el campo aplicado, la magnetización es diferente a cero.³⁹ La existencia de dicha histéresis convierte a los SMMs en ejemplos de biestabilidad y pueden ser usados para almacenar información a temperaturas inferiores a T_B .

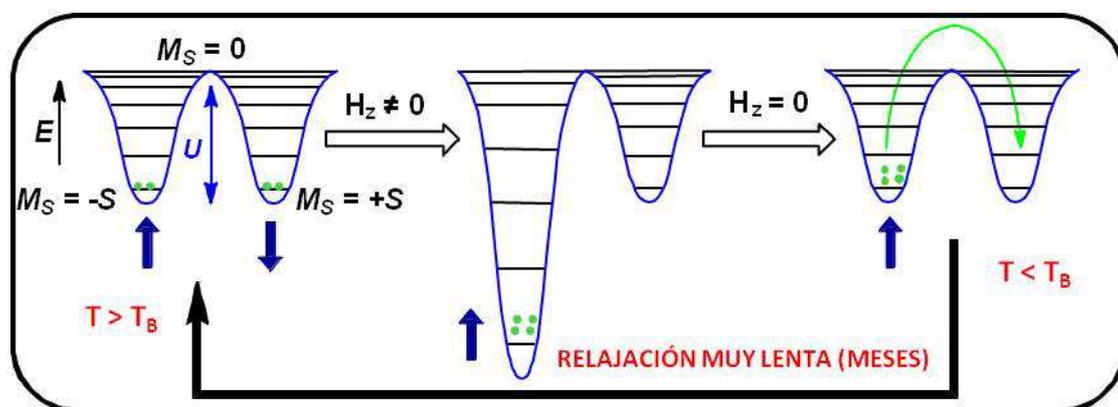


Figura I.23.- Proceso térmicamente activado para la relajación de la magnetización en un SMM de iones de metales de transición.

El estudio de la relajación de la magnetización se lleva a cabo, generalmente, mediante medidas de susceptibilidad magnética en campo alterno (*ac*). La relajación puede ser tan rápida, que el sistema no muestre susceptibilidad fuera de fase, χ'' , y la dependencia con la temperatura de la susceptibilidad en fase, χ' , equivale a la de la susceptibilidad *dc*. Sin embargo, cuando existe una barrera de activación térmica, a partir de una determinada temperatura χ' disminuye y χ'' aumenta, mostrando ambas componentes máximos en las curvas χ vs T y una fuerte dependencia con la frecuencia (Figura I.24). Para medidas donde sólo existe un proceso de relajación, una representación gráfica de χ'' en función de T (Figura I.24b) dará un máximo a una temperatura donde $\omega = 1/\tau$ ($\omega = 2\pi f$), es decir, cuando el periodo de variación del campo alterno *ac*, H_{ac} , sea igual al tiempo de relajación de la muestra, o lo que es lo mismo, cuando $\omega\tau = 1$. Al incrementar la frecuencia, este máximo se desplazará a temperaturas más altas.

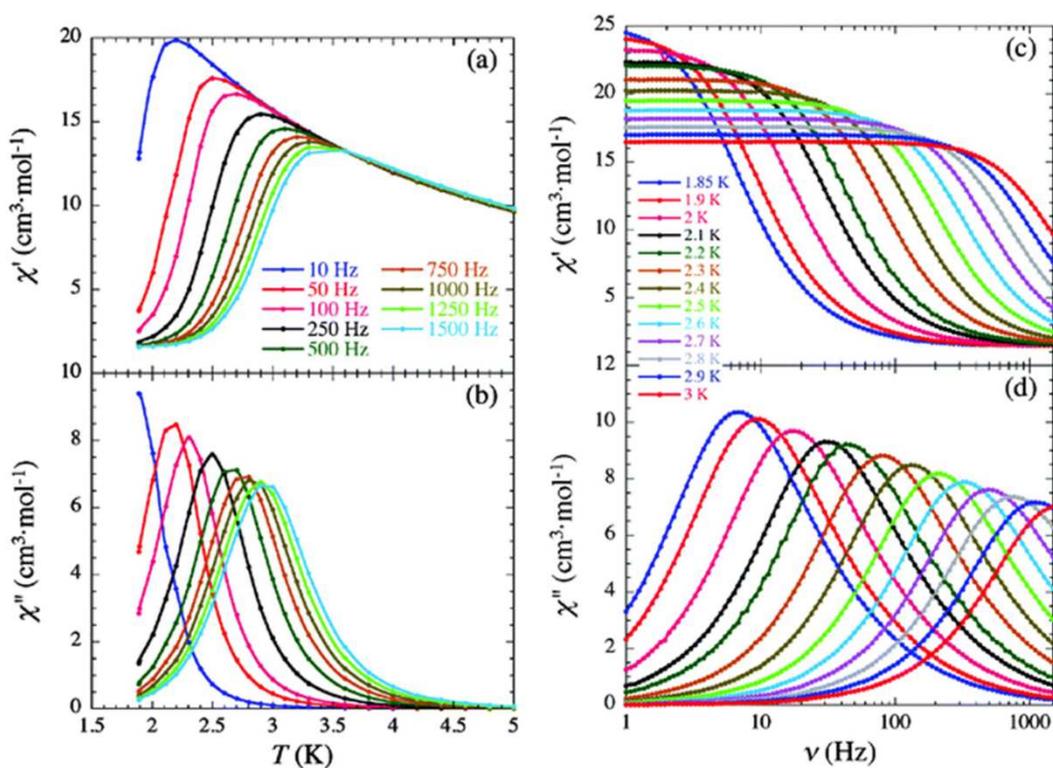


Figura I.24.- Ejemplo de medidas de susceptibilidad *ac* en función de la temperatura a distintas frecuencias (a) y (b) y en función de la frecuencia a distintas temperaturas (c) y (d).

Si bien la mayoría de ejemplos que existen en bibliografía presentan anisotropía negativa, recientemente, han sido publicados algunos complejos de Fe(II), Co(II) e

Yb(III) que, aún mostrando valores de anisotropía positivos, exhiben comportamiento de molécula imán.⁴⁰

Por otra parte, la naturaleza cuántica de estas moléculas posibilita, como ya indicamos anteriormente, la inversión del momento magnético por efecto túnel, es decir, sin tener que superar la barrera energética. Para sistemas con $D < 0$ y $S =$ número entero, la anisotropía transversal permite la mezcla de estados degenerados M_s a ambos lados de la barrera favoreciendo, de esta forma, el túnel cuántico (Figura I.25). Sin embargo, si S es un número semientero (sistema Kramers), la mezcla de los estados M_s (y la aparición del desdoblamiento túnel) debido a la anisotropía transversal está prohibida a campo cero, ya que el teorema de Kramers predice que el mínimo número posible de estados degenerados es dos. No obstante, el efecto túnel puede ser inducido tanto por interacciones dipolares, entre los momentos magnéticos de diferentes moléculas, como por interacciones hiperfinas, entre el espín electrónico y el espín nuclear.

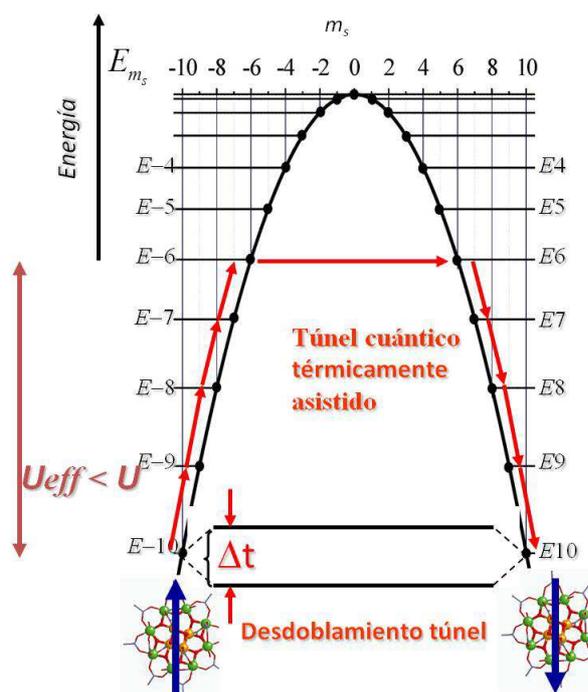


Figura I.25.- Inversión de la magnetización por efecto túnel cuántico y túnel cuántico térmicamente asistido.

La Figura I.25 muestra el efecto túnel entre los estados de más baja energía, $M_s = \pm S$. Sin embargo, el túnel cuántico puede también ocurrir entre pares de estados excitados degenerados. Este es el fenómeno conocido como *túnel cuántico*

térmicamente activado. Cuando ocurre este proceso, existe una barrera de activación térmica efectiva, U_{eff} , que es menor que la barrera de activación térmica esperada ($U = S^2/D$).³⁹

Una estrategia para suprimir el túnel cuántico consiste en aplicar un pequeño campo magnético dc (Figura I.26) ya que dicho campo estabiliza los niveles M_s negativos respecto a los positivos y, por tanto, elimina la degeneración de estos estados a ambos lados de la barrera. El sistema queda entonces fuera de resonancia, por lo que se favorece el proceso de relajación térmicamente activado. De esta forma se determinaría, en los casos en los que hay túnel cuántico, un valor más cercano al esperado para la barrera de activación térmica.

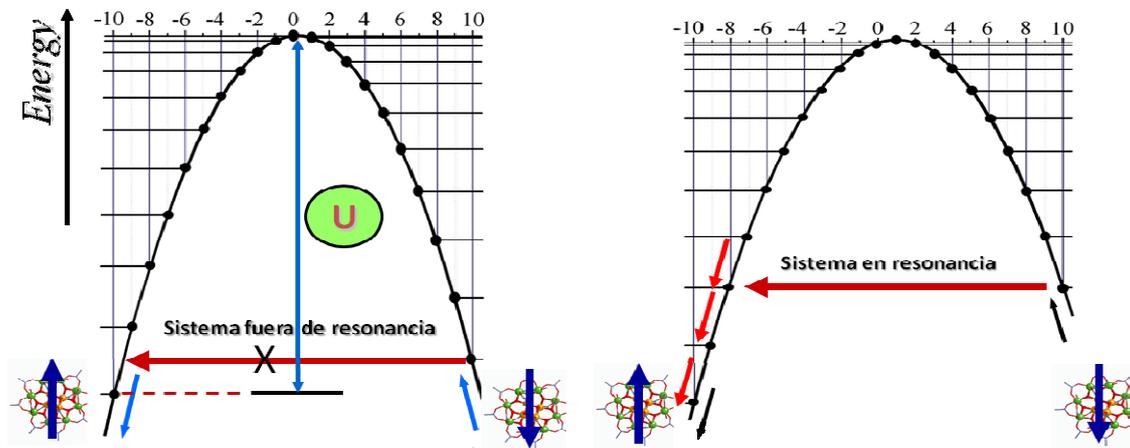


Figura I.26.- Estrategia para suprimir el túnel cuántico.

Si seguimos aumentando el campo llegará un momento en el que un par de niveles $+M_s$ y $-M_s+n$ ($n = 1, 2, 3\dots$) tendrán la misma energía y se producirá el túnel cuántico otra vez. Esta es la razón por la que aparecen escalones en las curvas de histéresis de estos sistemas (ver Figura I.27). Las zonas verticales, donde la magnetización varía rápidamente, son las correspondientes al túnel cuántico, mientras que en las horizontales no hay túnel cuántico.

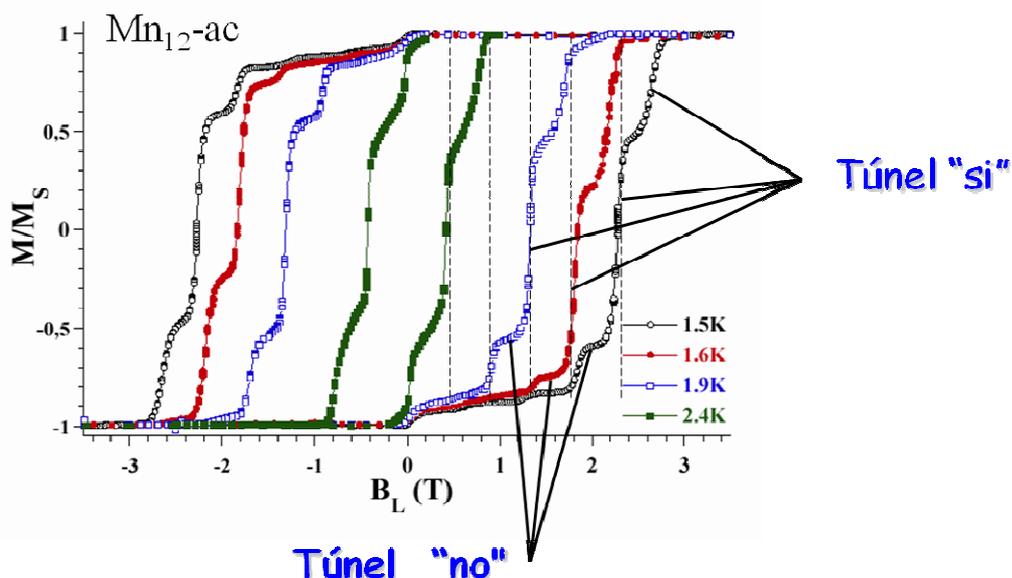


Figura I.27.- Efectos cuánticos en el ciclo de histéresis del $Mn_{12}\text{-ac}$.

De lo anterior se deduce que, para que un complejo polinuclear de iones metálicos de transición se comporte como imán molecular, deben cumplir las siguientes condiciones: (i) el espín del estado fundamental debe ser tan alto como sea posible, (ii) la interacción de canje debe ser grande para que el nivel fundamental se encuentre bien separado de los niveles excitados, (iii) poseer anisotropía uniaxial (tipo Ising) lo más alta posible y las moléculas deben estar organizadas en el cristal de forma que todos los ejes tengan la misma dirección para maximizar la anisotropía total del cristal, y (iv) las interacciones intermoleculares deben ser insignificantes para evitar el orden 3D y observar sólo las propiedades de la molécula de talla nanométrica.

Aunque se han preparado cientos de clusters de metales de transición que muestran comportamiento de molécula imán, la barrera energética observada en éstos sigue siendo pequeña y, como consecuencia de ello, los SMMs sólo se comportan como imán a temperaturas muy bajas.⁴¹ Entre los compuestos de este tipo, el que posee la mayor barrera de activación es un compuesto hexanuclear $\{Mn(III)\}_6$ con un valor de $U_{\text{eff}} = 62 \text{ cm}^{-1}$ (los iones Mn^{III} presentan acoplamiento espín-órbita de segundo orden y en consecuencia desdoblamiento a campo cero ZFS).⁴² Los primeros intentos de aumentar la barrera de activación y la temperatura de bloqueo en SMMs consistieron en aumentar el número de centros metálicos con objeto de obtener estados fundamentales de espín muy elevados (ver Figura I.28). Aunque a medida que aumentaba el número de centros metálicos el espín del estado fundamental podía

aumentar, sin embargo, la anisotropía se hacía prácticamente insignificante y los compuestos no presentaban comportamiento SMMs (Figura I.28).⁴³

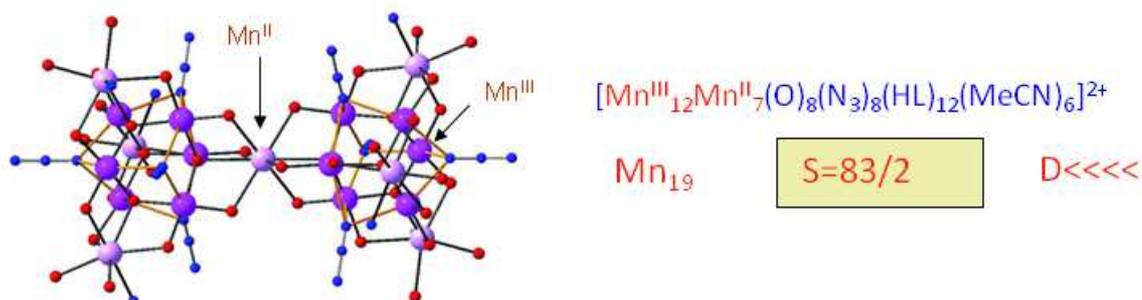


Figura I.28.- Estructura del compuesto polinuclear con mayor espín en el estado fundamental.

Por ello, en la actualidad se están estudiando compuestos mononucleares en los que los iones metálicos tienen gran anisotropía magnética (contribución espín-órbita de primer orden), como los iones Co(II), Fe(II) y Fe(I).^{41c} El mejor ejemplo de este tipo de sistemas es un compuesto de coordinación lineal de Fe(I) que tiene un acoplamiento espín-órbita y una anisotropía magnética muy altas dando lugar a una barrera de activación de 226 cm^{-1} (Figura I.29).⁴⁴

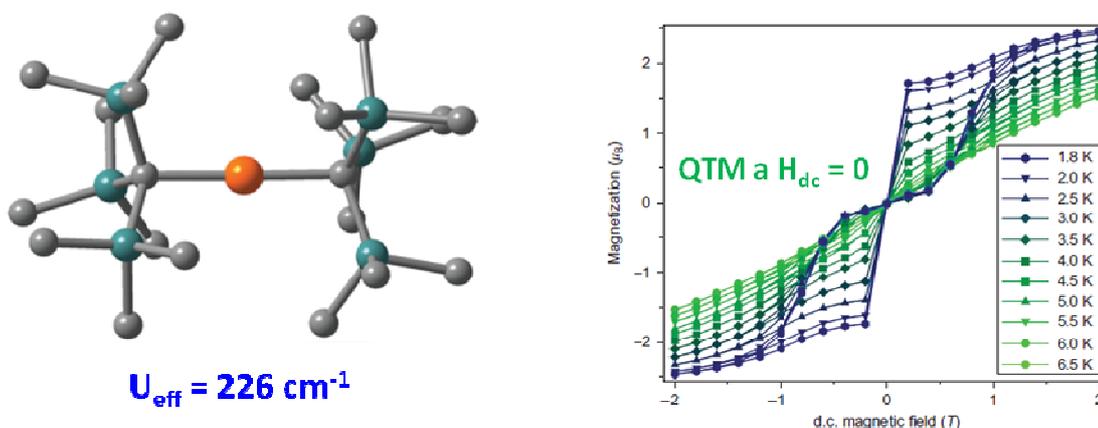


Figura I.29.- Estructura del compuesto y ciclo de histéresis para el compuesto $[Fe(C(SiMe_3)_2)]$.⁴⁴

Otra importante estrategia de investigación en este campo de los SMMs consiste en la utilización de iones de tierras raras (lantánidos y actínidos), ya que poseen una elevada anisotropía magnética que es consecuencia de la combinación de momentos magnéticos muy grandes en el estado fundamental y de los efectos de acoplamiento espín-órbita y del campo de los ligandos. La idoneidad de esta estrategia se ha

demostrado por la gran cantidad de complejos polinucleares 3d-4f,⁴⁵ complejos 4f de baja nuclearidad⁴⁶ e incluso complejos mononucleares (en inglés, *Single-Ions Magnets*, SIM) de lantánidos⁴⁶ y actínidos⁴⁷ que presentan comportamiento SMM. Aunque se han obtenido compuestos con barreras de activación tan altas como 652 cm⁻¹,⁴⁸ en la mayoría de ellos, así como en los compuestos mononucleares de metales de transición, es que la magnetización a campo cero se anula debido a la presencia de QTM (quantum tunnelling of the magnetization). Este fenómeno, que puede ser de utilidad para aplicaciones como “qubits” en procesamiento de información, es, sin embargo, un problema para su uso en dispositivos de almacenamiento de información. Se ha observado recientemente que cuando la interacción magnética que involucra a los iones lantánidos es grande, por ejemplo utilizando un ligando radical puente entre dos iones lantánidos o utilizando iones Cr(III) en compuestos 3d-4f que dan lugar a una interacción Cr(III)-4f muy significativa, el túnel cuántico se puede eliminar observándose histéresis a campo cero y comportándose el compuesto como un verdadero imán. Para sistemas de tipo homonucleares Ln_n se han observado histéresis hasta 14 K (Figura I.30)⁴⁹ y en sistemas 3d-4f hasta 4 K.⁵⁰

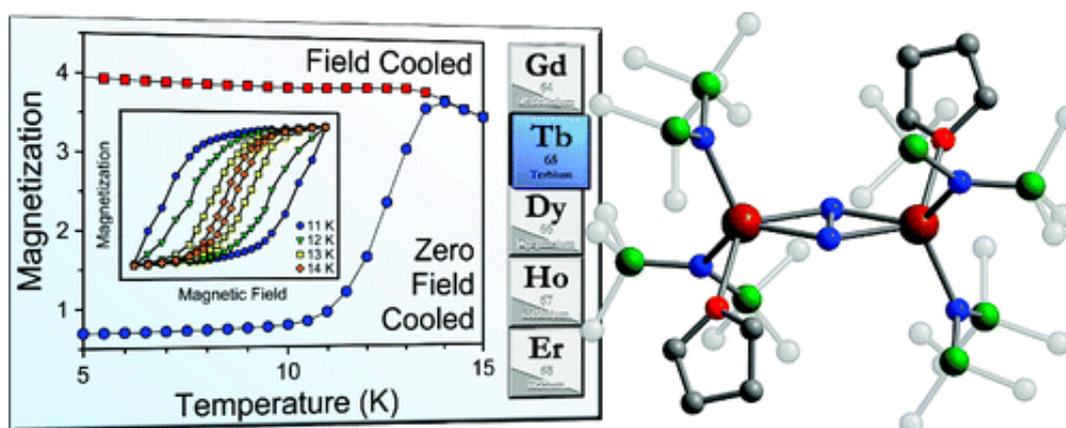


Figura I.30.- Estructura e histéresis del compuesto $[K(18\text{-crown-6})]$

$\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2(\text{THF})\text{Tb}\}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-N}_2)$ con histéresis hasta 14 K.⁴⁹

Hay que señalar que la enorme actividad investigadora que se desarrolla en el campo de los SMMs no solo se debe a sus fascinantes propiedades físicas, tales como bloqueo de la magnetización, QTM e interferencia cuántica de fase, sino también debido a sus potenciales aplicaciones en campos tales como espintrónica molecular, almacenamiento magnético de información de ultra alta densidad, magneto-óptica, y “qubits” para computación cuántica a nivel molecular.⁴⁻⁸

III.3.- Cadenas Imán (Single-Chain Magnets, SCMs)

En el año 2001 se descubrió que los compuestos 1D podían presentar relajación lenta de la magnetización, abriendo nuevas perspectivas en el desarrollo de los imanes moleculares. Estos compuestos se denominaron cadenas imán (SCM).⁵¹ Las condiciones que deben cumplir los sistemas 1D para que se observe comportamiento de SCM son: (i) importante anisotropía Ising de los centros de los centros magnéticos y (ii) interacciones intermoleculares muy pequeñas, para evitar el ordenamiento 3D. El primer ejemplo de cadena imán fue $\text{Co}(\text{hfac})_2(\text{NITPhOMe})$ (Figura I.31), en la que se alternan radicales nitronil-nitróxido ($S = 1/2$) e iones $\text{Co}(\text{II})$ de espín alto ($S = 3/2$).⁵²

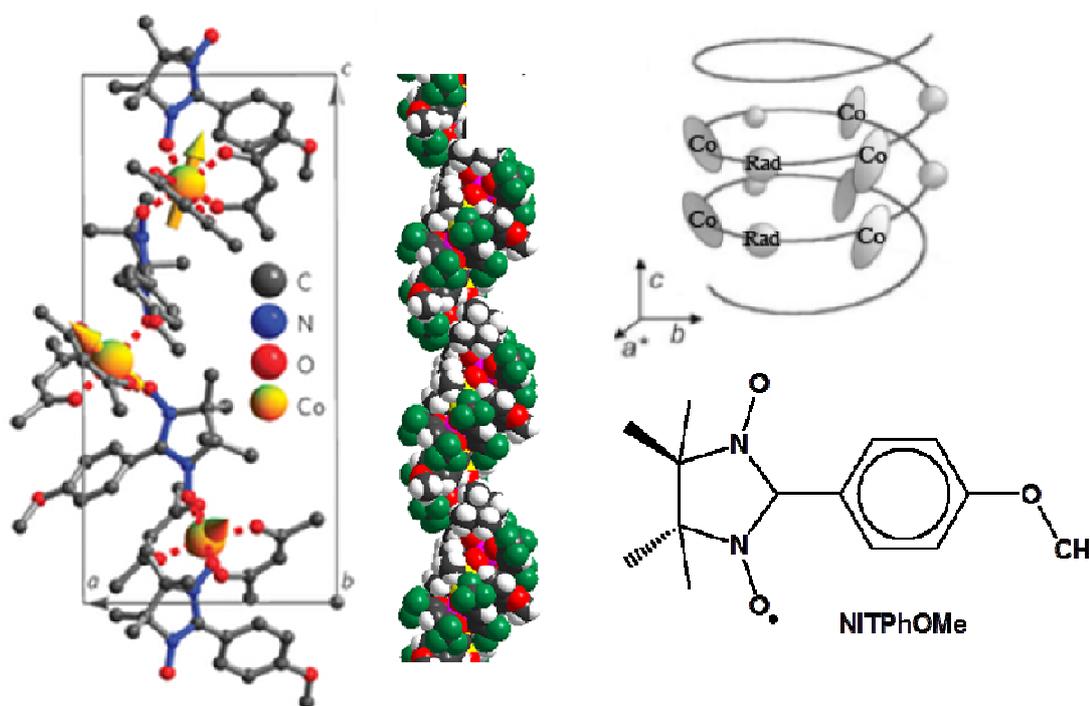


Figura I.31.- Estructura de la primera cadena imán sintetizada, $[\text{Co}(\text{hfac})_2(\text{NITPhOMe})]$.

La interacción Rad-Co es antiferromagnética y como los espines no se compensan se generan cadenas ferrimagnéticas. Este compuesto presenta relajación lenta de la magnetización por debajo de 17 K con una barrera de energía $\Delta\tau = 107 \text{ cm}^{-1}$. Desde entonces se han preparado diferentes tipos de SCM, siguiendo siempre la estrategia de utilizar complejos o radicales orgánicos como ligandos frente a otros complejos con posiciones accesibles. Entre ellos cabe destacar los siguientes tipos:

(i) $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{salen})\text{Ni}(\text{pao})_2\text{L}_2]\text{X}$ (salen = derivados de bases de Schiff del ácido salicílico y una diamina, pao = piridina-2-aldoximato, L = ligando aromático nitrogenado y X = anión), que pueden considerarse como cadenas ferromagnéticas de unidades anisotrópicas Mn(III)-Ni-Mn(III) con $S = 3$. Para estos compuestos $\Delta\tau \approx 48,7 \text{ cm}^{-1}$ y se observa histéresis por debajo de 3,5 K (Figura I.32).^{51b}

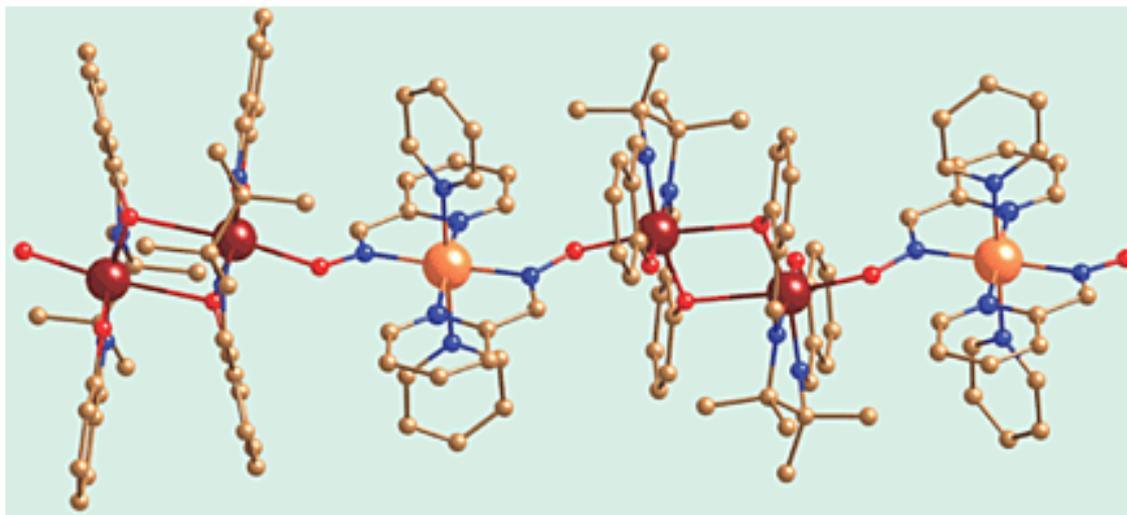


Figura I.32.- Estructura de las cadenas imán de tipo $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{salen})\text{Ni}(\text{pao})_2\text{L}_2]\text{X}$. Los átomos en color naranja son de Ni(II) y en color burdeos de Mn(III).

(ii) $(\text{NEt}_4)[\text{Mn}_2(5\text{-Meosalen})_2\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (5-MeOsalen = N,N'-etilenbis (salicilidena-minato), que consiste en cadenas formadas por unidades Mn(III)-Fe(III)-Mn(III) con ligandos cianuro puente e interacción ferromagnética, conectadas entre sí por grupos fenolato con interacciones ferromagnéticas débiles.^{51b}

(iii) la familia de compuestos $\{[\text{FeL}(\text{CN})_4]_2\text{M}(\text{H}_2\text{O})_x\}$ (L=2,2'-bipiridina, 1,10-fenantrolina y 2,2'-bipirimidina, M = Co(II) y Cu(II)). Cuando $x = 2$ las cadenas son simples, mientras que cuando $x = 1$ las cadenas son dobles. Las primeras presentan interacción ferromagnética intracadena, mientras que las segundas son sistemas metamagnéticos, que exhiben comportamiento SCM al aplicar un determinado campo magnético. En las primeras se han observado histéresis por debajo de 7 K y $\Delta\tau$ de hasta 100 cm^{-1} (Figura I.33). La anisotropía en estos compuestos proviene del ión Co(II) y del Fe(III).

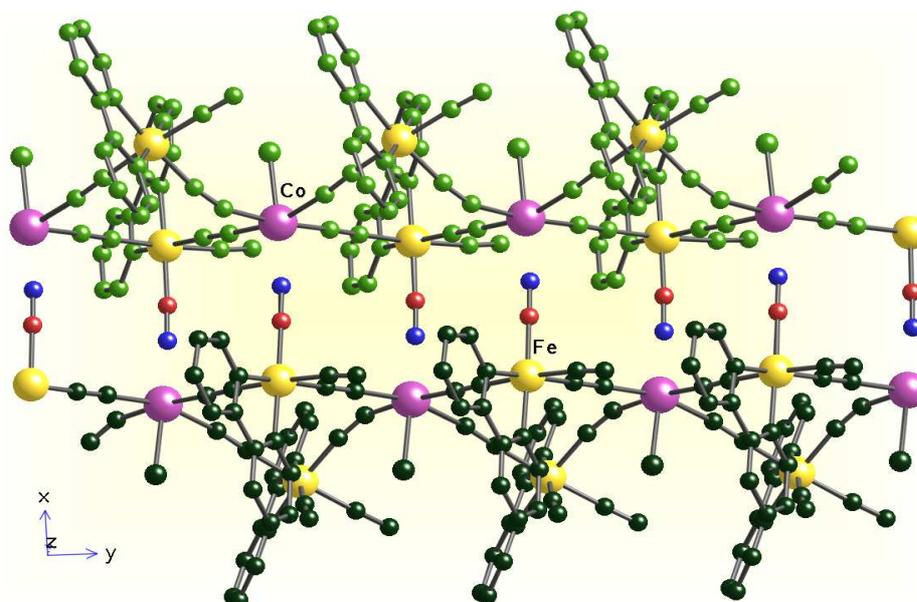


Figura I.33.- Estructura de la cadena imán doble-doble $[\{Fe^{III}(bpy)(CN)_4\}_2Co^{II}(H_2O)]$.^{51a}

(vi) familia de cadenas Radical-Ln con $\Delta\tau$ de 49 cm^{-1} , 31 cm^{-1} y 24 cm^{-1} para Dy, Tb y Ho, respectivamente, que son los más anisotrópicos^{51c}

La SCM que ostenta el record de temperatura de bloqueo, es una cadena radical de cobalto con el radical 2-(1'-pirenil)-4,4,5,5-tetrametil-4,5-dihidro-1H-imidazol-3-oxido-1-oxil (PyrNN), $[Co(hfac)_2PyrNN]_n$, que presenta histéresis magnética hasta los 14 K (Figura I.34).⁵³⁵³

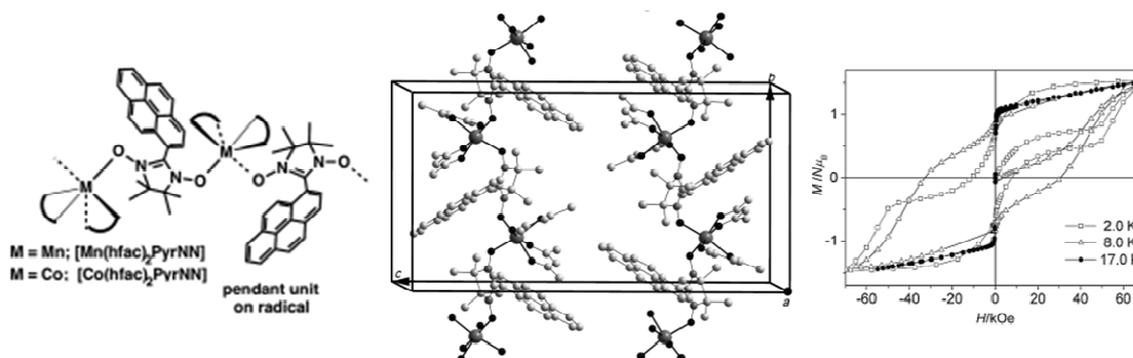


Figura I.34.- Estructura y ciclo de histéresis (derecha) de la cadena imán radical- $Co^{II}[Co(hfac)_2PyrNN]_n$ que tiene el record de temperatura de bloqueo.

III.4.- Materiales Magnéticos Multifuncionales

El campo de los materiales multifuncionales, en los que coexisten dos o más propiedades físicas de interés, es una de las líneas de investigación más activas y que suscitan mayor interés en Ciencia de Materiales y Química de Coordinación.⁵⁴ Es en este campo en el que los materiales moleculares presentan una clara ventaja sobre los materiales inorgánicos clásicos, pues la versatilidad de la química molecular nos permite diseñar materiales con una combinación inusual de propiedades físicas que no pueden obtenerse en sólidos inorgánicos basados en átomos. El mejor método para conseguir este tipo de materiales es ensamblar dos bloques precursores (uno con propiedades de imán molecular y otro con con diferentes propiedades físicas), generando bien una sal o bien un compuesto extendido. En él coexisten de forma independiente, cooperan (sinergismo) o compiten ambas propiedades.⁵⁴ Ejemplos de este tipo de materiales multifuncionales serían los siguientes: magneto-quirales,⁵⁵ magneto-conductores,⁵⁶ magneto-porosos,⁵⁷ magneto-ópticas,⁵⁸ etc.

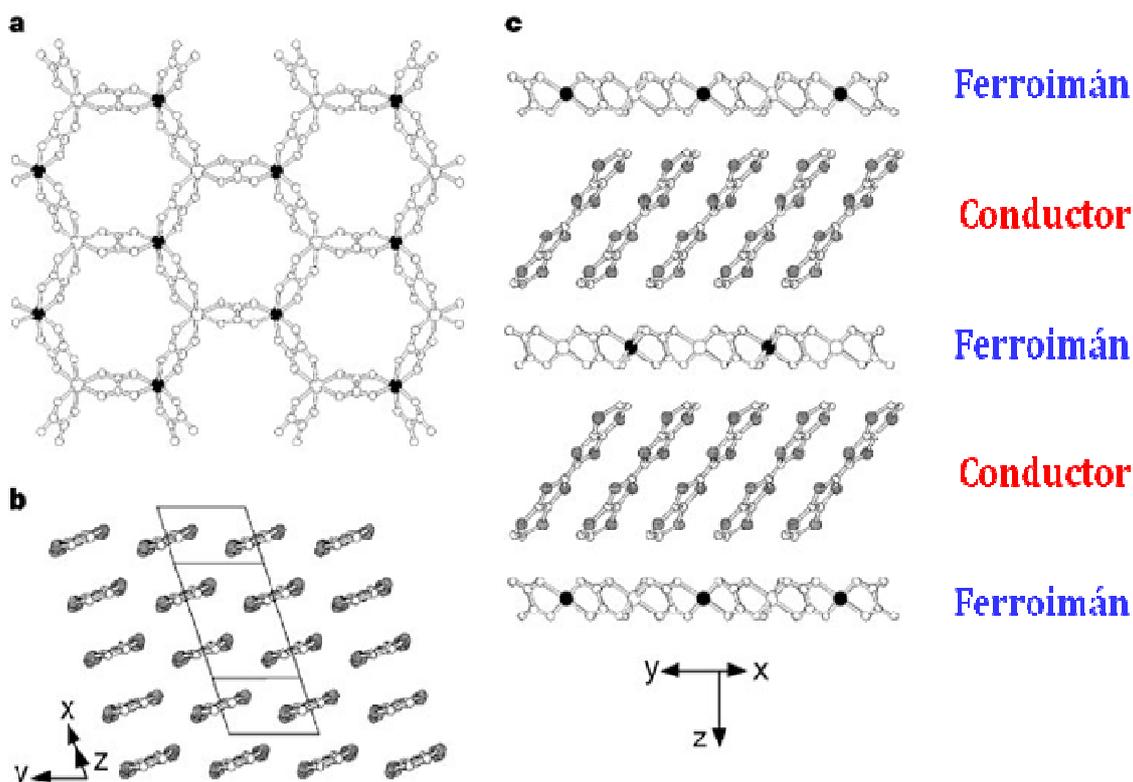


Figura 1.35.- Estructura del compuesto imán/conductor $[BEDTTTF]_3[MnCr(C_2O_4)_3]$ obtenido mediante la unión de moléculas ferromagnéticas inorgánicas $[MnCr(C_2O_4)_3]^-$ y de moléculas orgánicas conductoras bis-etilen-ditio-tetratiofulvaleno (BEDT-TTF).

Los materiales multifuncionales más estudiados son aquéllos que combinan *propiedades eléctricas y magnéticas*.⁵⁶ La estrategia para obtener este tipo de materiales consiste en formar sales en los que los cationes son dadores orgánicos π electrónicos derivados de tetratiofulvaleno, que aportan conductividad e incluso superconductividad, y aniones de complejos moleculares de coordinación que aportan los momentos magnéticos. Otra posibilidad es utilizar aniones conductores derivados del complejos metálicos $[\text{Pt}(\text{mnt})_2]^{n-}$ (mnt= maleonitriloditiolato) o $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{n-}$ (dmit= 2-tioxo-1,3-ditio-4,5-ditiolato). Esta estrategia ha permitido preparar y caracterizar bastantes compuestos de este tipo, destacando como resultados más importantes: (a) conductores ferromagnéticos moleculares formadas por capas ferromagnéticas $[\text{MCr}(\text{Ox})_3]^-$ (M = Co(II) y Mn(II)) alternadas con capas catiónicas del dador bis(etilendiio)tetratiofulvaleno, BEDT-TTF (Figura I.35),⁵⁹ (b) sistema con propiedades de molécula imán y conductividad eléctrica, obtenido al ensamblar una molécula imán de tipo Mn_4 catiónica con aniones de tipo $[\text{Pt}(\text{mnt})_2]^{n-}$ (Figura I.36).⁶⁰

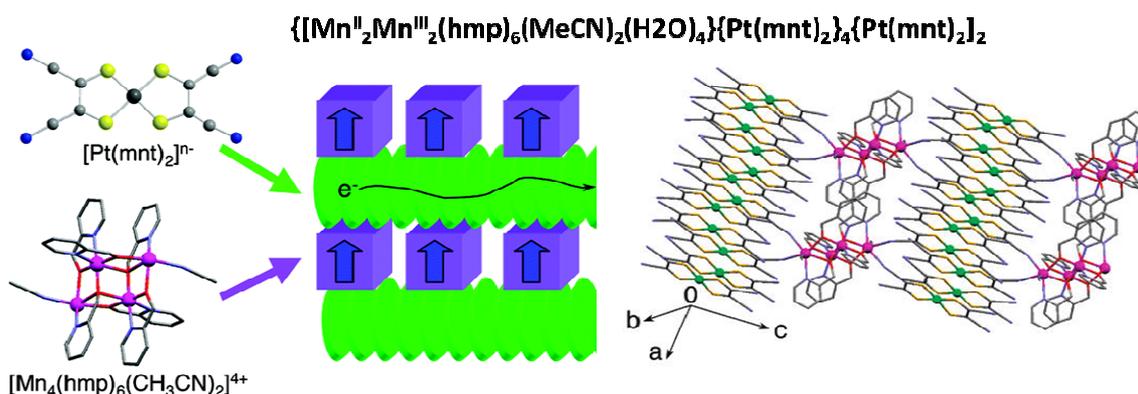


Figura I.36.- Estructura del compuesto SMM/semiconductor $\{[\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{hmp})_6(\text{MeCN})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\}_4\{\text{Pt}(\text{mnt})_2\}_4\{\text{Pt}(\text{mnt})_2\}_2$.⁶⁰

La inserción en las capas bimetalicas con puentes oxalato de otros tipos de iones ha permitido la obtención de una gran variedad de materiales multifuncionales que combinan el comportamiento de ferri-imán con otra propiedad: fotocromismo, conductividad protónica, ferroelectricidad, quiralidad, SMM, transición de espín (Figura I.37).⁶¹

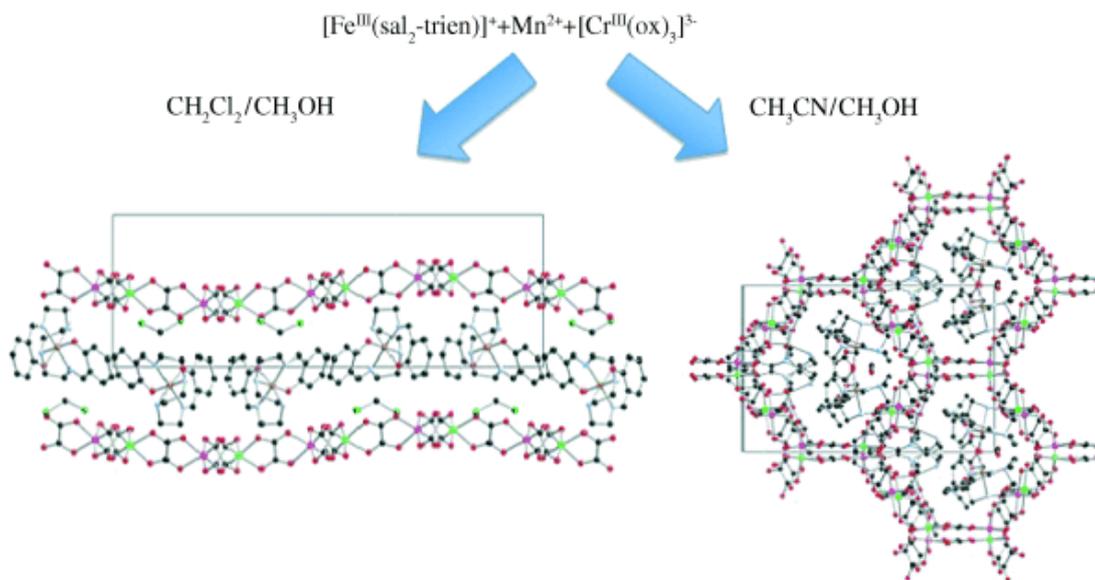


Figura I.37.- Estructura del compuesto ferroimán/compuesto de transición de espín $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{sal}_2\text{-trien})][\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{ox})_3] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$.⁶²

Se han logrado obtener nuevos tipos materiales multifuncionales al incorporar SMMs en la red tridimensional de un MOF ((Figura I.38)⁶³ o en nanotubos de carbono (Figura I.39).⁶⁴

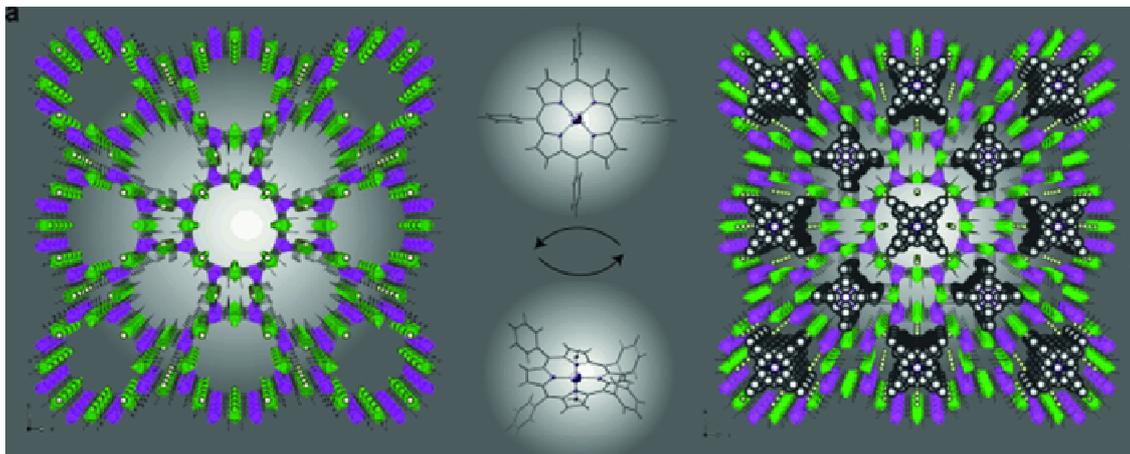


Figura I.38.- Estructura del compuesto SMM / MOF magnético.

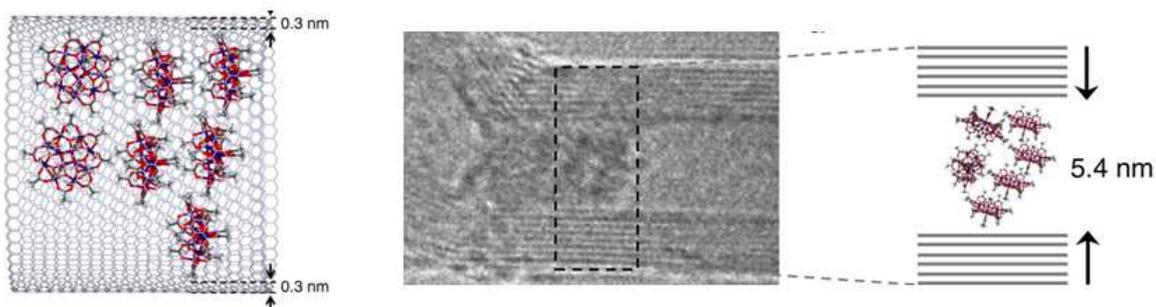


Figura I.39.- Incorporación del SMM Mn12-ac en nanotubos de carbono.

También se han logrado preparar materiales porosos que presentan desolvatación reversible (esponjas). Al perder las moléculas de disolvente el compuesto pasa de presentar transición de espín a presentar sólo la situación de alto espín (b) (Figura I.40).⁶⁵

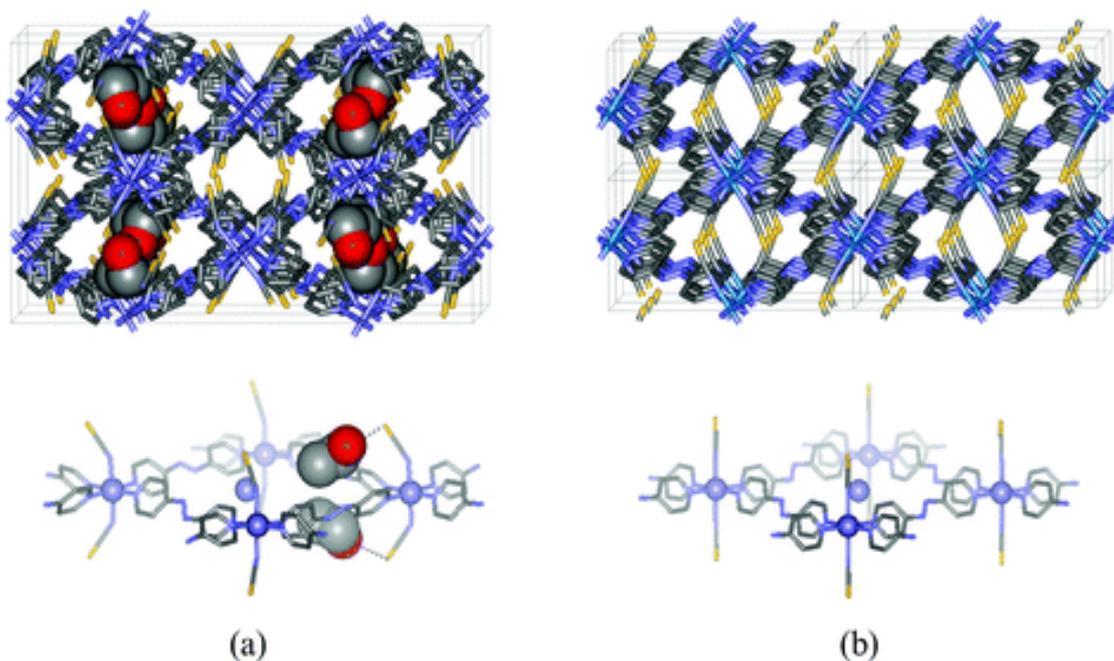


Figura I.40.- Desolvatación reversible del MOF nanoporoso (a) $Fe_2(azpy)_4(NCS)_4 \cdot (EtOH)_4$ con transición de espín a (b) $Fe_2(azpy)_4(NCS)_4$ que solo presenta la configuración de alto espín.

Otro ejemplo de tipo de materiales que pueden comportarse como esponjas magnéticas, absorbiendo o eliminando agua, tanto coordinada como no coordinada, lo que implica cambios en la estructura y, por consiguiente, en las propiedades magnéticas.

Un ejemplo relativamente reciente fue descrito por el grupo de Ohkoshi Hashimoto⁶⁶ en relación con un compuesto de cobalto y cromo, en concreto $\text{Co}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{2/3} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ (Figura I.41). Este compuesto es un sólido ferromagnético rosa con T_c de 28 K que se transforma en un compuesto azul antiferromagnético con T_N de 22 K.

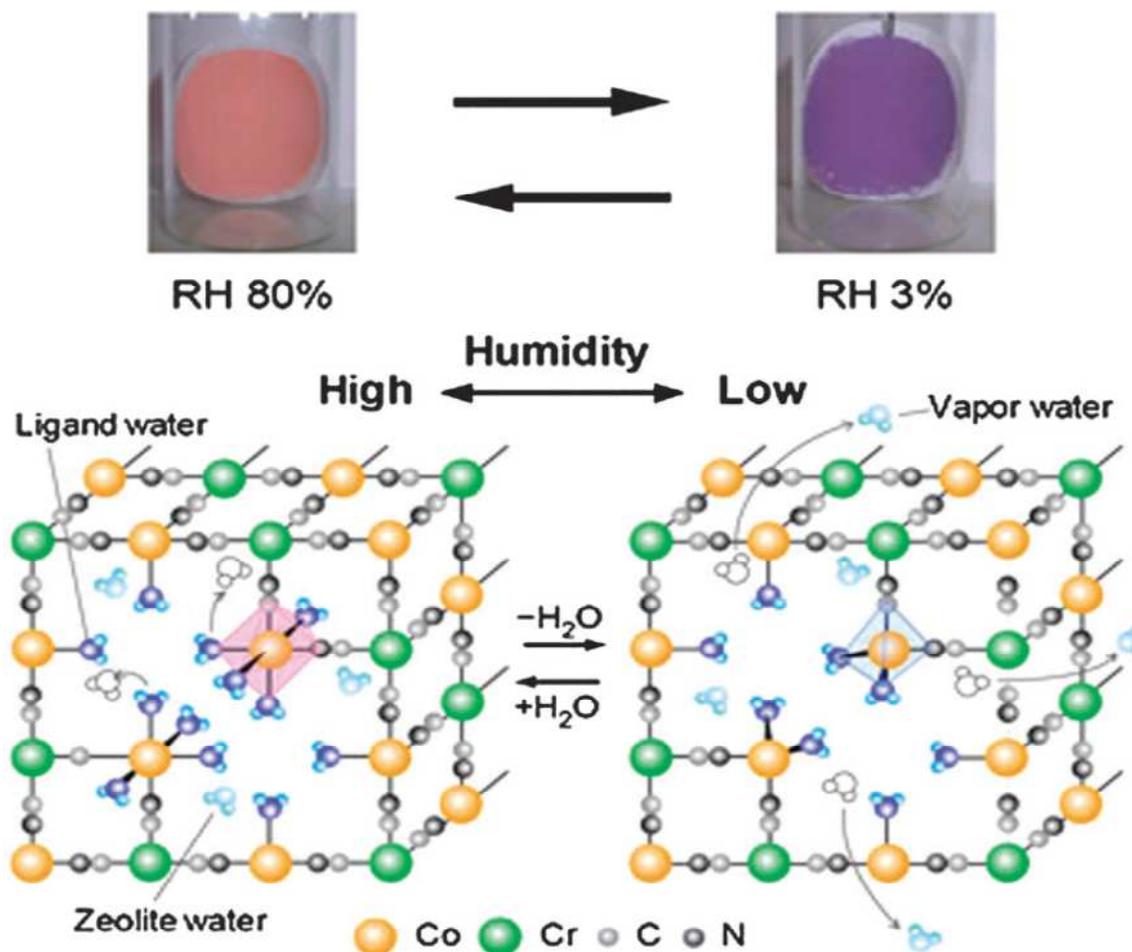


Figura I.41.- Proceso de hidratación y deshidratación del compuesto $\text{Co}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{2/3} \cdot z\text{H}_2\text{O}$.

Finalmente, hay que señalar que mucha de la actividad investigadora en este campo se dedica al procesamiento de materiales magnéticos moleculares sobre superficies con vistas a su posible incorporación en dispositivos nanoscópicos. En la Figura I.42 se indican algunos tipos generales y algunos ejemplos concretos de ordenamiento de moléculas imán sobre distintas superficies.

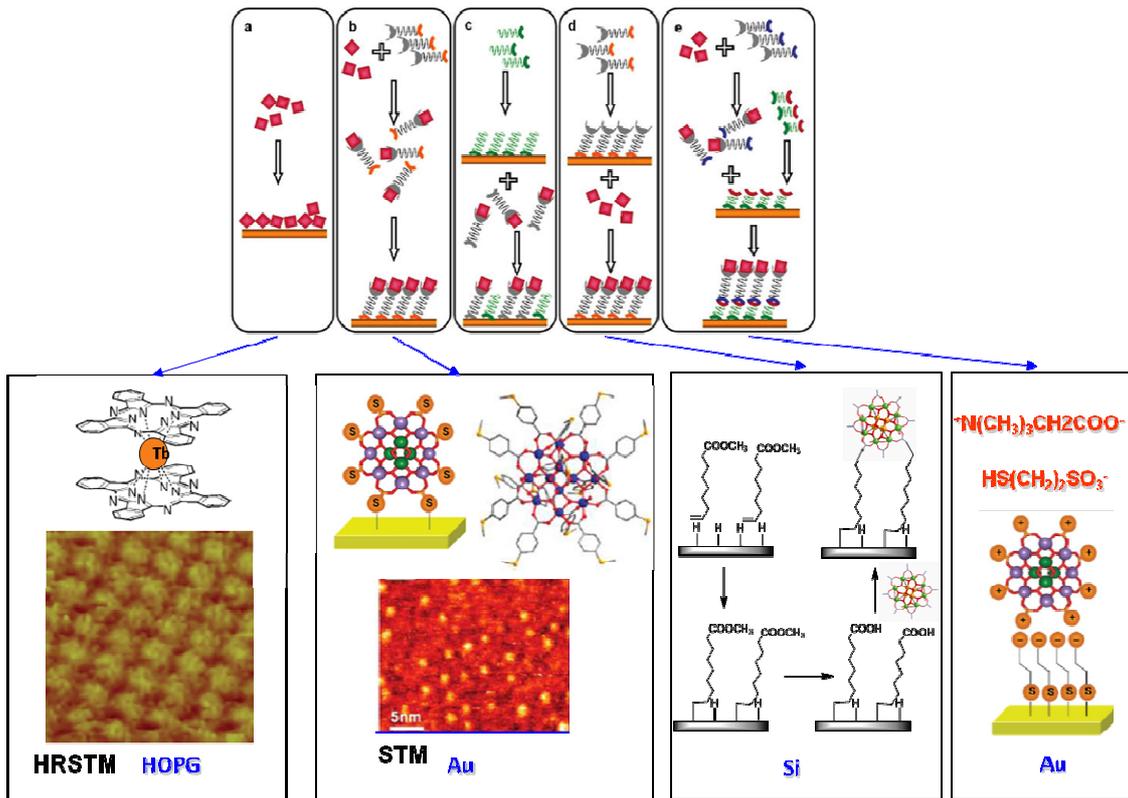


Figura I.42.- Métodos de anclaje y ordenamiento de SMM sobre superficies (arriba) y algunos ejemplos concretos (abajo).

La obtención de este tipo de sistemas es uno de los objetivos más importantes en la química de materiales ya que el número de sus posibles aplicaciones es considerable, por ejemplo, en los procesos de adsorción de gases o en catálisis.

IV.- AUTOENSAMBLAJE METAL LIGANDO Y ENSAMBLAJE DE COMPUESTOS DE COORDINACIÓN (BLOQUES DE CONSTRUCCIÓN)

En 1987 se concedió el premio Nobel de química a Pedersen, Cram y Lehn por sus trabajos relacionados con la Química Supramolecular. Lehn⁶⁷ la definió como: *la química a partir de la cual se engloban entidades de relativa complejidad que resultan de la asociación de dos o más sustancias, las cuales se unen a través de diferentes tipos de fuerzas intermoleculares*. Es decir, es la química que estudia las interacciones entre moléculas formadas a partir de dos o más productos.

En las últimas décadas y en este campo de la Química Supramolecular, el diseño y la síntesis de nuevos compuestos de coordinación ha sido un objetivo prioritario debido, no sólo a las sorprendentes estructuras encontradas, sino también a la gran variedad de propiedades físicas que pueden mostrar los distintos compuestos sintetizados.

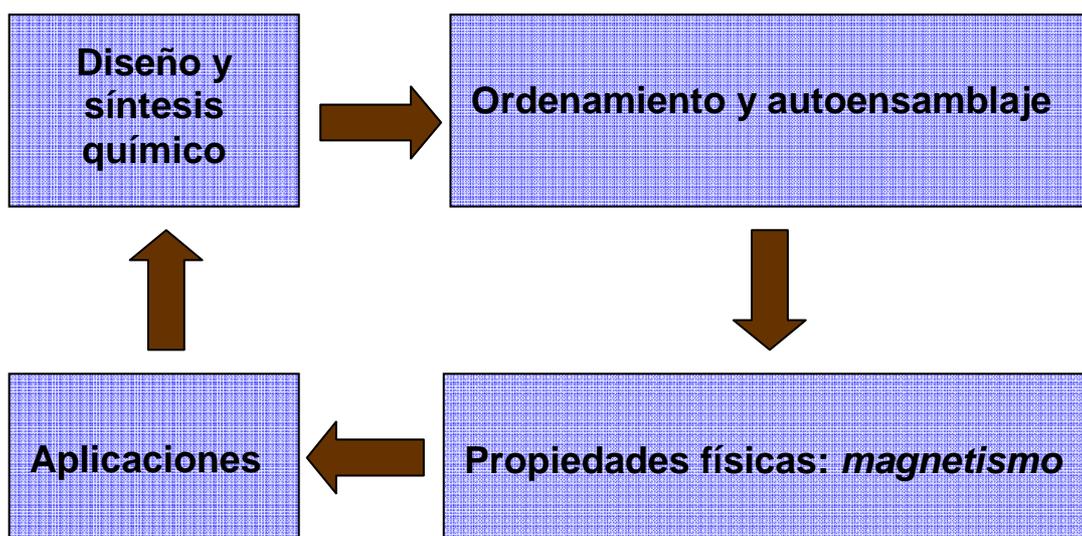


Figura I.43.- Pasos a seguir para la obtención de bloques moleculares.

Así pues, de lo que se trata es de aprovechar la capacidad sintética del químico que, junto a su conocimiento de la ordenación molecular y el autoensamblaje, le permite crear moléculas y supramoléculas con propiedades físicas interesantes, es decir nos encontramos ante una ingeniería cristalina en la que se produce una construcción planificada de nuevas moléculas y supramoléculas (Figura I.43).

Como indicamos anteriormente, el estudio de las propiedades magnéticas de estas nuevas moléculas es un objetivo fundamental del magnetismo molecular. Ahora bien para realizar una síntesis dirigida, de materiales magnéticos moleculares basados en compuestos de coordinación que tengan unas propiedades magnéticas deseadas, hay que elegir cuidadosamente los ligandos, iones metálicos y coligandos.

Si se quieren obtener compuestos polinucleares de metales de transición 3d paramagnéticos se ha de controlar muy bien el proceso de autoensamblaje de unidades mono- o dinucleares. Hay que señalar que, tanto la presencia en el ligando de grupos fenoxo, que pueden hacer de puente entre dos o más iones metálicos, como el ajuste preciso de las condiciones de reacción mediante la adición de coligandos o su generación *in situ*, juegan un papel decisivo en el control de las estructuras finales que se obtienen en el proceso de autoagregación. Así por ejemplo, la utilización de ligandos “dinucleantes”, bien compartimentales o abiertos, que son capaces de unirse simultáneamente a dos iones metálicos es, en principio, una buena estrategia para establecer nuevas rutas de auto-ensamblaje basado en unidades dinucleares de construcción.⁶⁸ Las bases de Schiff, ya sean compartimentales o que tienen uno o dos brazos imina (Figura I.44) pueden originar unidades de construcción de tipo M_2L . Si se utilizan iones Ni(II), se pueden agregar dos o más unidades de tipo Ni_2L generando nuevas estructuras con interesantes propiedades magnéticas. Pero además, si junto de estas unidades dinucleares de construcción se utilizan coligandos pequeños que pueden hacer de ligando terminal o de puente entre los iones metálicos mediante distintos modos de coordinación, tales como azida (Figura I.8), carboxilato (Figura I.7), cloruro, etc, se obtienen nuevas topologías estructurales con fascinantes propiedades magnéticas, pues dichos grupos aniónicos puente pueden propagar, como vimos anteriormente, interacciones ferro- o antiferromagnéticas, dependiendo de los modos de coordinación puente que presentan y de sus parámetros estructurales en la región del puente. Por ejemplo, se pueden obtener compuestos de coordinación polinucleares autoensamblados que se comportan como imanes monomoleculares (SMMs) debido a la combinación de un alto espín en el estado fundamental y anisotropía axial ($D < 0$). Para el diseño de compuestos de coordinación polinucleares de Ni(II) con un espín alto en el estado fundamental, es muy importante el conocimiento de los factores estructurales que gobiernan la interacción de canje magnético entre los iones Ni(II) a través de los ligando puente. A este respecto, las correlaciones magneto-estructurales teóricas y experimentales derivadas para compuestos dinucleares (apartado I.II), y las nuevas que se puedan obtener, son de gran ayuda para evaluar cualitativamente la naturaleza y la magnitud de la interacción

magnética entre los iones Ni(II) en compuestos de coordinación polinucleares y, por tanto, para obtener materiales moleculares con propiedades magnéticas previstas.

En vista de las consideraciones anteriores, podemos concluir que, para la preparación deliberada de compuestos de coordinación polinucleares con estructura y propiedades deseadas mediante un proceso de autoensamblaje, hay que, por una parte, tener un conocimiento profundo de las correlaciones magneto-estructurales y, por otra, elegir de forma apropiada: (i) el ligando, de modo que presente unos átomos dadores y modos de coordinación específicos (ii) el espín y preferencia estereoquímica del ion metálico (en el caso del Ni(II) tiene $S = 1$ y preferencia por una geometría octaédrica) (iii) los coligandos con función auxiliar y/o puente y diferentes modos de coordinación.

Los compuestos mononucleares de bases de Schiff que tiene dos grupos fenoxo en posición *cis* y dos grupos amino como átomos dadores (Figura I.44, ligandos C y E) se pueden utilizar como bloques de construcción para ensamblarlos con distintos iones metálicos y así obtener compuestos de coordinación homo- y heterotrínucleares.

Si además, el ligando tiene en posición *orto* a los grupos fenoxo otros grupos que se pueden coordinar a otros iones metálicos (metoxi, aldehído, etc) se generan dos compartimentos diferentes para los iones metálicos (Figura I.44 ligando C). Con estos ligandos compartimentales se pueden obtener compuestos homo- y heteronucleares. Particularmente, si los sustituyentes en *orto* son grupos metoxi se han logrado preparar una gran variedad de compuestos con diferentes estructuras y propiedades.⁶⁹ Debido a que, en este caso, el compartimento exterior está formado por cuatro átomos de oxígeno dadores (O_4), que tiene preferencia por iones oxofílicos como los lantánidos, estos ligandos constituyen una buena herramienta para obtener compuestos heterodinucleares y trinucleares 3d-4f.

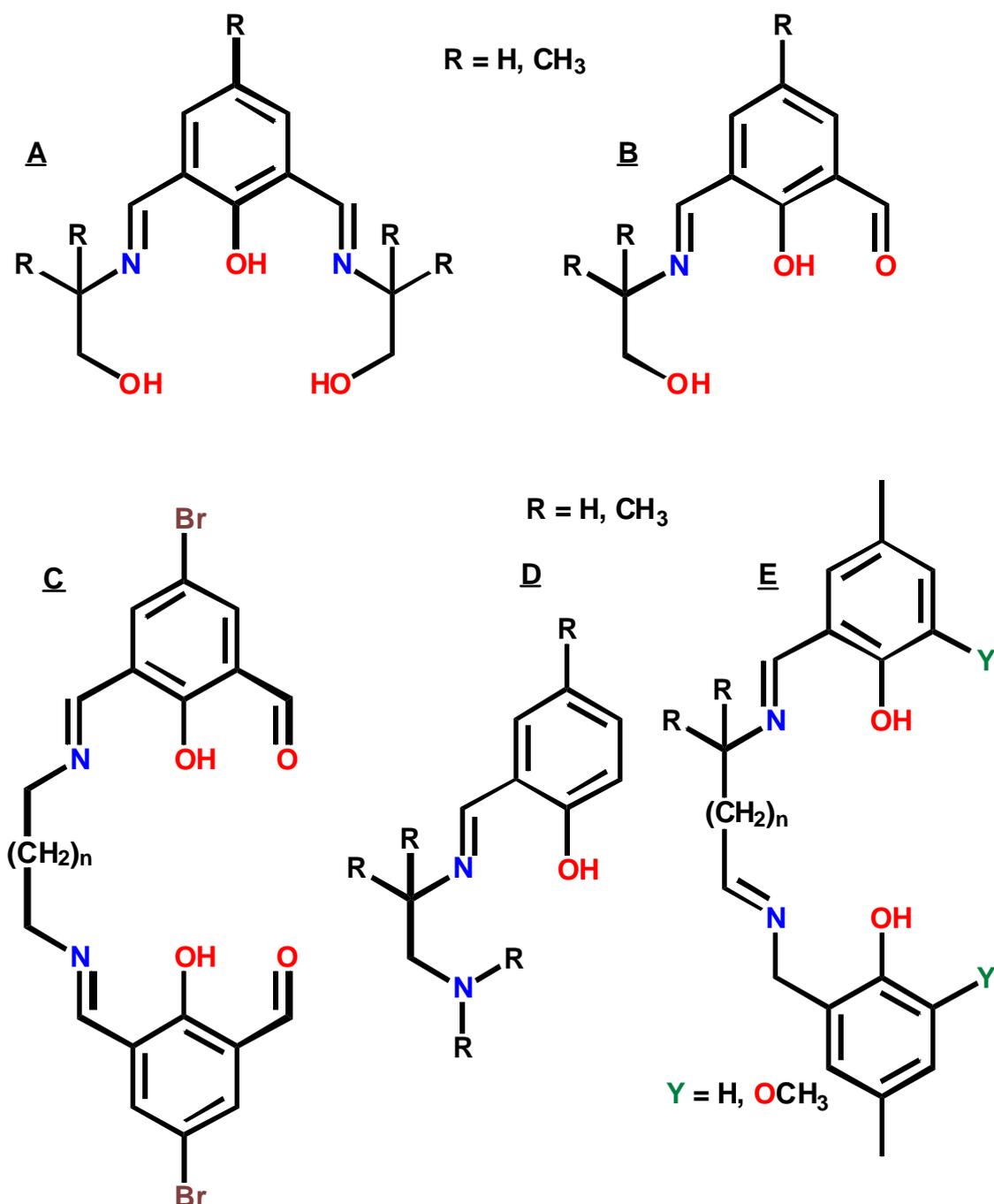


Figura I.44.- Ejemplos de bases de Schiff que pueden originar unidades de construcción de tipo M_2L con grupos difenoxo puente.

Los ligandos derivados de bases de Schiff, como los indicados en la Figura I.44, tienen un cierto grado de rigidez, que viene provocado por la existencia de dobles enlaces $C=N$ de tipo imina. Dicha rigidez limita el número de estructuras posibles, aunque la estructura final es más controlable y previsible. Si los grupos imina se eliminan, se obtendrían ligandos de una mayor flexibilidad y libertad conformacional, que, en principio, podrían conducir a compuestos polinucleares con una mayor

variedad estructural y topológica y, potencialmente, interesantes propiedades físicas. Esta es la estrategia que se ha seguido para elegir el ligando en este trabajo de Tesis Doctoral, pues pretendemos preparar un ligando tipo base de Mannich, similar al ligando base de Schiff de la Figura I.44 C, pero sin dobles enlaces imina. Además, pretendemos que los átomos de nitrógeno de los grupos amino del ligando sean aminas terciarias con grupos metilo, que son dadores de electrones y aumentan la capacidad dadora de dichos átomos y, en consecuencia, la estabilidad del compuesto de coordinación.

V.- OBJETIVOS

Esta Tesis Doctoral tiene como objetivos primordiales el diseño, síntesis, caracterización estructural y estudio, tanto desde un punto de vista experimental como teórico, de las propiedades magnéticas de nuevos materiales moleculares basados en compuestos de coordinación polinucleares a partir de iones paramagnéticos 3d ($M(II) = Cu, Ni$) y 3d-4f y un ligando compartimental muy versátil de tipo base de Mannich.

En concreto, y en vista de los antecedentes expuestos, se pretende:

1.- Preparar el ligando polidentado N_2O_4 muy versátil y flexible de tipo base de Mannich, N,N'dimetil-N-N'-bis(2-hidroxi-3-metoxi-5-metilbencil)etilendiamina, que de aquí en adelante denominaremos H_2L (Figura I.45).

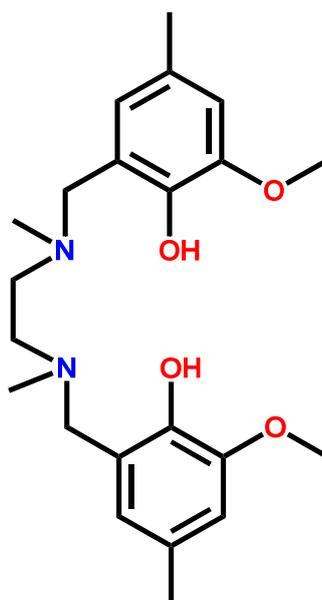


Figura I.45.- Ligando H_2L .

2.- Una vez obtenido el ligando; en primer lugar preparar una familia de compuestos de coordinación polinucleares de Ni(II) mediante un proceso de autoensamblaje del ligando H_2L , iones Ni(II) y diferentes coligandos aniónicos, (acetato, azida, acetilacetato, cloruro) utilizando distintos disolventes y relaciones molares de los reactivos. Se espera que el proceso de autoagregación transcurra a través de unidades dinucleares $[Ni_2L]^{2+}$ con grupos fenoxo puente, que después se ensamblan entre sí, bien directamente o a través de los coligandos, para dar lugar a complejos de mayor nuclearidad. En segundo lugar, se caracterizarán los compuestos obtenidos mediante técnicas espectroscópicas y por difracción de RX de monocristal, y posteriormente se realizará un estudio profundo de sus propiedades magnéticas, tanto en campo estático como alterno. Se analizará la naturaleza y magnitud de la interacción de canje magnético a través de los distintos tipos de puente, bien sean puros (con un sólo tipo de ligando puente) o mixtos (con más de un tipo de ligando puente conectando los iones metálicos) y los resultados se compararán con los obtenidos teóricamente y, en el caso de que los haya, con los previamente publicados para complejos con los mismos tipos de puente. En algunos de los compuestos obtenidos es de esperar que los ligandos puente difenoxo, o la combinación de ligandos difenoxo con otros ligandos puente, transmitan interacciones ferromagnéticas entre los iones Ni(II) que conduzcan a un estado fundamental de espín alto. En estos casos analizaremos si los compuestos presentan comportamiento SMM.

3.- Preparar y caracterizar estructural y magnéticamente una serie de compuestos de coordinación homo-y heterotrínucleares de tipo Cu-M-Cu a partir de unidades mononucleares CuL , bien generadas *in situ* o previamente formadas, y diferentes iones metálicos de transición ($M(II) = Mn, Co, Ni, Cu$; $M(III) = Cr, Dy$). Asimismo, se calcularán las constantes de acoplamiento mediante métodos DFT y se compararán con las obtenidas experimentalmente. El fin último de este trabajo es conocer como factores tales como la presencia de grupos metoxi en posición *orto* al grupo hidroxilo del anillo de fenilo, la flexibilidad del ligando y el tipo de contra-anión, afectan a la estructura y propiedades magnéticas de estos compuestos cuando se comparan con compuestos similares obtenidos con ligandos análogos que o bien no contienen el grupo metoxido o bien son de tipo base de Schiff. Para el compuesto Cu-Dy-Cu, que contiene al ión Dy^{III} que es muy anisotrópico, se estudiará si presenta comportamiento SMM.

4.- Preparar compuestos dinucleares 3d-4f (3d = Cu(II) y Ni(II)) haciendo reaccionar, primero, el ligando precursor con la sal del ión metálico de transición y,

posteriormente, con la sal de coordinación del ión lantánido. En este proceso se espera que en el sitio interno de coordinación, que es de tipo N_2O_2 , se introduzcan los iones 3d. Estos iones 3d, que tienen preferencia octaédrica de coordinación, tendrán posiciones vacantes que podrán saturar, además de con los grupos fenoxo puente del ligando compartimental, con ligandos exógenos, monocoordinados o puente, que puede provenir o bien de las sales de los compuestos metálicos utilizados o bien ser introducido posteriormente, como por ejemplo, azidas, acetatos, etc. Las posiciones de coordinación del lantánido correspondiente se saturarán, preferentemente, con átomos de oxígeno que pueden provenir o bien del disolvente o bien de ligandos exógenos o contraiones. Esquemáticamente, en la Figura I.46 se recoge el método de síntesis y el tipo de compuesto que se desea obtener. Los compuestos se caracterizarán espectroscópicamente y estructuralmente y se estudiarán sus propiedades magnéticas, con el fin de establecer la relación entre la interacción de canje y los parámetros estructurales del grupo o grupos puente entre los iones 3d y 4f. Se compararán los resultados magneto-estructurales obtenidos con los calculados teóricamente y con los disponibles para compuestos 3d-4f análogos con otros ligandos compartimentales. Finalmente, se estudiará si estos compuestos presentan comportamiento de SMM.

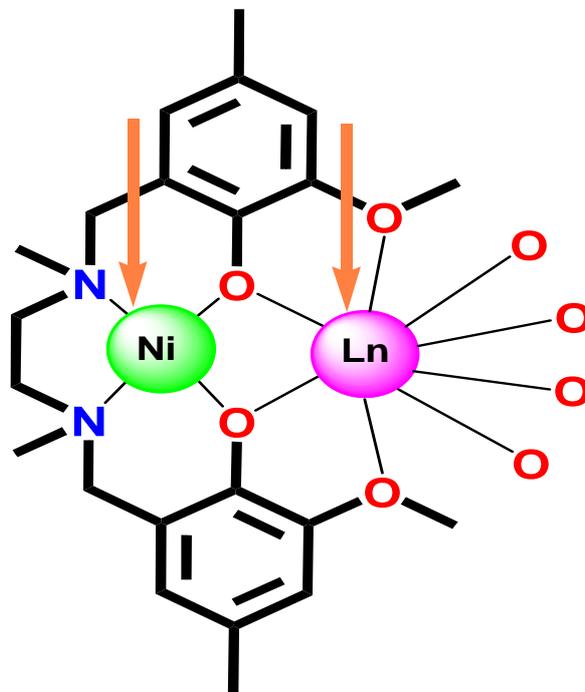


Figura I.46.- Tipo de estructura que se espera obtener.

VII.- BIBLIOGRAFÍA

¹ A.J. Blake, N.R. Champness, P. Hubberstey, W.-S. Li, M.A. Withersby, M. Schöder. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 183, 117; b) M. J. Zaworotko. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2000**, 39, 3052; c) B. Moulton, M.J. Zaworotko. *Chem. Rev.*, **2001**, 101, 1629; d) S.A. Oxtoby, N. R. Champness, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 246, 145. e) M. Eddaoudi, D.B. Moler, H. Li, B. Chen, T.M. Reinecke, M. O'Keefe, O.M. Yaghi. *Acc. Chem. Res.*, **2001**, 34, 319; f) R. Batten. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **2001**, 5, 107; g) C. Janiak. *Dalton Trans.*, **2003**, 2781; h) S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-I. Noro. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 2334; i) J.L. Rowsell, O.M. Yaghi. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2004**, 73, 3; j) N.W. Ockwing, O. Delgado-Friedrichs, M. O'Keefe, O.M. Yaghi. *Acc. Chem. Res.*, **2005**, 38, 178; k) C.E. Plecnik, S.M. Lin, S.G. Shore. *Acc. Chem. Res.*, **2003**, 36, 449; l) J.C.G. Bünzli. *Acc. Chem. Res.*, **2006**, 39, 53; m) S. Kitagawa, K. Uemura. *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, 34, 109; n) R.C. Evans, P. Douglas, C.J. Winscom. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 2093; o) M.D. Ward. *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, 251, 1663; p) B.M. Foxman, M.D. Ward. Eds, *Molecules in the Solid State, MRS Bulletin* **2007**, vol 32, n°7; q) A.Y. Robin, K.M. Fromm. *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, 2127, Coordination Polimers: design, Analysis and application. S. R. Batten, S. N. Neville, D. R. Turner, RSC publishing **2009**; (r) *Magnetism: Molecules to Materials, vols. I–V*, J. S. Miller and M. Drillon, (Ed.), Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2001-2004**; (s) Photofunctional Transition Metal Complexes. Structure and Bonding, 123 Edited by Vivian W. W. Yam, Series edited by D. Michael P. Mingos. Springer: Berlin, Heidelberg, New York. **2007**; (u) A. Messerschmidt, R. Huber, T. Poulos, K. Wieghardt. *Handbook of Metalloproteins* (Eds.), Wiley, Chichester, **2001**; (v) O.N. Temkin. *Catalysis with metal complexes*, Wiley and sons, **2012** (w) *Molecular Magnetism: From Molecular Assemblies to the Devices*; NATO ASI Series; E. Coronado, P. Delhaes, D. Gatteschi, J.S. Miller. Eds.; Kluwer Academic Publishers, **1996**; Vol. E-321 (x) Introduction to Molecular Magnetism: From Transition Metals to Lanthanides. C. Benelli, D. Gatteschi, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2015**.

² B. Bleaney, K.D. Bowers. *Proc. Roy. Soc. Ser(A)*. **1952**, 214, 451.

³ *Magneto-Structural Correlations in Exchange Coupled Systems*, R.D. Willett, D. Gatteschi, O. Kahn (Editores), Nato Science Series C, **1984**, y referencias.

⁴ J. Bartolomé, F. Luis, J.F. Fernández. *Molecular Magnets: Physics and Applications*, Ed., Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, **2014**.

⁵ (a) L. Bogani, W. Wernsdorfer. *Nat. Mat.*, **2008**, 7, 179; (b) R. Vincent, S. Klyatskaya, M. Ruben, W. Wernsdorfer, F. Balestro. *Nature*, **2012**, 488, 357; (c) M. Ganzhorn, S.

Klyatskaya, M. Ruben, W. Wernsdorfer. *Nature Nanotech.*, **2013**, 8, 165; (d) M. Jenkins, T. Hümmer, M.J. Marínez-Pérez, J. García-Ripoll, D. Zueco, F. Luis. *New. J. Physics*, **2013**, 15, 095007; (e) V.A. Dediu, L.E. Hueso, I. Bergenti, C. Taliani. *Nat. Mater.*, **2009**, 8, 707; (f) M. Prezioso, A. Riminucci, P. Graziosi, I. Bergenti, R. Rakshit, R. Cecchini, A. Vianelli, F. Borgatti, N. Haag, M. Willis, A.J. Drew, W.P. Gillin, V.A. Dediu. *Adv. Mater.*, **2013**, 25, 534; (g) M. Mannini, F. Pineider, C. Danieli, F. Totti, L. Sorace, Ph. Sainctavit, M.-A. Arrio, E. Otero, L. Joly, J.C. Cezar, A. Cornia, R. Sessoli. *Nature*, **2010**, 468, 417; (h) S. Thiele, F. Balestro, R. Ballou, S. Klyatskaya, M. Ruben, W. Wernsdorfer. *Science*, **2014**, 344, 1135.

⁶ (a) A.R. Rocha, V.M. García-Suárez, S.W. Bailey, C.J. Lambert, J. Ferrerand, S. Sanvito. *Nat. Mater.*, **2005**, 4, 335; (b) M. Affronte. *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19, 1731.

⁷ R. Sessoli, M.-E. Boulon, A. Caneschi, M. Mannini, L. Poggini, F. Wilhelm, A. Rogalev. *Nat. Phys.*, **2015**, 11, 69.

⁸ (a) M.N. Leuenberger, D. Loss. *Nature*, **2001**, 410, 789; (b) A. Ardavan, O. Rival, J.J.L. Morton, S.J. Blundell, A.M. Tyryshkin, G.A. Timco, R.E.P. Winpenny. *Phys. Rev. Lett.*, **2007**, 98, 57201; (c) P.C.E. Stamp, A. Gaita-Ariño. *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19, 1718; (d) M.J. Martínez-Pérez, S. Cardona-Serra, C. Schlegel, F. Moro, P.J. Alonso, H. Prima-García, J.M. Clemente-Juan, M. Evangelisti, A. Gaita-Ariño, J. Sesé, J. Van Slageren, E. Coronado, F. Luis, *Phys. Rev. Lett.*, **2012**, 108, 247213.

⁹ M. Botta. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 399.

¹⁰ M. Ohba, K. Joneba, G. Agusti, M.C. Muñoz, A.B. Gaspar, J.A. Real, M. Yamasaki, S. Sakari, S. Kitagawa. *Angew. Chem. Int., Ed.*, **2009**, 48, 4767.

¹¹ (a) M. Evangelisti, O. Roubeau, E. Palacios, A. Camon, T. Hooper, E.K. Brechin, J.J. Alonso. *Angew. Chem. Int., Ed.*, **2011**, 50, 6606; (b) F.S. Gou, J.D. Leng, J.L. Lin, M.L. Tong. *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 405.

¹² R. Sessoli. *Angew. Chem. Int., Ed.*, **2012**, 51, 43.

¹³ E. Ruiz, S. Alvarez, A. Rodríguez-Forteza, P. Alemany, Y. Pouillon, C. Massobrio. *Magnetism: Molecules to Materials II*, J. S. Miller, M. Drillon (Eds), **2001**, pag. 227, Wiley-VCH, Weinheim, Germany.

¹⁴ D.L. Lewis, W.E. Hatfield, D.J. Hodgson. *Inorg. Chem.*, **1972**, 2216.

¹⁵ H. Crawford, H. Richardson, D.J. Hodgson, W.E. Hatfield. *Inorg. Chem.*, **1976**, 15, 2017.

- ¹⁶ a) P. Hay, J.C. Thibeaut, R. Hoffman. *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 4884; (b) O. Kahn, B. Briant. *J. Chem. Soc. Faraday Trans II*, **1976**, 72, 268.
- ¹⁷ (a) E. Ruiz, P. Alemany, S. Alvarez, J. Cano. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997** 119, 1297; (b) E. Ruiz, P. Alemany, S. Alvarez, J. Cano. *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 3683.
- ¹⁸ (a) P. Chaudhurri, R. Warner, T. Weyhermuller. *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 5134; (b) L.K. Thompson, S.K. Mandall, S.S Tandom, J.N. Bridson, M.K. Park. *Inorg.Chem.*, **1986**, 35, 3117.
- ¹⁹ D. Venegas-Yazigi, D. Aravena, E. Spodine, E. Ruiz, S. Alvarez. *Coordination Chemistry Reviews*, **2010**, 254, 2086.
- ²⁰ A, Rodríguez-Forteza, E. Ruiz, P. Alemany, S. Alvarez. *Monatshefte fur chemie*, **2003**, 134, 307.
- ²¹ (a) P. Seppälä, E. Colacio, A.J. Mota, R. Sillanpää. *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 11096; (b) P. Seppälä. *Chem.*, **2009**, 19, 1718; (C) M.J. Martínez-Pérez, S. Cardona-Serra, C. Schlegel, F. Moro, P.J. Alonso, H. Prima-García, J.M. Clemente-Juan, M. Evangelisti, A. Gaita-Ariño, J. Sesé, J. Van Slageren, E. Coronado, F. Luis. *Phys. Rev. Lett.*, **2012**, 108, 247213.
- ²² (a) R. Biswas, S. Giri, S.K. Saha, A. Ghosh. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 2916; (b) K.K. Nanda, L.K. Thompson, J.N. Bridson, K. Nag. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1994**, 1337; (c) M.A. Halcrow, J.S. Sun, J.C. Huffman, G. Christou. *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 4167; (d) J.M. Clemente-Juan, B. Chansou, B. Donnadieu J.P. Tuchages. *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 5515; (e) X. H. Bu, M. Du, L. Zhang, D.Z. Liao, J.K. Tang, R.H. Zhang, M. Shionoya. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2001**, 593; (f) M. P. Palacios, A.J. Mota, J.E. Perea-Buceta, F.J. White, E.K. Brechin, E. Colacio. *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 10156. (g) M. Pait, Avijit, S., E. Colacio, D. Ray. *Proceedings of the National Academy of Sciences, India, Section A: Physical Sciences*, **2014**, 84, 189.
- ²³ M. Kato, Y. Muto. *Coord. Chem. Rev.*, **1988**, 92, 45.
- ²⁴ (a) E. Colacio, J.M. Domínguez-Vera, M. Ghazi, R. Kivekäs, M. Klinga, J.M. Moreno. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 441; (b).M. Inoue, M. Kubo. *Inorg. Chem.*, **1970**, 9, 2311.
- ²⁵ O. Khan. *"Molecular Magnetism"*, Verlag-VCH, weinheim, Germany, **1993**.
- ²⁶ (a) E. Colacio, J.P. Costes, R. Kivekäs, J.P. Laurent, J. Ruiz. *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 4240; (b) E. Colacio, J.M. Domínguez-Vera, J.P. Costes, R. Kivekäs, J.P. Laurent, J. Ruiz. *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 4240; (c) E. Colacio, M. Ghazi, R. Kivekas, J.M. Moreno, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 2882.

- ²⁷ A. Rodríguez-Forteza, P. Alemany, S. Alvarez, E. Ruiz. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 1297.
- ²⁸ A. Escuer, J. Esteban, S.P. Perlepes, T.C. Stamatatos. *Coord.Chem. Rev.*, **2014**, 275, 87; (b) J. Ribas, A. Escuer, M. Monfort, R. Vicente, R. Cortés, L. Lezama, T. Rojo. *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 193, 1027; (c) J. Ribas, A. Escuer, M. Monfort, R. Vicente, R. Cortés, L. Lezama, T. Rojo, M.A.S. Goher. *Magnetism: Molecules to Materials II*, J. S. Miller, M. Drillon (Eds), **2001**, 307, Wiley-VCH, Weinheim, Germany.
- ²⁹ F. Fabrizi de Biani, E. Ruiz, J. Cano, J.J. Novoa, S. Alvarez, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 3221.
- ³⁰ S. Sasmal, S. Hazra, P. Kundu, S. Majumder, N. Aliaga-Alcalde, E. Ruiz, S. Mohanta. *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 9517.
- ³¹ F. Palacio. *Molecular Magnetism: From Molecular Assemblies to the Devices*, p.5, NATO ASI Series, Kluwer: Dordrecht **1995**.
- ³² (a) *Magnetism: Molecules to Materials*, Vol. I-V, (eds. Miller, J. S.; Drillon, M.), Wiley-VCH, Weinheim, **2001-2005**. (b) O. Khan. *Adv. Inorg. Chem.*, **1995**, 43, 179. (c) J.S. Miller, A. Epstein. *MRS Bulletin*, **2000**, 25, 11; (d) O. Khan, *Acc. Chem. Res.*, **2000**, 33, 647; (e) M. Sorai, M. Nakano, Y. Miyazaki. *Chem. Rev.*, **2006**, 106, 976.
- ³³ a) M. Verdaguer, A. Bleuzen, V. Marvaud, J. Vaissermann, M. Seuleiman, C. Desplanches, A. Scullier, C. Train, R. Garde, G. Gelly, C. Lomenech, I. Rosenman, P. Veillet, C. Cartier, F. Villain. *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 190, 1023; (b) M. Verdaguer, G. Girolami. *Magnetism: Molecules to Materials*, Vol. V, p. 261. (eds. Miller, J.S.; Drillon, M.), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- ³⁴ A. Rodríguez-Diéguez, R. Kivekäs, R. Sillanpää, J. Cano, F. Lloret, V. McKee, H. Stoeckli-Evans, E. Colacio. *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 10537 ; (b) R. Lescouëzec, L.M. Toma, J. Vaissermann, M. Verdaguer, F.S. Delgado, C. Ruiz-Pérez, F. Lloret, M. Julve. *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249, 2691.
- ³⁵ a) Ohba, M.; Okawa, K. *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 198, 313; (b) E. Colacio, M. Ghazi, H. Stoeckli-Evans, F. Lloret, J.M. Moreno. *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 4876; (c) Przychodzen, T. Korzeniak, R. Podgajni, B. Sieklucka. *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, 2234; (D) L.M. Beltran, J.R. Long. *Acc. Chem. Res.*, **2005**, 38, 325.
- ³⁶ M. Clemente-León, E. Coronado, C.J. Gómez-García, A. Soriano-Portillo. *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 5653, y referencias.
- ³⁷ D. Luneau, P. Rey. *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249, 2591.

- ³⁸ a) D. Armentano, G. De Munno, T.F. Mastropietro, M. Julve, F. Lloret. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 10778; (b) A. Rodríguez-Diéguez, E. Colacio. *Chem. Commun.*, **2006**, 4140.
- ³⁹ (a) D. Gatteschi, R. Sessoli. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 268. (b) D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain, Molecular Nanomagnets, Oxford University, Press: Oxford, UK, **2006**.
- ⁴⁰ J.M. Zadrozny, J. Liu, N.A. Piro, C.J. Chang, S. Hill, J.R. Long. *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 3927; (b) J. Vallejo, I. Castro, R. Ruiz-García, J. Cano, M. Julve, F. Lloret, G. De Munno, W. Wernsdorfer, E. Pardo. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 15704; (c) J.-L. Liu, K. Yuan, J.-D. Leng, L. Ungur, W. Wernsdorfer, F.-S. Guo, L. F. Chibotaru, M.-L. Tong, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 8538; (d) J. Ruiz, G. Lorusso, M. Evangelisti, E.K. Brechin, S.J. Pope, E. Colacio. *Inorg Chem.*, **2014**, 7, 3586.
- ⁴¹ Algunas revisiones: (a) Rebilly, J.-N. Rebilly, T. Mallah. *Struct. Bond.*, **2006**, 122, 103; (b) R. Bagai, G. Christou. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 1011; (c) G.A. Craig, M. Murrie. *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44, 2135; (d) G. Aromí, E.K. Brechin. *Struct. Bond.*, **2006**, 122; (e) "Molecular Magnets", themed issue (E.K. Brechin, Ed.), *Dalton Trans.*, **2010**.
- ⁴² (a) C.J. Milios, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, S. Moggach, S. Parsons, S.P. Perlepes, G. Christou, E.K. Brechin. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 2754; (b) R. Inglis, S.M. Taylor, L.F. Jones, G.S. Papaefstathiou, S.P. Perlepes, S. Datta, S. Hill, W. Wernsdorfer, E.K. Brechin. *Dalton Trans.*, **2009**, 9157.
- ⁴³ Y.-G. Li, W. Wernsdorfer, R. Clérac, I.J. Hewitt, C.E. Anson, A.K. Powell. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 30, 4926.
- ⁴⁴ J.M. Zadrozny, D.J. Xiao, M. Atanasov, G.J. Long, F. Grandjean, F. Neese, J.R. Long. *Nat. Chem.*, **2013**, 5, 577.
- ⁴⁵ Algunas revisiones (a) R. Sessoli, A.K. Powell. *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, 253, 2328; (b) M. Andruh, J.P. Costes, C. Diaz, S. Gai. *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 3342; (c) M. Andruh. *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 3015; (d) J.W. Sharples, D. Collison. *Coord. Chem. Rev.*, **2014**, 260, 1; (e) L. Rosado, E. Carolina Sañudo. *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 8771.
- ⁴⁶ Algunas revisiones: (a) Y.N. Guo, G.F. Xu, Y. Guo, J. Tang. *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 9953; (b) L. Sorace, C. Benelli, D. Gatteschi. *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 3092; (c) J. Luzon, R. Sessoli. *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 13556; (d) J.M. Clemente-Juan, E. Coronado, A. Gaita-Ariño. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 7464; (e) D.N. Woodruff, R.E.P. Winpenny, R. A. Layfield, *Chem. Rev.*, **2013**, 113, 5110; (f) P. Zhang, Y.-N. Guo and J.

Tang, *Coord. Chem. Rev.*, **2013**, 257, 1728; (g) R.A. Layfield, M. Murugesu (eds), *Lanthanides and Actinides in Molecular Magnetism*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2015**. (h) Tang, P. Zhang, in *Lanthanide Single Molecule Magnets*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2015; (i) F. Habib, M. Murugesu. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, 3278; (j) R.A. Layfield. *Organometallics* **2014**, 33, 1084; (k) B. W. Wang, S. Gao, *The Rare Earth Elements, Fundamental and Applications*, Ed. D. A. Atwood, John Wiley and sons, **2012**; (l) *Molecular Magnets: Physics and Applications*, Ed. J. Bartolomé, F. Luis, J.F. Fernández, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 2014; (m) G. Aromí, E.K. Brechin. *Struct. Bond.* **2006**, 122, 1.

⁴⁷ K.R. Meihaus; J.R. Rinehart; J.R. Long. *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 8484 y referencias.

⁴⁸ C.R. Ganivet, B. Ballesteros, G. de la Torre, J.M. Clemente-Juan, E. Coronado, T. Torres. *Chem. Eur. J.*, **2013**, 19, 1457.

⁴⁹ a) J.D. Rinehart, M. Fang, W.J. Evans, J.R. Long. *Nature Chem.*, **2011**, 3, 53, 542; (b) J.D. Rinehart, M. Fang, W.J. Evans, J.R. Long. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 14236.

⁵⁰ (a) S.K. Langley, D.P. Wielechowski, V. Vieru, N.F. Chilton, B. Moubaraki, L.F. Chibotaru, K.S. Murray, B.F. Abrahams. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2013**, 52, 12014; (b) M. Hołyńska, D. Premužić, I.-R. Jeon, W. Wernsdorfer, R. Clérac, S. Dehnen, *Chem. – Eur. J.*, **2011**, 17, 9605; (c) S.K. Langley, D.P. Wielechowski, V. Vieru, N.F. Chilton, B. Moubaraki, L.F. Chibotaru, K.S. Murray. *Chem. Sci.*, **2014**, 5, 3246.

⁵¹ Algunas revisiones: a) R. Lescouëzec, L.M. Toma, J. Vaissermann, M. Verdagner, F. S. Delgado, C. Ruiz-Pérez, F. Lloret, M. Julve. *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249, 2691; (b) C. Coulon, H. Miyasaka, R. Clérac. *Struct. Bond.*, **2006**, 122, 163. (c) K. Bernot, L. Bogani, A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 7947.

⁵² A. Caneschi, D. Gatteschi, N. Laloti, C. Sangregorio, R. Sessoli, G. Venturi, A. Vindigni, A. Rettori, M.G. Pini, M.A. Novak. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40, **2001**, 1760.

⁵³ M.G.F. Vaz, A. Rafael A. Cassaro, H. Akpınar, J.A. Schlueter, P.M. Lahti, M.A. Novak. *Chem. Eur. J.*, **2014**, 20, 5460.

⁵⁴ a) M. Clemente-León, E. Coronado, C. Martí-Gastaldo, F.M. Romero. *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 473; (b) *Multifunctional Molecular Materials*, L. Ouahab, Ed. Pan Stanford Publishing, Singapore, **2013**; (c) T. Grancha, J. Ferrando-Soria, M. Castellano, M. Julve, J. Pasán, D. Armentano, E. Pardo. *Chem. Commun.*, **2014**, 50,

7569; (d) G. Rogez, C. Massobrio, P. Rabu, M. Drillon. *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 1031.

⁵⁵ (a) C. Train, M. Gruselle, M. Verdaguer. *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 3297; (b) M. Gruselle, C. Train, K. Boubekour, P. Gredin, N. Ovanesyan, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, 2491; (c) K. Inoue, S.-I. Ohkoshi, H. Imai. *Magnetism: Molecules to Materials*, Vol. V, p. 41. (eds. Miller, J.S.; Drillon, M.), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.

⁵⁶ P. Day, E. Coronado, *Magnetism: Molecules to Materials*, Vol. V, p. 105. (eds. Miller, J.S.; Drillon, M.), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.

⁵⁷ (a) Maspoch, Ruiz-Molina, J. Veciana, *Magnetism: Molecules to Materials*, Vol. V, p. 261. (eds. Miller, J.S. Drillon, M.), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**. (b) C.J. Kepert, *Chem. Commun.*, **2006**, 695.

⁵⁸ R. Clément, S. Decurtins, M. Gruselle, C. Train. *Monats. Chem.*, **2003**, 134, 117.

⁵⁹ E. Coronado, J.R. Galán-Mascarós, C.J. Gómez-García, V. Laukhin. *Nature*, **2000**, 408, 447.

⁶⁰ H. Hiraga, H. Miyasaka, K. Nakata, T. Kajiwara, S. Takaishi, Y. Oshima, H. Nojiri, M. Yamashita. *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 9661.

⁶¹ M. Clemente-León, E. Coronado, C.J. Gómez-García, M. López-Jordá, A. Camón, A. Repoll, F. Luis. *Chem. Eur. J.*, **2014**, 20, 1669 y referencias.

⁶² M. Clemente-León, E. Coronado, M. López-Jordá, G. Mínguez-Espallargas, A. Soriano-Portillo, J.C. Waerenborgh, *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16, 2207.

⁶³ M. Mon, A. Pascual-Álvarez, T. Grancha, J. Cano, J. Ferrando-Soria, F. Lloret, J. Gascon, J. Pasán, D. Armentano, E. Pardo. *Chem. Eur. J.* 10.1002/chem.201504562 (**2016** en la web).

⁶⁴ M.C. Giménez-López, F. Moro, A. La Torre, C.J. Gómez-García, P.D. Brown, J. van Slageren A.N. Khlobystov. *Nature Commun.*, **2011**, 2, 407.

⁶⁵ G.J. Halder, C.J. Kepert, B. Moubaraki, K.S. Murray, J.D. Cashion. *Science*, **2002**, 298, 1762.

⁶⁶ S. Ohkoshi, K. Arai, Y. Sato, K. Hashimoto. *Nat. Mater.*, **2004**, 3, 857 (b) E. Coronado, G. Mínguez Espallargas. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, 1525; (b) A. Cornia, A.F. Costantino, L. Zoppi, A. Caneschi, D. Gatteschi, M. Mannini, R. Sessoli, *Struct. Bond.*, **2006**, 122, 133; (c) A. Cornia, M. Manini, P. Saintavit, R. Sessoli. *Chem. Soc. Rev.* 2011, 40, 3076; (d) M. Cavallini, M. Facchini, C. Alboreti, F. Biscarini. *Phys.*

Chem. Chem. Phys., **2008**, 10, 784; (e) N. Domingo, E. Bellido, D. Ruiz-Molina. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 258.

⁶⁷ J.M. Lehn, J. Inlus. *Phenom*, **1988**, 6, 351.

⁶⁸ M. Pait, A. Bauzá, A. Frontera, E. Colacio, D. Ray. *Inorg. Chem.*, **2015**, 137, 9254.

⁶⁹ M. Andruh. *Dalton Trans.* **2015**, 44, 16633.

CAPÍTULO 1

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL LIGANDO

CAPÍTULO 1: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL LIGANDO N,N'-DIMETIL-N,N'-BIS(2-HIDROXI-3-METOXI-5-METILBENCIL)ETILENDIAMINA (H₂L)

1.1.- INTRODUCCIÓN

Entre los factores que influyen en la estructura final que adopta un complejo se encuentran las características de sus ligandos (tipo y distribución de sus átomos dadores, flexibilidad, impedimentos estéricos de algunos grupos coordinantes, etc). Así, mediante la elección de ciertas moléculas o bloques de construcción, pueden formarse estructuras que, en muchos casos, tienen formas predecibles. Estos bloques de construcción se pueden clasificar, según la terminología de Cram¹ que fue el primer autor en utilizar el término *química receptor-sustrato*, en dos grandes grupos: sustrato y receptores.

- **Sustrato:** iones metálicos o compuestos de coordinación con posiciones lábiles.

- **Receptor:** ligandos diseñados con geometrías definidas y capaces de formar enlaces adecuados para combinarse al sustrato.

Para obtener el complejo deseado es necesario tener un ligando (receptor) que se adapte de forma óptima, al sustrato (por tamaño, distribución de átomos dadores, flexibilidad, etc).

En base a esto, el ligando N,N'-dimetil-N,N'-bis(2-hidroxi-3-metoxi-5-metilbencil)etilendiamina, en adelante abreviado como H₂L (Figura 1.1), que ha sido utilizado para la realización de este trabajo, presenta varios aspectos que lo hacen de especial interés.

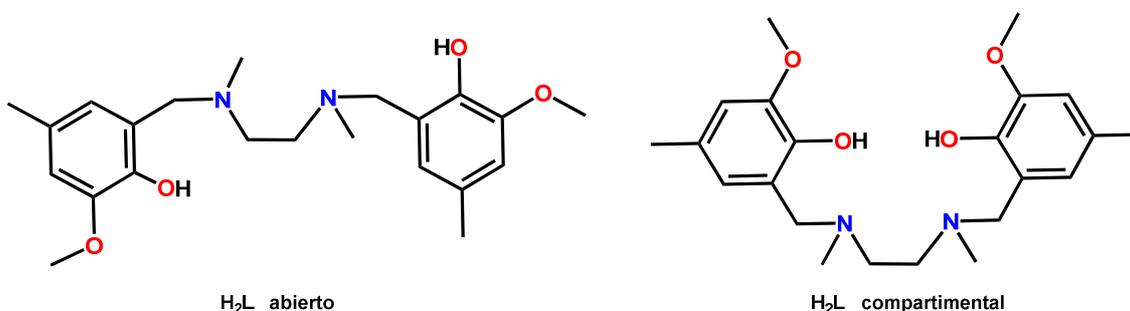


Figura 1.1.- Vistas del ligando en forma abierta y cerrada (compartimental).

Es un ligando flexible. Una de las posibles clasificaciones de los ligandos hace referencia al grado de rigidez que presentan estos compuestos y permite clasificarlos en: *rígidos*, *semirígidos* o *flexibles*.²⁻³⁻⁴

El empleo de ligandos **rígidos** reduce el número de estructuras posibles, aunque permite una fácil previsión de las características finales del sistema. Los ligandos **semirígidos**, por su parte, proporcionan conformaciones preferentes a la hora de la unión sustrato-receptor que ayuda al conocimiento de la estructura final.⁵ Los ligandos **flexibles** proporcionan libertad conformacional, lo que permite que se puedan adaptar al sustrato de diferentes maneras, aunque las estructuras finales no son predecibles. En este caso, el no tener dobles enlaces C=N, como los derivados de las bases de Schiff, muy utilizados hasta ahora, proporciona una gran flexibilidad, por lo que el sitio interno de coordinación puede ser ocupado por metales de transición con diferentes radios iónicos.

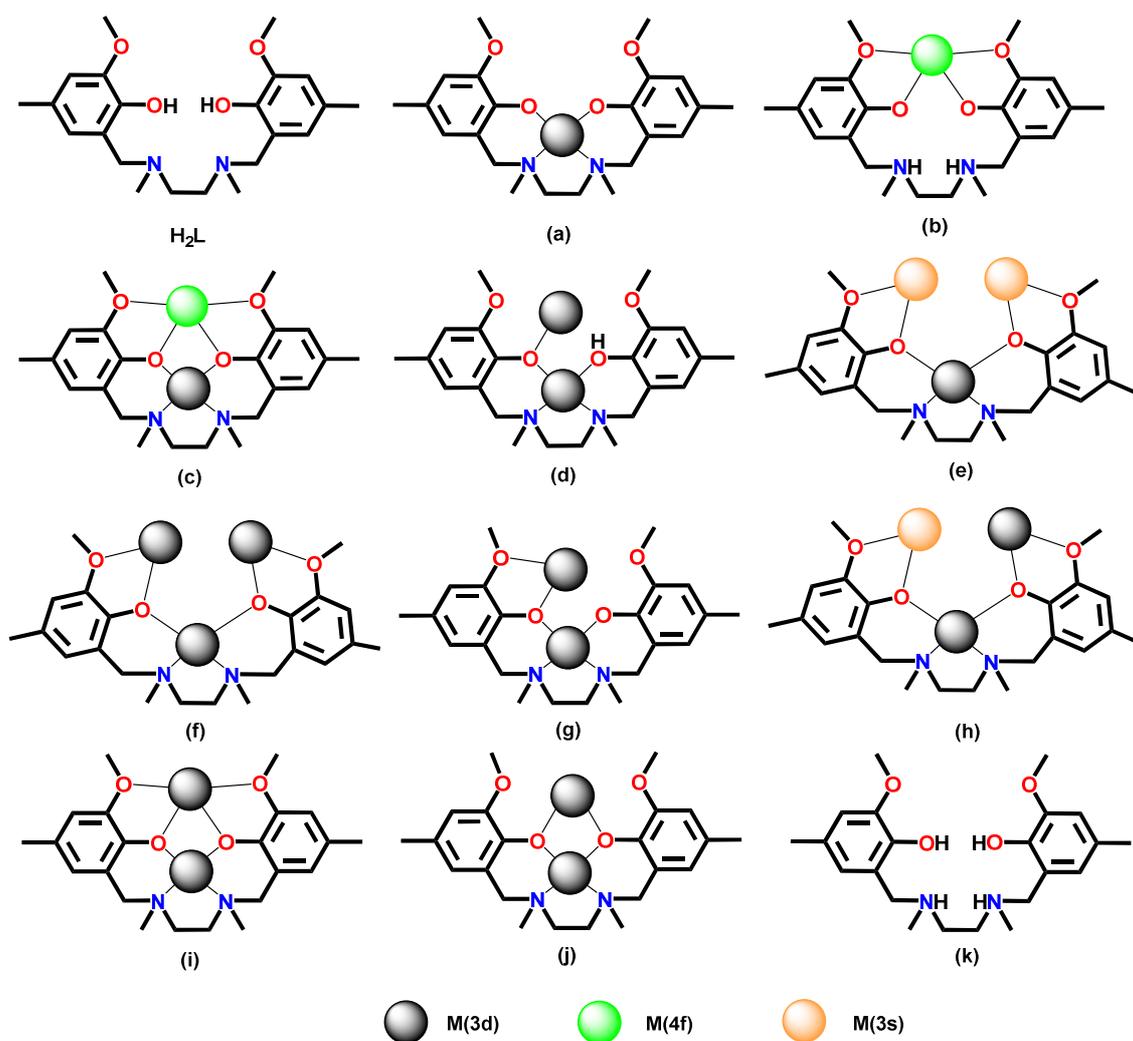


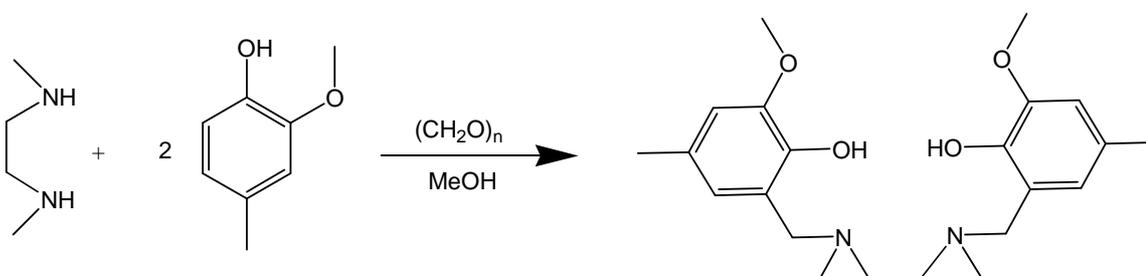
Figura 1.2.- Modos de coordinación del ligando H_2L .

Es un ligando versátil. Su estructura le permite usar 6 puntos de coordinación y que además se puedan establecer uniones de tres tipos con el sustrato, bien mediante átomos de oxígeno, bien mediante átomos de nitrógeno o bien mediante átomos de oxígeno y de nitrógeno a la vez. Así, mediante la DRXM se ha observado que la geometría del ligando, al cerrarse en torno a un metal, permite introducir iones metálicos dentro de la cavidad de dicho ligando, comportándose como un ligando compartimental, es decir, puede albergar iones metálicos tanto en la cavidad interna (coordinación N_2O_2) como en la externa (con diferentes coordinaciones O_n) o en ambas a la vez. Por todo ello puede adoptar diferentes modos de coordinación tales como los que se recogen en la Figura 1.2.

El ligando presenta la posibilidad de formar complejos mononucleares o polinucleares a través de puentes fenoxo, lo cual es muy interesante ya que en los últimos años ha aumentado el uso de estos complejos con puentes fenoxo debido a sus potenciales aplicaciones, tanto en el campo de la síntesis de nuevos materiales magnéticos,⁵⁻⁷ como en la química bioinorgánica,⁸⁻⁹ y también puede actuar como catión divalente cuando se protonan los dos átomos de nitrógeno, tal y como se representa en el modo *k* de la Figura 1.2.

1.2.- SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL LIGANDO H_2L

El ligando N,N'-dimetil-N,N'-bis(2-hidroxi-3-metoxi-5-metilbencil)etilendiamina (H_2L), fue preparado mediante la reacción de Mannich entre la N,N'-dimetiletilendiamina, 2-metoxi-4-metilfenol y formaldehído, según el procedimiento seguido por Kim y colaboradores¹⁰ y que se refleja en el Esquema 1.1.



Esquema 1.1.- Síntesis del ligando H_2L .

Para ello, a una mezcla que contiene 1,96 g (20 mmol) de N,N'-dimetiletilendiamina, 5,25 g (40 mmol) de 2-metoxi-4-metilfenol y 3,24 g (40 mmol) de formaldehído se le añaden 50 ml de metanol. La disolución resultante se mantiene a reflujo (con una temperatura del baño de 80 °C) durante 4 horas; al cabo de ese tiempo aparece un precipitado de color blanco que se filtra y se lava, primero con metanol y posteriormente con agua destilada. Una vez secado al aire, se obtienen 6,78 g de producto (Rendimiento: 87,3 %) y se caracteriza por AE, ^1H RMN, IR y DRXM.

Análisis Elemental: Calculado para $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4$: C, 68,1; H, 8,30; N 7,21. Experimental: C, 67,93; H, 8,19; N 7,11. ^1H NMR (CDCl_3 , 400,15 MHz, ppm): d 10,61 (s, 2H, OH), 6,59 (s, 2H, aril-H), 6,36 (s, 2H, aril-H), 3,82 (s, 6H, OMe), 3,62 (s, 4H, aryl- CH_2N), 2,66 (s, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 2,27 (s, 6H, NMe), 2,22 (s, 6H, aril- CH_3). IR (KBr, cm^{-1}) selección de bandas: $\nu(\text{C-H}_{\text{aromat.}})$ 3050, $\nu(\text{C-N})$ 1336, $\nu(\text{C-O})$ 1154.

1.3.- ESTRUCTURA CRISTALINA DEL LIGANDO H_2L

Por evaporación lenta de una disolución diluida del ligando en una mezcla 1:1 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$, se obtuvieron cristales de calidad adecuada para poder determinar su estructura por difracción de RX en monocristal, una perspectiva de esta estructura se recoge en la Figura 1.3. Asimismo los parámetros cristalográficos junto con una selección de distancias y ángulos se reflejan en la Tabla 1.1.

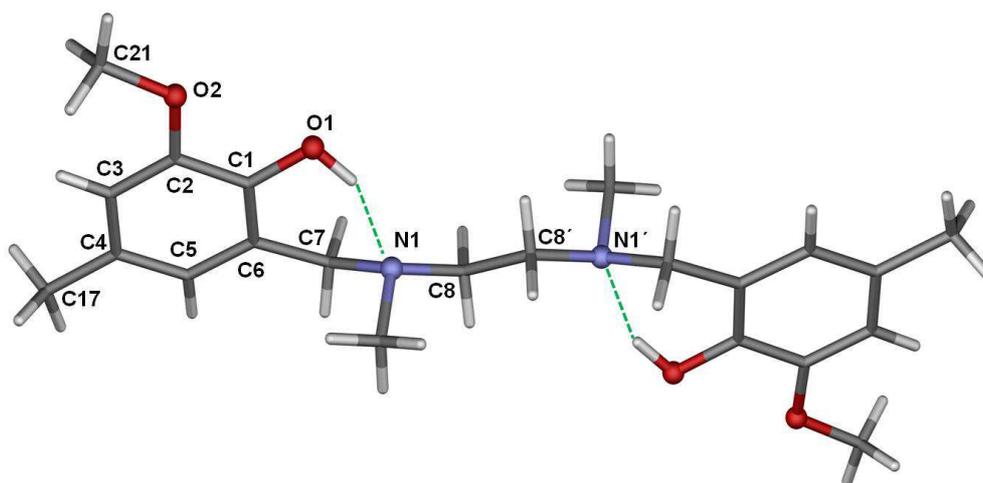


Figura. 1.3.- Estructura cristalina del ligando H_2L . Enlaces de H representados con línea verde de puntos. Código de colores: C, gris; N, azul claro; O, rojo; H, blanco.

Como se aprecia en la Figura 1.3, el ligando, posee un centro de simetría entre los dos átomos de carbono de la amina central y adopta una estructura abierta con

disposición *trans*, en la que los anillos fenólicos se encuentran paralelos entre sí con una distancia entre los planos de dichos anillos de 0,975 Å. Como el ligando es centrosimétrico, los grupos hidroxilo de los anillos fenólicos y los grupos N-metilo están orientados hacia posiciones opuestas con respecto al fragmento de etilendiamina. Esta conformación se estabiliza por enlaces de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de los anillos fenólicos y los átomos de nitrógeno de las aminas contiguas, con una distancia dador-aceptor (O-N) de 2,682 Å y un ángulo O-H-N de 154,88°.

Tabla 1.1.- Parámetros cristalográficos del ligando H₂L (derecha) y selección de distancias y ángulos (izquierda).

Compuesto	H ₂ L	Distancias (Å)		Ángulos	
Formula	C ₂₂ H ₃₂ N ₂ O ₄	O1 – C1	1,370(5)	O1 C1 C2	118,5(4)
M _r	388,51	O2 – C2	1,369(6)	O1 C1 C6	121,9(3)
Sist. Cristal.	Monoclínico	O2 – C21	1,248(3)	C1 O1 H1	103(3)
Grupo Esp.	P21/c	N1 – C7	1,475(1)	O1 H1 N1	154,8(8)
a (Å)	13,2730(3)	N1 – C8	1,464(2)		
b (Å)	5,8250(4)	N1 – C31	1,467(8)		
c (Å)	15,4920(5)	C6 – C7	1,512(7)		
α (°)	90,00	C8 – C8'	1,515(0)		
β (°)	120,49(2)	N1 – N1'	3,758(0)		
γ (°)	90,00	O1 – N1	2,682(3)		
V (Å ³)	1032,1(2)				
Z	2				
D _c (g·cm ⁻³)	1,250				
μ(MoK _α) (mm ⁻¹)	0,086				
T (K)	293(2)				
Reflex. Observ.	8298(7243)				
R _{int}	0,0583				
GOF	1,028				
R ₁	0,1239(0,0583)				
wR ₂	0,1654(0,1298)				

En los siguientes capítulos usaremos este ligando para preparar diferentes compuestos de coordinación homo y heterometálicos, con diferentes iones metálicos 3d y 4f, todo ello con el fin de estudiar, principalmente, la relación entre las propiedades magnéticas y estructurales.

Como ya se ha comentado, hemos utilizado este ligando por ser más flexible que sus homólogos que contienen bases de Schiff, lo cual puede favorecer una mayor versatilidad en sus modos de coordinación.

1.4.- CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO 1

1.- El ligando N,N'-dimetil-N,N'-bis(2-hidroxi-3-metoxi-5-metilbencil)etilendiamina (H₂L) fue preparado mediante la reacción de Mannich, con un buen rendimiento y caracterizado por IR, ¹H-NMR, AE y DRXM

2.- Los análisis de IR, ¹H-NMR y AE concuerdan con la estructura obtenida por DRXM, la cual indica que se trata de un ligando flexible, geoméricamente apropiado para introducir iones metálicos en su cavidad interna y capaz de formar puentes fenoxo.

3.- En estado sólido, las moléculas centrosimétricas de H₂L presentan una estructura abierta con disposición *trans*, con el centro de simetría situado en la mitad del enlace C-C del fragmento de etilendiamina. Esta conformación se estabiliza por la formación de dos enlaces de hidrógeno entre los grupos fenólicos y los átomos de nitrógeno de los grupos amino, los cuales poseen una alta densidad electrónica.

1.5.- BIBLIOGRAFÍA

¹ D.J. Cram, J.M. Cram. *Science*, **1974**, 183, 803.

² C.V.K. Sharma, R.D. Rogers. *CrystEngComm.*, **1998**, 1, 19.

³ B.L. Schottel, H.T. Chifotides, M. Shatruck, A. Chouai, L.M. Pérez, J. Bacsá, K.R. Dunbar. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 5895.

⁴ a) A.Y. Robin, K.M. Fromm. *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, 2127; b) C.L. Chen, B.-S. Kang, C.-Y. Su. *Aust. J. Chem.*, **2006**, 59, 3.

⁵ M. Zhao, C. Stern, A.G. Barrett, B.M. Hoffman. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 462.

⁶ H. Zheng, W. Zhe-Ming, G. Song, Y. Chun-Hua. *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 6694.

⁷ J.S. Miller, A.J. Epstein. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1994**, 33, 385.

⁸ G. Seeber, B.M. Kariuki, L. Cronin. *Chem. Commun.*, **2002**, 2912.

⁹ M. Ruben, J. Rojo, F.J. Romero-Salguero, L.H. Uppadine, J.-M. Lehn. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 3662.

¹⁰ S.H. Kim, J. Lee, D.J. Kim, J.H. Moon, S. Yoon, H.J. Oh, Y. Do, Y.S. Ko, J-H Yim, Y. Kim. *J. Organomet. Chem.*, **2009**, 694, 3409.

CAPÍTULO 2

TRÍMEROS DE COBRE (II)

CAPÍTULO 2: TRÍMEROS DE COBRE (II)

2.1.- INTRODUCCIÓN

La química de la coordinación basada en complejos polinucleares discretos de Cu(II) ha recibido mucha atención en las últimas décadas debido, fundamentalmente, a dos factores: (i) su uso como catalizadores de cobre que imitan los sitios activos de las oxidasas multicobre; una clase importante de metaloproteínas que son capaces de convertir el oxígeno molecular en agua¹⁻² y (ii) sus interesantes estructuras y aplicaciones potenciales en los campos de polímeros,³⁻⁴ magnetoquímica,⁵⁻⁷ y en la química de coordinación.⁸⁻¹²

Hay que indicar que, en particular, los complejos trinucleares de Cu(II) tienen una relevancia importante en la rotura de las cadenas de ADN,¹³⁻¹⁶ y, además, sirven como modelo para el estudio de las interacciones magnéticas entre centros metálicos, ya que el ión Cu(II) solo tiene un electrón desapareado y, por lo tanto, es uno de los modelos más simples para estudiar dichas interacciones.

Por otra parte, hay que señalar que es bien conocida la relación entre la estructura de los complejos dinucleares de Cu(II) y su comportamiento magnético, especialmente en los complejos con puentes dihidroxo y dialcoxo, los cuales han sido profusamente estudiados.¹⁷⁻²⁴ Estas correlaciones magneto-estructurales, que nos servirán para justificar los datos experimentales obtenidos en este capítulo, pusieron de manifiesto, tal como indicamos en el capítulo 1, que el factor estructural más importante en el valor del acoplamiento magnético, es el ángulo θ , o ángulo Cu-O-Cu, tal y como establecieron Hatfield y colaboradores.²⁵ Así, cuanto mayor sea el ángulo θ , más fuerte será el acoplamiento AF. Pero además existen otros parámetros estructurales que, aunque menos importantes, también influyen en el acoplamiento magnético,²⁶ tales como τ (desplazamiento fuera del plano del grupo fenilo respecto al plano Cu₂O₂), coordinación alrededor de los átomos de Cu, el ángulo entre los planos O-Cu-O en el fragmento puente Cu(O)₂Cu.

Aunque los estudios, tanto teóricos como experimentales, sobre complejos dinucleares de Cu(II) son muy numerosos y se han establecido las correspondientes correlaciones magneto-estructurales, sin embargo, estudios análogos sobre complejos trinucleares de Cu(II), especialmente los que contienen grupos fenoxo puente, son bastante más limitados.^{11-13, 27-29}

Así pues, en este capítulo, y tomando como base el ligando H_2L por las características mencionadas en el capítulo 1, se detalla la preparación, caracterización y estudio de las propiedades magnéticas de cuatro complejos trinucleares de $Cu(II)$ y otros cuatro en los que se han formado cadenas de trímeros unidos entre sí por ligandos neutros N,N' -dadores, los cuales actúan de espaciador entre las citadas unidades trinucleares. En lo sucesivo, y para facilitar la comprensión del trabajo, estas unidades trinucleares se abreviarán como Cu_3 .

Estos complejos Cu_3 se prepararon con el objetivo de conocer cómo afectan, a su estructura y propiedades magnéticas la presencia del grupo metoxi en posición orto con respecto al grupo hidroxilo del anillo fenilo, la flexibilidad del esqueleto del ligando, y el tipo de contraanión. Para ello se comparan los resultados obtenidos con otros publicados para compuestos Cu_3 similares que contienen ligandos análogos con y sin grupos imina.

La fórmula general de estos complejos trinucleares sintetizados es $[Cu(S)(\mu-L)]_2Cu(H_2O)_nX_2$. Donde $S = CH_3OH$, $n = 2$ y $X = BF_4^-$ para el complejo **21** ó ClO_4^- para **22**; $S = Br_3^-$ y $n = 2$ para el complejo **23** y $S = H_2O$, $n = 0$ y $X = NO_3^-$ para **24**. Por otra parte la fórmula general para las unidades repetitivas de las cadenas de trímeros con ligandos espaciadores es $[Cu(\mu-esp)_{0.5}(\mu-L)]_2Cu(H_2O)_2X_2 \cdot (H_2O)_n$; donde $esp = 4,4'$ -Bipy, $X = ClO_4^-$, $n = 17$ para **25**; $esp = 4,4'$ -Bipy, $X = BF_4^-$, $n = 17$ para **26**; $esp = 4,4'$ -Bipy, $X = NO_3^-$, $n = 17$ para **27** y finalmente, $esp = t-BPE$, $X = NO_3^-$, $n = 5$ para **28**.

2.2.- SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS Cu₃.

2.2.1. Síntesis general

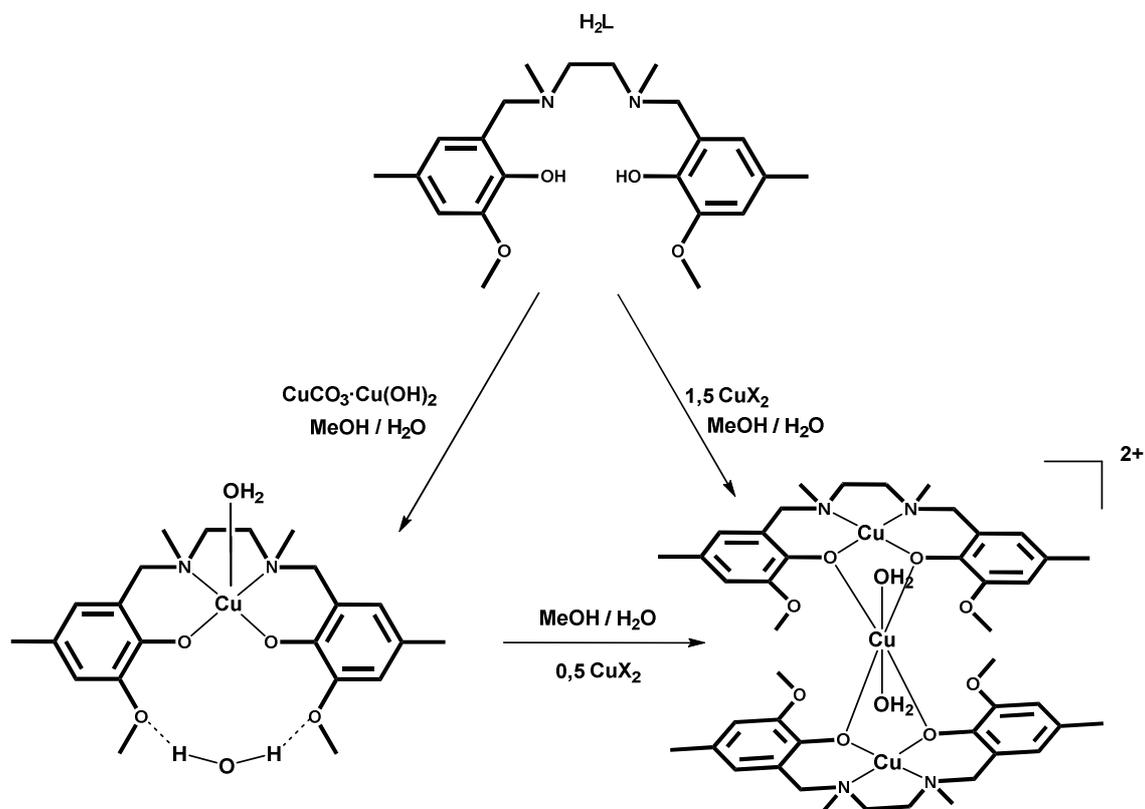
Los reactivos fueron adquiridos de fuentes comerciales y se utilizaron sin purificación adicional y todas las síntesis se realizaron en condiciones aeróbicas a la temperatura y presión del laboratorio.

Todos los complejos han sido preparados utilizando el siguiente método general: a una disolución de H₂L (0,097 g, 0,025 mmol) en 50 ml de MeOH/H₂O (mezcla 50/50 V/V) se le añade la correspondiente sal de Cu(II) y la mezcla se agita durante 30 minutos a temperatura ambiente. Después se filtra para eliminar cualquier cantidad de material insoluble y el filtrado se deja evaporar al aire. Al cabo de uno o varios días, y por evaporación lenta del disolvente, se obtienen cristales, generalmente, prismáticos de color marrón, que se lavan con metanol y se secan al aire, después de lo cual tienen la calidad adecuada para poder determinar su estructura por difracción de rayos X en monocristal.

Estos complejos también pueden ser preparados de forma alternativa usando el siguiente método: a una disolución verde del complejo precursor [Cu(L)(H₂O)]·H₂O (0,121 g, 0,25 mmol) en 50 ml de MeOH/H₂O (mezcla 50/50 V/V) se le añaden 0,125 milimoles de la correspondiente sal de Cu(II). La disolución, que cambia de color verde a marrón, se agita durante 30 minutos a temperatura ambiente, se filtra para eliminar cualquier cantidad de material insoluble y el filtrado se deja evaporar a temperatura ambiente. Al igual que en el método anterior, al cabo de uno o varios días, y por evaporación lenta del disolvente, se obtienen cristales de los diferentes productos, también con calidad suficiente para su estudio por DRXM.

Para la síntesis con este método alternativo, previamente se prepara el compuesto precursor [Cu(L)(H₂O)]·H₂O (compuesto **20**) haciendo reaccionar 0,097 g (0,25 mmol) del ligando H₂L en 50 ml de MeOH/H₂O (mezcla 50/50 V/V) con 57,8 mg (0,25 mmol) de CuCO₃·Cu(OH)₂. La mezcla se agita durante 30 minutos a 60 °C, se filtra y el filtrado y se deja enfriar hasta que alcance la temperatura ambiente. Al cabo de unos días aparecen unas agujas que, por filtración, son separadas de la disolución, lavadas con metanol y secadas al aire. Finalmente se obtiene el producto con un rendimiento del 60 %. Análisis elemental calculado para: C₂₂H₃₄O₆N₂Cu: C, 54,34; H, 7,05; N 5,77. Experimental: C, 54,30; H, 6,98; N 5,92.

En el siguiente esquema (Esquema 2.1) se reproducen los dos métodos utilizados para la preparación de los compuestos **21-24**.



Esquema 2.1- Diferentes métodos de obtención de los complejos Cu_3 .

2.2.2.- Síntesis del complejo $[Cu(MeOH)(\mu-L)]_2Cu(H_2O)_2](BF_4)_2$ (**21**)

A una disolución que contiene 0,097 g (0,25 mmol) de H_2L en 50 ml de MeOH/ H_2O (mezcla 50/50 V/V) se le añaden 0,129 g (0,375 mmol) de $Cu(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$. La mezcla se agita durante 30 minutos a temperatura ambiente. Después de filtrar para eliminar cualquier cantidad de material insoluble, la disolución resultante se deja evaporar a temperatura ambiente. Al cabo de un día, y por evaporación lenta del disolvente, se obtienen cristales prismáticos de color marrón, que se lavan con metanol y se secan al aire con un rendimiento del 63,5 %.

Análisis Elemental: Calculado para $C_{46}H_{72}O_{12}N_4B_2F_8Cu_3$: C, 44,65; H, 5,86; N, 4,53. Experimental: C, 44,53; H, 6,25; N 4,63. IR (KBr, cm^{-1}) $\nu(BF_4^-)$ 1087 (s), 785 (m).

2.2.3.- Síntesis del complejo $[\{\text{Cu}(\text{MeOH})(\mu\text{-L})\}_2\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ (22)

A una disolución de H_2L (0,097g, 0,25 mmol) en 50 ml de MeOH/ H_2O (mezcla 50/50 V/V) se le añaden 0,139 g (0,375 mmol) de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. La mezcla se agita durante 30 minutos a temperatura ambiente. Después de filtrar para eliminar cualquier cantidad de material insoluble, la disolución resultante se deja evaporar a temperatura ambiente. Al cabo de un día, y por evaporación lenta del disolvente, se obtienen cristales, prismáticos de color marrón, que son lavados con metanol y secados al aire (Rendimiento: 61,7 %).

Análisis Elemental: Calculado para $\text{C}_{46}\text{H}_{72}\text{O}_{20}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Cu}_3$: C, 43,75; H, 5,75; N, 4,44. Experimental: C, 43,51; H, 6,00; N, 4,35. IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{ClO}_4^-)$ 1097 (m), 624 (w).

2.2.4.- Síntesis del complejo $[\{\text{Cu}(\text{Br}_3)(\mu\text{-L})\}_2\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2]$ (23)

Siguiendo el método anterior, en el que sólo varía la sal de Cu(II) utilizada, se añaden 0,083 g (0,375 mmol) de $\text{CuBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en vez de perclorato de cobre y se obtiene un rendimiento del 61,7 %.

Análisis Elemental: Calculado para $\text{C}_{46}\text{H}_{64}\text{O}_{10}\text{N}_4\text{Br}_6\text{Cu}_3$: C, 36,76; H, 4,29; N, 3,73. Experimental: C, 35,88; H, 4,40; N, 3,85.

2.2.5.- Síntesis del complejo $[\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-L})\}_2\text{Cu}](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (24)

En este caso, y siguiendo el método general de preparación de estos compuestos Cu_3 , se añaden 0,087 g (0,375 mmol) de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, para conseguir el producto con un rendimiento del 58,9 %.

Análisis Elemental: Calculado para $\text{C}_{44}\text{H}_{68}\text{O}_{18}\text{N}_6\text{Cu}_3$: C, 45,57; H, 5,91; N, 7,25. Experimental: C, 45,69; H, 6,02; N, 7,16. IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{NO}_3^-)$ 1382 (vs), 829 (w), 735 (vw).

2.2.6.- Síntesis del complejo $[\{\text{Cu}(\mu\text{-4,4-bipy})_{0,5}(\mu\text{-L})\}_2\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ (25)

A una disolución que contiene 0,097 g de H_2L (0,25 mmol) en 50 ml de MeOH/ H_2O (mezcla 50/50 V/V) se le añaden 0,139 g (0,375 mmol) de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. La mezcla se agita durante 30 minutos a temperatura ambiente y, después de ese tiempo, se le añaden 0,020 g (0,125 mmol) de 4,4'-bipiridina (4,4-bipy) manteniendo la agitación

hasta conseguir una disolución. Después de filtrar para eliminar posibles impurezas, la disolución resultante se deja evaporar a temperatura ambiente y al cabo de unos días, y por evaporación lenta del disolvente, se obtienen cristales prismáticos de color marrón oscuro, que se lavan con metanol y se secan al aire. Rendimiento: 49 %.

Análisis Elemental: Calculado para $C_{54}H_{106}O_{35}N_6Cl_2Cu_3$: C, 39,04; H, 6,43; N, 5,06. Experimental: C, 39,47; H, 6,01; N, 5,16. IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(BF_4^-)$ 1084 (s), 799 (m).

2.2.7- Síntesis del complejo $[Cu(\mu-4,4-bipy)_{0,5}(\mu-L)_2Cu(H_2O)_2](BF_4)_2 \cdot 17H_2O$ (26)

Este complejo se obtiene de manera análoga al compuesto **25**, pero añadiendo $Cu(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ en vez de $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Se obtiene el producto en forma de cristales con un rendimiento del 46 %.

Análisis Elemental: Calculado para $C_{54}H_{106}O_{27}N_6B_2F_{12}Cu_3$: C, 37,89; H, 6,24; N, 4,91. Experimental: C, 37,67; H, 6,31; N, 5,06. IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(BF_4^-)$ 1084 (s), 799 (m).

2.2.8.- Síntesis del complejo $[Cu(\mu-4,4-bipy)_{0,5}(\mu-L)_2Cu(H_2O)_2](NO_3)_2 \cdot 17H_2O$ (27)

Utilizando el método general que se ha seguido en los dos compuestos anteriores se añade el metal en forma de $Cu(NO_3)_2 \cdot 2,5H_2O$ y se obtiene el producto en forma de cristales con un rendimiento del 54 %.

Análisis Elemental: Calculado para $C_{54}H_{106}O_{33}N_8Cu_3$: C, 40,89; H, 6,73; N, 7,06. Experimental: C, 40,74; H, 6,92; N, 7,18. IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(NO_3^-)$ 1384 (vs), 830 (w), 735 (vw).

2.2.9.- Síntesis del complejo $[Cu(\mu-tBPE)_{0,5}(\mu-L)_2Cu(H_2O)_2](NO_3)_2 \cdot 5H_2O$ (28)

Para este compuesto y en comparación con el anterior, sólo se cambia el ligando espaciador, utilizando 0,023 g (0,125 mmol) de t-BPE en vez de la 4,4'-bipiridina. Se obtiene el producto en forma de cristales con un rendimiento del 43 %.

Análisis Elemental: Calculado para $C_{56}H_{84}O_{21}N_8Cu_3$: C, 48,18; H, 6,06; N, 8,03. Experimental: C, 48,46; H, 6,27; N, 8,16. IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(NO_3^-)$ 1384 (vs), 831 (w), 736 (vw).

2.3.- DESCRIPCIÓN DE LAS ESTRUCTURAS CRISTALINAS

Tal y como se ha mencionado en la descripción de las síntesis de los compuestos, se han obtenido monocristales de calidad adecuada para poder dilucidar la estructura, tanto del monómero precursor $[\text{Cu}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**20**), como de todos los complejos Cu_3 que se presentan en este capítulo. En la estructura de dicho compuesto precursor (**20**), se puede observar que el átomo de cobre se sitúa en el sitio interno de coordinación del ligando (Figura 1.2 modo a), y que presenta una geometría de pirámide de base cuadrada. La base de la pirámide la forman los dos átomos de nitrógeno de los grupos amina y los dos átomos de oxígeno desprotonados de los grupos fenoxo. La quinta posición, es decir la posición apical, se completa con un átomo de oxígeno de una molécula de agua coordinada (Figura 2.1).

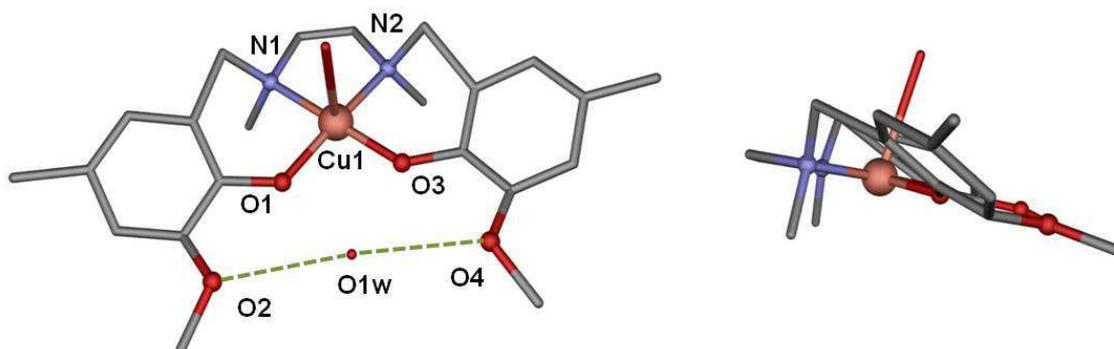


Figura 2.1.- Vistas de la estructura del monómero precursor. Izquierda coordinación y enlaces de hidrógeno con el agua de cristalización (líneas puntos verdes). Derecha vista a lo largo del eje b. Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad. Código de colores: C, gris; N, azul claro; O, rojo; Cu, naranja.

Cabe destacar que el átomo de cobre es prácticamente coplanar con los átomos que forman la base de la pirámide, ya que sólo se desplaza 0,05 Å del plano de la base hacia la posición apical.

Por su parte, el ligando desprotonado “acoge” al átomo de cobre en su posición interna, adoptando una configuración especial en la que se observa que los átomos de nitrógeno y los átomos de carbono del fragmento etilendiamina son coplanares. Lo mismo se puede decir del átomo de cobre, ya que su desviación respecto a ese plano es insignificante (0,013 Å). Los datos cristalográficos, parámetros de refinamiento y una selección de distancias y ángulos se recogen en el apéndice (Tabla Ap1).

En lo que respecta a las estructuras cristalinas de los complejos Cu_3 que se presentan en este capítulo, podemos decir que constan de cationes centrosimétricos $[\{\text{Cu}(\text{S ó esp})(\mu\text{-L})\}_2\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$, dos aniones, que pueden encontrarse coordinados o no a los iones $\text{Cu}(\text{II})$, y moléculas de disolvente, tanto débilmente coordinadas como de cristalización. Los datos cristalográficos y los parámetros de refinamiento para los compuestos **21** a **28** se muestran en la Tabla 2.1.

Las imágenes que se muestran en las siguientes tres figuras (Figuras 2.2 a 2.4) corresponden con los complejos **21** (**22** es isoestructural a **21**), **23** y **24** respectivamente, según los datos obtenidos por DRXM.

Tal y como se puede observar en estas figuras, en todos los compuestos la unidad Cu_3 se forma por la unión de dos fragmentos CuL al átomo de cobre central a través de los átomos de oxígeno de los grupos fenoxo puente. El átomo de $\text{Cu}(\text{II})$ central se encuentra en el centro de simetría de la molécula, dando lugar a una disposición lineal de los átomos de $\text{Cu}(\text{II})$. El ligando, que se encuentra desprotonado (L^{2-}), presenta un modo de coordinación tetradentado de tipo $1\kappa\text{-O}_{3\text{A}}:2\kappa\text{-O}_{3\text{A}}$, $1\kappa^2\text{-N}$, N' , $1\kappa\text{-O}_{1\text{A}}:2\kappa\text{-O}_{1\text{A}}$ (modo *j* de la Figura 1.2).

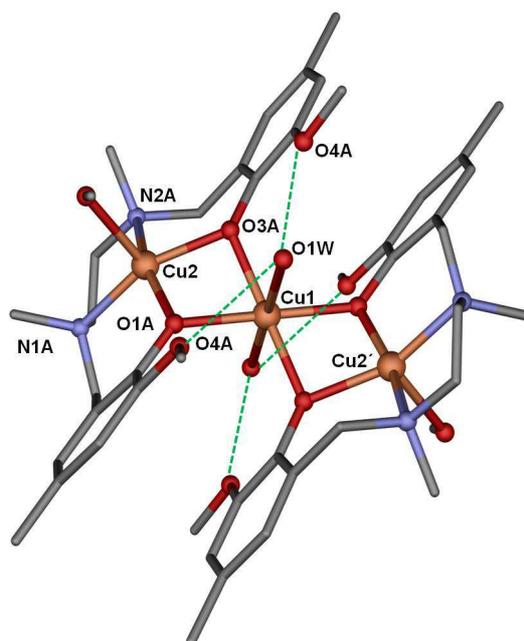


Figura 2.2.- Estructura cristalina de la unidad catiónica Cu_3 en los compuestos **21** y **22**. Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad. Código de colores: C, gris; N, azul claro; O, rojo; Cu, naranja.

Tabla 2.1.- Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento para los compuestos **21 a 28.**

Compuesto	21	22	23	24	25	26	27	28
Fórmula	C ₄₆ H ₇₂ B ₂ Cu ₃ F ₈ N ₄ O ₁₂	C ₄₆ H ₇₂ Cl ₂ Cu ₃ N ₄ O ₂₀	C ₄₄ H ₆₄ Br ₆ Cu ₃ N ₄ O ₁₀	C ₄₄ H ₇₂ Cu ₃ N ₆ O ₂₀	C ₅₄ H ₁₀₆ Cl ₂ Cu ₃ N ₆ O ₃₅	C ₅₄ H ₁₀₆ B ₂ F ₈ Cu ₃ N ₆ O ₂₇	C ₅₄ H ₁₀₆ Cu ₃ N ₈ O ₃₃	C ₅₆ H ₈₄ Cu ₃ N ₈ O ₂₁
M/g mol ⁻¹	1237,32	1262,60	1479,07	1195,70	1660,98	1662,91	1586,09	1395,94
T/K	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
λ/Å	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Triclínico
Grupo Espacial	<i>P21/n</i>	<i>P21/n</i>	<i>P21/c</i>	<i>P21/n</i>	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>P-1</i>
<i>a</i> / Å	10,468(5)	10,541(5)	10,609(5)	8,264(5)	20,222(5)	20,221(5)	20,3523(2)	12,597(9)
<i>b</i> / Å	17,721(5)	17,593(5)	16,506(5)	22,967(5)	23,648(6)	23,643(6)	24,388(2)	16,011(1)
<i>c</i> / Å	15,264(5)	15,446(5)	16,759(5)	14,420(5)	14,738(3)	14,737(3)	14,703(1)	18,002(1)
α(°)	90,00	90,00	90,00	90,00	90,00	90,00	90,00	91,698(6)
β(°)	106,495(5)	106,515(5)	114,714(19)	92,331(19)	94,256(2)	94,256(2)	92,967	107,099(6)
γ(°)	90,00	90,00	90,00	90,00	90,00	90,00	90,00	108,276(7)
V/Å ³	2715,0(2)	2476,3(2)	2665,9(2)	2735(2)	7028,2(3)	7037(4)	7289(2)	3253,4(4)
Z	2	2	2	2	4	4	4	4
ρ / g cm ⁻³	1,514	1,527	1,843	1,452	1,572	1,490	1,437	1,161
M / mm ⁻¹	1,253	1,325	5,738	1,233	1,072	1,000	0,67	1,023
Refl. Únicas	14338	22991	22392	22457	21205	23509	22135	18160
R (<i>int</i>)	0,0310	0,1428	0,1215	0,1284	0,0364	0,0344	0,0549	0,0583
GOF on F ²	1,057	0,998	1,032	0,991	1,102	1,193	0,906	0,724
R ₁ [<i>I</i> >2σ (<i>I</i>)]	0,0423	0,0647	0,074	0,059	0,041	0,0911	0,103	0,113
wR ₂ [<i>I</i> >2σ (<i>I</i>)]	0,1071	0,1419	0,193	0,137	0,144	0,1706	0,1738	0,214

^a $R(F) = \sum \| F_o - |F_c| \| / \sum |F_o|$, $wR(F^2) = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum wF^4]^{1/2}$ *Squeeze.

En los complejos de este capítulo, el poliedro de coordinación de los átomos de cobre externos muestra una geometría cercana a una pirámide de base cuadrada (SPY-5) con valores de τ entre 0,09 y 0,14. Hay que señalar que según el procedimiento de Addison,³⁰ $\tau = \alpha - \beta/60$, donde α y β son los ángulos de enlace mayores alrededor del átomo de cobre. Para una coordinación de pirámide de base cuadrada perfecta τ toma valor 0, y cuando el valor de τ se acerca a 1, más cerca se encuentra de una geometría ideal de bipirámide trigonal (TBPY-5) (Figura 2.5).

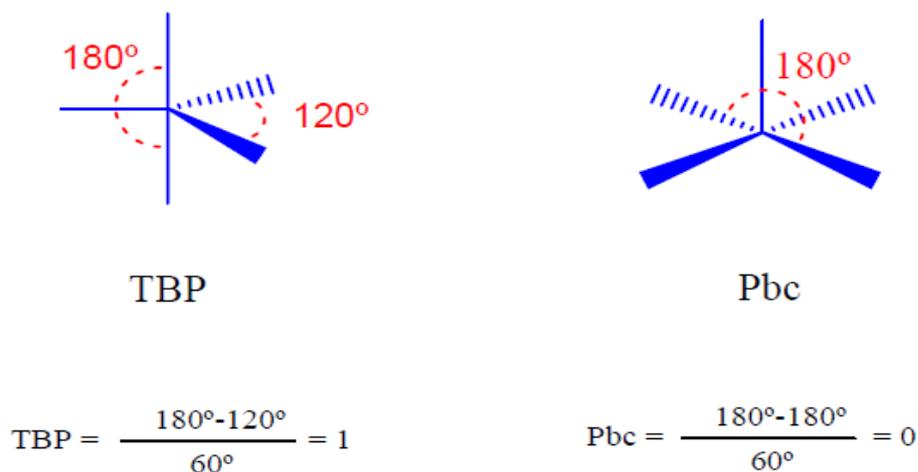


Figura 2.3.- Estructuras ideales según el valor de τ .

En la Figura anterior la representación de la izquierda corresponde a una bipirámide trigonal ideal (TBPY-5) y la de la derecha corresponde a una disposición ideal piramidal cuadrada (SPY-5) para los valores indicados de τ (1 y 0).

Tabla 2.2.- Valores de α , β y τ de Addison para los compuestos 21-28.

Compuesto	α	β	τ
21	164,72	158,18	0,109
22	164,45	158,04	0,107
23	160,82	154,83	0,099
24	160,56	152,38	0,136
25	157,89	151,61	0,104
26	159,45	151,03	0,140
27	158,05	151,93	0,102
28a	158,35	149,35	0.150
28b	155,37	155,15	0,003

Tabla 2.3.- Selección de distancias y ángulos en los compuestos 21-28.

Distancias (Å)	21	22	23	24	25	26	27	28
Cu1 - Cu2	2,923(1)	2,919(1)	2,942(2)	2,969(1)	2,983(4)	2,986(3)	2,982(10)	3,011(3)
Cu2-Cu2'	5,845(2)	5,839(2)	5,885(3)	5,938(2)	5,965(5)	5,971(5)	5,965(6)	6,023(1)
Cu1 - O1A	1,961(2)	1,977(5)	1,980(7)	1,970(3)	1,959(2)	1,962(1)	1,951(2)	1,969(4)
Cu1 - O3A	1,974(2)	1,958(5)	1,983(7)	1,948(3)	1,951(2)	1,954(2)	1,959(2)	1,966(4)
Cu1 - O1W	2,534(3)	2,542(6)	2,556(7)		2,657(3)	2,662(2)	2,657(3)	2,627(3)
Cu2 - O1A	1,957(2)	1,950(5)	1,960(7)	1,988(4)	1,968(2)	1,972(3)	1,975(2)	1,979(4)
Cu2 - O3A	1,954(2)	1,954(5)	1,942(7)	1,981(3)	1,974(2)	1,970(2)	1,971(2)	1,985(4)
Cu2 - N1A	2,022(3)	2,006(7)	2,039(10)	2,040(5)	2,056(3)	2,061(2)	2,025(3)	2,073(5)
Cu2 - N2A	2,012(3)	2,019(6)	2,030(11)	2,051(4)	2,023(3)	2,030(3)	2,055(3)	2,047(5)
Cu2 - X	2,270(4)	2,263(7)	2,772(2)	2,185(5)	2,209(3)	2,213(2)	2,209(3)	2,286(5)
Ángulos (°)								
O3A-Cu1-O1A	76,41(10)	76,3(2)	76,2(3)	76,93(15)	75,57(8)	75,62(4)	75,65(9)	75,51(16)
O3A-Cu1-O1A'	103,59(10)	103,7(2)	103,8(3)	103,07(15)	104,43(8)	104,41(6)	104,35(9)	104,49(16)
O3A-Cu1-O1W	87,67(12)	88,61(2)	87,04(3)		87,84(8)	87,81(6)	85,53(7)	85,90(7)
O3A'-Cu1-O1W	92,33(12)	91,39(2)	92,96(3)		92,16(9)	92,21(7)	94,47(7)	94,11(9)
O1A-Cu1-O1W	88,30(11)	87,42(2)	85,56(3)		85,48(9)	85,53(7)	87,83(9)	86,21(8)
O1A'-Cu1-O1W	91,70(11)	92,58(2)	94,44(3)		94,52(8)	94,55(6)	92,17(9)	93,82(8)
O3A-Cu2-O1A	76,96(10)	77,1(2)	77,6(3)	75,78(14)	74,86(8)	74,82(7)	74,87(9)	74,86(16)
O3A-Cu2-N2A	95,44(12)	95,1(2)	93,3(4)	94,22(16)	93,74(10)	93,78(8)	93,31(10)	93,41(17)
O1A-Cu2-N1A	95,20(11)	95,4(3)	94,9(3)	94,64(17)	93,90(10)	93,94(8)	93,75(10)	93,73(18)
O3A-Cu2-X'	94,39(13)	99,6(3)	98,04(4)	95,68(17)	95,16(9)	95,21(7)	101,68(10)	99,17(17)
N2A-Cu2-X	101,83(16)	99,9(3)	109,88(4)	100,47(18)	105,11(10)	105,17(9)	105,59(11)	111,9(2)
O1A-Cu2-X	99,13(14)	94,7(2)	94,71(3)	106,04(18)	101,72(9)	101,70(9)	95,14(10)	97,74(18)
N1A-Cu2-X	99,85(15)	101,6(3)	100,15(4)	103,28(18)	101,63(9)	101,66(7)	105,13(10)	100,37(19)
N2A-Cu2-N1A	87,09(13)	86,9(3)	86,3(4)	86,60(18)	88,11(11)	88,14(9)	88,10(11)	87,48(19)

Como se puede observar en la Tabla 2.2, los valores de τ indican que la geometría de los poliedros de coordinación de los átomos de cobre externos es cercana pirámide de base cuadrada. En esta descripción del poliedro de coordinación, los cuatro

enlaces cortos, de alrededor de 2 Å, con los átomos de nitrógeno y los oxígenos desprotonados de los grupos fenoxo del ligando (L^{-2}) ocupan las posiciones basales, mientras que la posición apical está ocupada por una molécula de metanol en los complejos **21** y **22**, un anión Br_3^- en el complejo **23** y una molécula de agua en el complejo **24** a una distancia un poco mayor. Las distancias y ángulos más significativos de estos complejos se recogen en la Tabla 2.3.

La presencia, en el complejo **23**, (Figura 2.4) de un anión tribromuro (Br_3^-) coordinado a cada uno de los átomos de cobre externos de la unidad Cu_3 es completamente inesperada y sugiere la formación de Br_2 en el transcurso de la reacción. El proceso de formación de Br_2 podría explicarse de forma tentativa por la descomposición del $CuBr_2$ en $CuBr$ y Br_2 . Esta reacción de descomposición ha sido propuesta previamente para explicar la bromación de arenos (metoxi sustituidos).²⁴ Además, cuando se forman cristales del complejo **23** también se obtienen cristales de $CuBr$, lo que apoya el mecanismo de descomposición propuesto para formación de Br_2 . La reacción del Br_2 así formado con iones Br^- presentes en el medio daría lugar a los aniones Br_3^- .

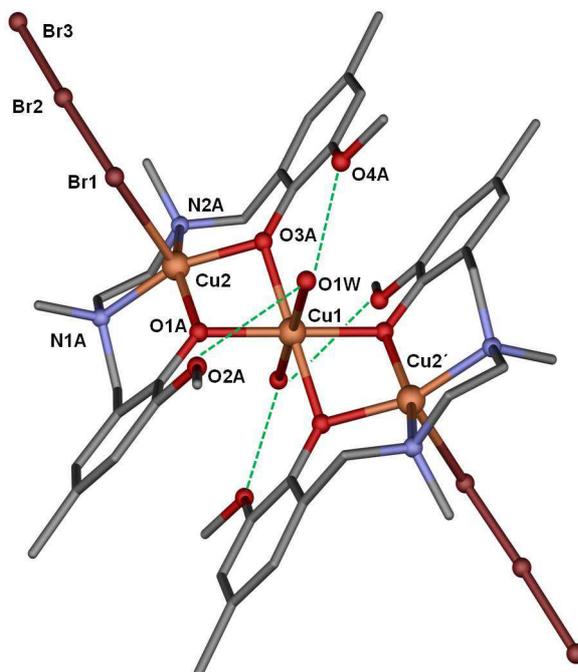


Figura 2.4.- Estructura cristalina de la unidad Cu_3 del compuesto **23**. Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad. Código de colores: C, gris; N, azul claro; O, rojo; Cu, naranja; Br, marrón.

La estructura cristalina obtenida para el compuesto **24** (Figura 2.5) nos indica que, en este caso, el átomo de cobre central presenta una configuración plano cuadrada, forzada por la no coordinación de moléculas de agua, presentes en los anteriores compuestos de este capítulo.

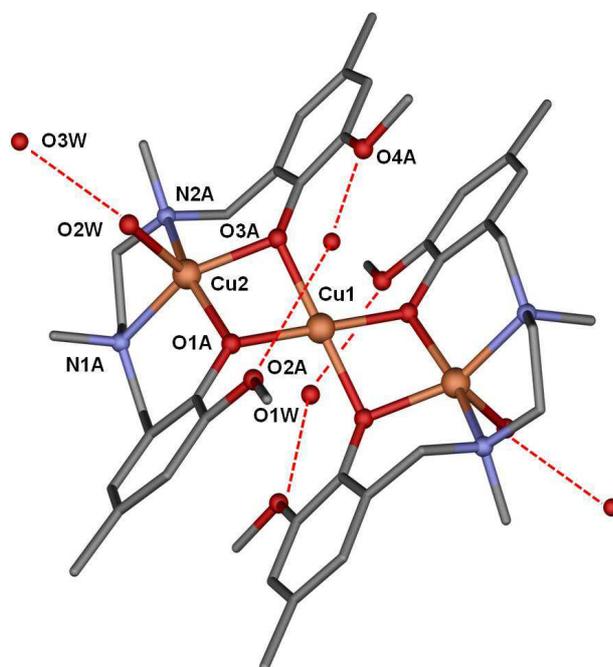


Figura 2.5.- Estructura cristalina de la unidad cationica Cu_3 del compuesto **24**. Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad. Código de colores: C, gris; N, azul claro; O, rojo; Cu, naranja. Enlaces de H intermoleculares representados por líneas de puntos rojos.

Por su parte el átomo de cobre central muestra una geometría octaédrica alargada tetragonalmente en **21-23** y una geometría plano-cuadrada en **24**. Las posiciones ecuatoriales están ocupadas por los cuatro átomos de oxígeno de los grupos fenoxo que actúan de puente con los átomos de Cu de los extremos, con unas longitudes de enlace Cu–O cercanas a los 2 Å. Estos cuatro átomos de oxígeno adoptan una geometría plano cuadrada debido a la existencia de un centro de simetría en el átomo de cobre central. En el caso de los complejos **21-23**, dos moléculas de agua están semi-coordinadas en posiciones axiales a distancias mayores, aproximadamente de unos 2,5 Å (Figuras 2.2 y 2.3).

Los dos ligandos desprotonados (L^2) de la unidad trinuclear no son coplanares sino que se encuentran girados y enfrentados entre sí, de manera casi perpendicular con el plano ecuatorial CuO_4 , de tal forma que los grupos metoxi de un ligando están

orientados sobre el plano ecuatorial del CuO_4 mientras que los del otro ligando están orientados bajo ese plano; así los ángulos diedros entre los planos de los anillos fenílicos y el plano central CuO_4 se sitúan en el rango entre $71,7 - 73,5^\circ$. La desviación de los ligandos de la coplanaridad se debe, principalmente, al impedimento estérico causado por los grupos metoxi en los anillos fenilo. Como consecuencia de ello, los fragmentos $\text{Cu}(\mu\text{-O})_2\text{Cu}$ no son planos sino que están plegados, con un ángulo diedro entre los planos de CuO_2 en el intervalo $27,72 - 36,47^\circ$, o en el intervalo $34,16 - 43,14^\circ$ si consideramos los planos Cu_2O .

Los átomos de carbono de los anillos fenilo se encuentran casi en la línea que pasa por los átomos de oxígeno de los grupos fenoxi del mismo ligando (eje O-O) es decir, apenas se desvían respecto al plano CuO_2 .

Tabla 2.4.- Ángulos diedros en el entorno Cu_2O_2

Compuesto	Ángulo Planos CuO_2 ($^\circ$)	Ángulo Planos OCu_2 ($^\circ$)
21	36,43	43,13
22	36,47	43,14
23	34,44	40,90
24	33,47	40,23
25	32,90	40,37
26	32,89	40,41
27	32,99	40,44
28a	31,61	38,98
28b	27,72	34,16

En otros complejos trinucleares similares, con ligandos que no tienen grupos metoxi en las posiciones *orto* respecto al grupo hidroxilo, los anillos fenilo de un ligando son “empujados” (ángulos diedros más bajos) sobre el plano CuO_4 y los del otro ligando son empujados bajo ese plano. Esta deformación de la estructura hace que los átomos de carbono de los grupos fenilo se desplacen de forma significativa de cada eje O-O.

En los complejos **21-23** cada una de las moléculas de agua semi-coordinadas en las posiciones axiales del ión central de cobre(II), forma dos enlaces de hidrógeno

bifurcados con los grupos metoxi de los ligandos, con unas distancias dador-aceptor O...O comprendidas en el rango de 2,796 – 2,821 Å.

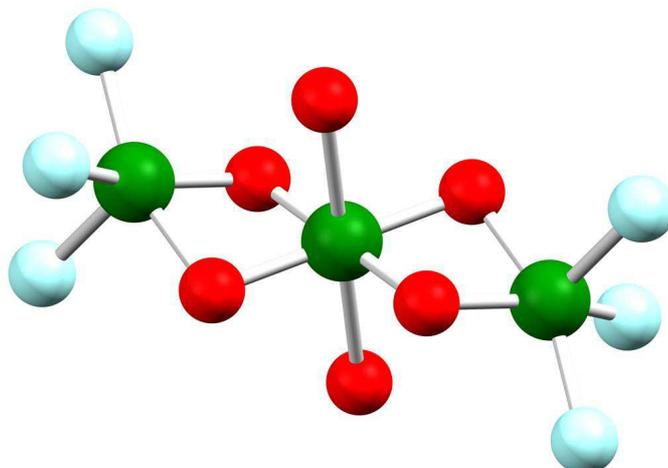


Figura 2.6.- Entorno de los átomos de cobre (en verde) en los complejos **25-28**.
Oxígeno en rojo y nitrógeno en azul claro.

En el compuesto **24**, una molécula de agua no-coordinada forma enlaces de hidrógeno similares, con distancias dador-aceptor O...O de 2,802 Å. La otra molécula de agua no-coordinada, el anión nitrato y las moléculas de agua coordinadas con los átomos de cobre(II) externos se ven involucradas en interacciones por enlaces de hidrógeno con distancias dador-aceptor O...O del orden de 2,777 - 2,993 Å.

En los compuesto **25-28**, los átomos de nitrógeno de los conectores, 4,4'-bipy o t-BPE, se coordinan en la posición apical de la pirámide de base cuadrada de los iones cobre (II) externos presentes en la unidad Cu₃ centrosimétrica, formando una cadena en zig-zag (véase Figura 2.7). Las características estructurales de estas unidades Cu₃ son prácticamente similares a las observadas para los complejos **21-23** y no merece más discusión. Si cabe destacar que la distancia intertrinuclear Cu...Cu a través del espaciador, 4,4'-bipy en **25**, **26**, **27** y t-BPE en **28**, es de 11,475 y 13,757 Å, respectivamente. También hay que indicar que en el compuesto **28** hay dos unidades químicamente equivalentes pero que desde el punto de vista cristalográfico son ligeramente diferentes.

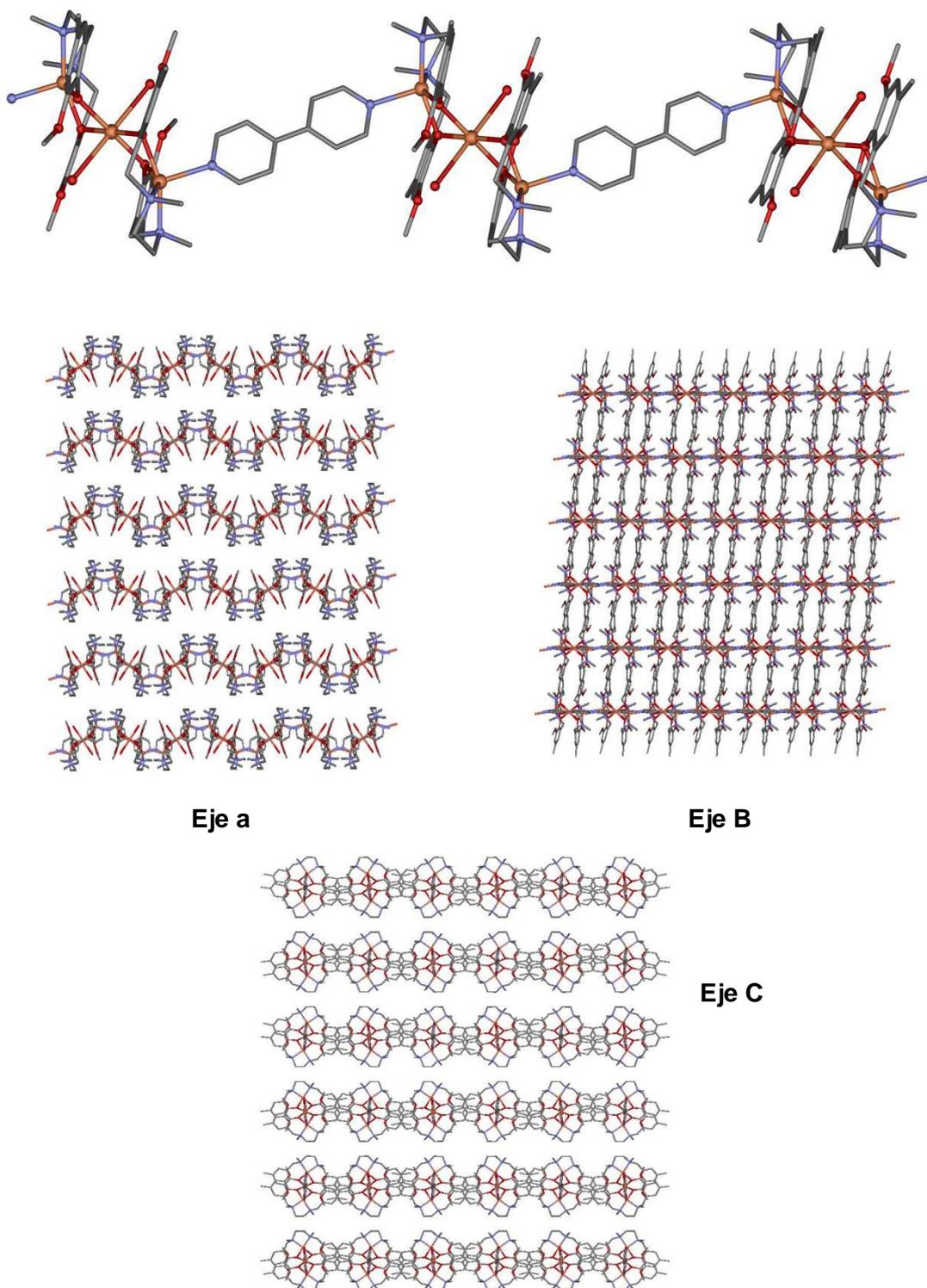


Figura 2.7.- Imagen Superior: vista de la estructura de las cadenas de unidades Cu₃-espaciador en el compuesto **25**. Los átomos de hidrógeno, contraiones y disolvente se han omitido por claridad. Código de colores: C, gris; N, azul claro; O, rojo; Cu, naranja. Imágenes inferiores: diferentes vistas del empaquetamiento a lo largo de los ejes cristalográficos.

2.4.- ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DE LOS COMPUESTOS 21 A 24

La estabilidad térmica del ligando H_2L y de los complejos **21-24** fue evaluada mediante la realización de análisis termogravimétricos en los que se calentó el sistema desde la temperatura ambiente hasta $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ a una velocidad de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

En el análisis termogravimétrico de los complejos **21-24** (Figura 2.8) se observa un primer paso, por debajo de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, correspondiente a la pérdida de moléculas de disolvente existentes en el complejo. En un segundo paso, se observa una pérdida gradual de masa, que corresponde a la eliminación escalonada de fragmentos de ligando y, finalmente, en torno, a una temperatura de $850\text{ }^{\circ}\text{C}$, queda un residuo que corresponde, aproximadamente, al 20 % de la masa total, que estaría en relación con la aparición de óxidos de Cu(II) .

Estos datos termogravimétricos estarían en concordancia con las estructuras obtenidas por DRXM.

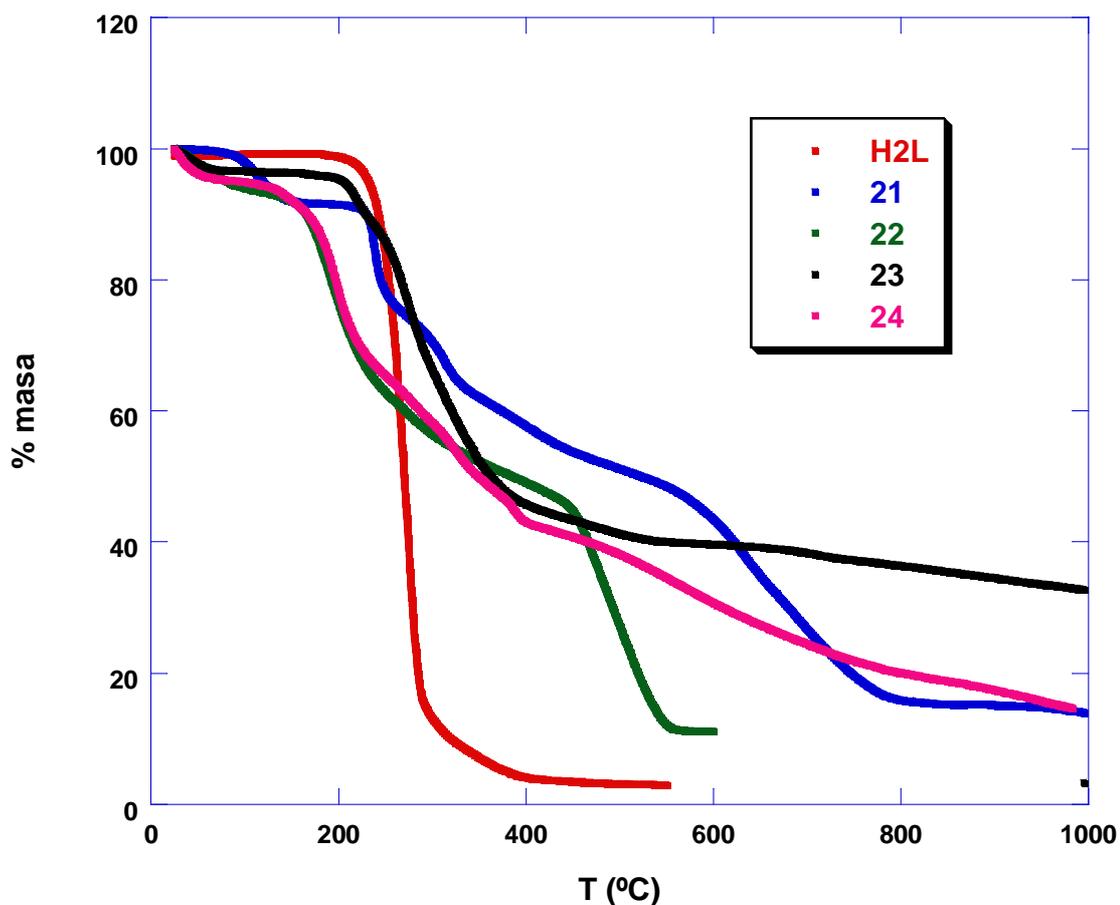


Figura 2.8.- Termogramas del ligando H_2L y los complejos **21 a 24**.

Como se puede observar en la Figura 2.8, se produce un aumento de la estabilidad térmica del ligando cuando forma parte de los complejos. Por otra parte, el intervalo de estabilidad varía de unos complejos a otros. Así, el complejo **22** descompone totalmente hacia 550 °C, mientras que los complejos **21** y **24** lo hacen a 750 °C. Esta diferencia podría justificarse por la presencia en el compuesto **21** del anión perclorato, que es explosivo y descompone a una temperatura inferior.

2.5.- PROPIEDADES MAGNÉTICAS

La dependencia del producto de la susceptibilidad molar por la temperatura ($\chi_M T$) con respecto a la temperatura para los complejos **21-25** cuando se aplica un campo magnético de 1T se representa en la Figura 2.9 en forma de puntos, mientras que los mejores ajustes obtenidos, de los datos experimentales a la ecuación teórica, se muestran en forma de línea continua. Los datos de los compuestos **26** a **28** son prácticamente análogos a los del compuesto **25** y por ello no merecen mayor discusión.

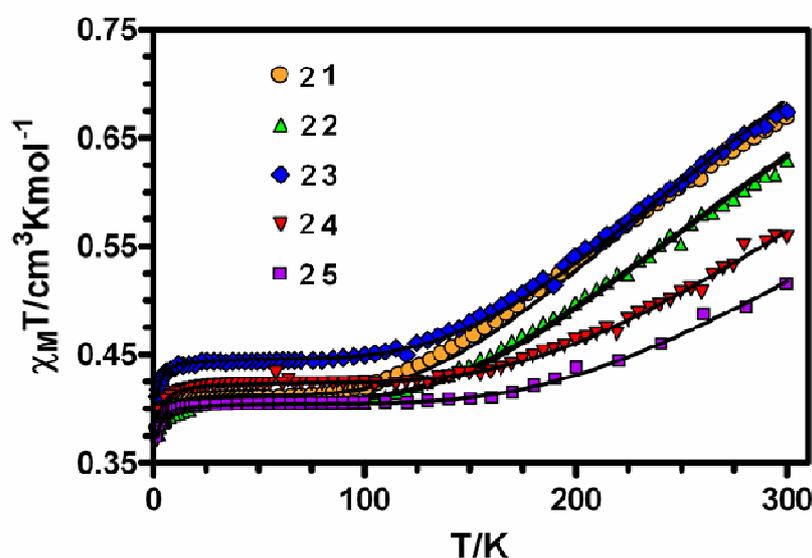


Figura 2.9.- Variación del producto $\chi_M T$ con la temperatura para los compuestos **21-25** (χ_M representa la susceptibilidad magnética molar por unidad de Cu_3).

Como puede observarse en la Figura 2.9, el comportamiento magnético para estos complejos **21-25** es bastante similar. Los valores del producto $\chi_M T$ a temperatura ambiente se sitúan en el rango de 0,51 a 0,67 $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. Estos valores son, significativamente más bajos, de lo que cabría esperar para tres iones Cu(II)

desacoplados con $g = 2$ ($1,125 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$), lo cual indica que existe una fuerte interacción antiferromagnética entre los iones Cu(II) unidos por los grupos fenoxo puente.

El producto $\chi_M T$ muestra un decrecimiento continuo con el descenso de la temperatura (acoplamiento AF fuerte) hasta, aproximadamente, 100 K. Desde 100 K hasta alrededor de 20 K el producto $\chi_M T$ permanece constante con la temperatura, obteniéndose en todos los casos un valor un poco más alto de lo que cabría esperar para un estado fundamental $S = 1/2$ ($0,375 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, $g = 2$). A temperaturas inferiores a 20 K el producto $\chi_M T$ vuelve a decrecer hasta 2 K, posiblemente debido a efectos de saturación y/o interacciones intertrínucleares.

De acuerdo con las estructuras centrosimétricas de **21-25**, el Hamiltoniano de spin que describe las interacciones puede ser descrito como se muestra a continuación:

$$\hat{H} = -J_1(\hat{S}_1\hat{S}_2 - \hat{S}_2\hat{S}_3) - J_2\hat{S}_1\hat{S}_3 + g\beta\hat{S}_z H - zJ'\langle S_z \rangle S_z$$

Ecuación 2.1.

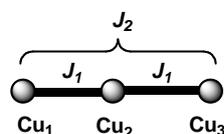


Figura 2.10.- Constantes de acoplamiento en las unidades Cu_3 .

El primer y segundo término, de la Ecuación 2.1, corresponden a interacciones isotrópicas de los átomos de Cu(II) más próximos (J_1) y más alejados (J_2) respectivamente (Figura 2.10). El tercer término de este Hamiltoniano corresponde al efecto Zeeman, para el que se ha considerado un único tensor g , isotrópico, para los dos diferentes tipos de iones Cu(II) presentes en estos compuestos. El cuarto término tiene en cuenta las interacciones intermoleculares y, en el caso del compuesto **25**, este término también incluye, si la hay, interacción muy débil a través de la 4,4'-bipy.

A partir de este Hamiltoniano se obtiene la siguiente ecuación para la dependencia de la susceptibilidad magnética con la temperatura:

$$\chi_M = \frac{Ng^2\beta^2}{4kT} F(T)$$

$$F(T) = \frac{1 + \exp[(J_1 - J_2)/kT] + 10\exp[3J_1/2kT]}{1 + \exp[(J_1 - J_2)/kT] + 2\exp[3J_1/2kT]}$$

$$\chi_M = \frac{\chi_M'}{[1 - (2zJ'/0.2625)\chi_M']}$$

Ecuación 2.2.

Para un sistema perfectamente linear de iones cobre(II) es de esperar que la constante de acoplamiento J_1 , correspondiente a los iones cobre (II) más próximos, sea mucho mayor que la constante de acoplamiento J_2 de los iones cobre (II) más alejados.

Sin embargo, todos los intentos de ajustar los datos de susceptibilidad magnética de los compuestos **21-25** con dos constantes de acoplamiento (J) diferentes, permitiendo variar libremente J_2 , siempre nos han llevado a valores de J_2 inaceptablemente grandes ($-J_2 > 100 \text{ cm}^{-1}$). También cabe destacar que cuando se fija J_2 entre valores aceptables de 0 a 60 cm^{-1} , la constante J_1 toma valores insensibles a los cambios de los valores de J_2 . En vista de todo ello se decidió usar una aproximación habitual para el análisis de los datos magnéticos en este tipo de compuestos que es fijar $J_2 = 0$.

Con esta aproximación se obtienen muy buenos ajustes de los datos experimentales de susceptibilidad magnética a la ecuación teórica (Ecuación 2.2) para los complejos trinucleares de Cu(II) simétricos. Los datos de los valores obtenidos con estos ajustes se recogen en la Tabla 2.4.

Con el fin de apoyar los valores experimentales J_1 y, conocer la naturaleza y magnitud de las interacciones J_2 , se realizaron cálculos DFT sobre las estructuras cristalinas de estos compuestos **21-25**. Estos valores calculados de las constantes de acoplamiento también se recogen en la Tabla 2.5.

Hay que mencionar, que los valores calculados para el compuesto **25**, deben ser tomados con precaución, ya que la estructura se refinó mediante la opción SQUEEZE de PLATON³¹ para eliminar la contribución, tanto de las moléculas de disolvente desordenadas, como de los aniones perclorato. La experiencia previa del grupo en cálculos con estructuras de complejos de cobre (II) en las que se ha utilizado el SQUEEZE, muestra, claramente, que los valores de J calculados a partir de dichos cálculos no suelen ser muy fiables.

Tabla 2.5.- Valores experimentales de g , J_1 , zJ' y calculados, J_1 y J_2 para los compuestos **21-25**.

Compuesto	g	Experimental		Calculado
		J_1 (cm ⁻¹)	zJ' (cm ⁻¹)	J_1 (cm ⁻¹) / J_2 (cm ⁻¹)
21	2,102(3)	-295(2)	-0,064(2)	-322,1 / -8,1
22	2,086(2)	-323(1)	-0,065(4)	-315,4 / -7,8
23	2,184(2)	-330(1)	-0,053(3)	-367,3 / -10,9
24	2,130(1)	-414(1)	-0,079(3)	-530,4 / -20,0
25	2,080(1)	-442(1)	-0,055(3)	-481,4 / -14,8

Los valores de J_2 calculados para los compuestos **21-25** son de la misma naturaleza (AF) y magnitud que los calculados para complejos trinucleares de Cu(II) análogos con puentes hidroxilo planos.³² Por ello, y en vista de que los valores de J_2 , calculados para estos complejos trinucleares lineales pueden no ser despreciables, la aproximación de forzar que J_2 sea igual a cero en posteriores estudios experimentales podría conducir a errores considerables, especialmente cuando J_1 sea del mismo orden de magnitud que J_2 .

En la introducción de este capítulo se ha comentado que existen numerosos trabajos que relacionan las propiedades magnéticas con la estructura en complejos dinucleares de Cu(II), pero que, debido a la dificultad de los cálculos, no hay demasiados trabajos que relacionen ambas propiedades en complejos trinucleares de Cu(II). Aún así, el estudio de los complejos dinucleares nos puede servir para corroborar los resultados obtenidos con los complejos trinucleares que se presentan en este capítulo. Es decir, del estudio de los complejos dinucleares³³⁻³⁴ sacaremos conclusiones que nos servirán para analizar los datos que se han obtenido en este trabajo.

Tal y como se ha mencionado en la introducción de este trabajo, el estudio teórico-experimental de complejos dinucleares de Cu(II) con puentes bis-hidroxilo y bis-alcoxo, muestra que existe una relación entre ciertas variables estructurales y las constantes de acoplamiento. Estas variables son: θ (ángulo Cu-O-Cu), τ (desplazamiento del átomo de carbono del fenilo respecto al plano Cu₂O₂), η (ángulo diedro entre los planos CuO₂ del fragmento Cu₂O₂), ρ (rotación de los anillos fenilo respecto al fragmento Cu₂O₂), δ (desviación de la coordinación del Cu(II) de la geometría de pirámide de

base cuadrada) y γ (ángulo diedro entre los planos de coordinación de los átomos de cobre). También tienen influencia la conformación de los grupos fenoxo (*syn* o *anti*) y los sustituyentes en posición *para* de los anillos fenilo.

Los cálculos DFT realizados en complejos trinucleares planos de Cu(II) muestran una tendencia similar a la que se obtiene para los complejos dinucleares de Cu(II); así pues, se puede asumir que ambos sistemas presentan una dependencia similar de las constantes de acoplamiento magnético con los parámetros estructurales anteriormente indicados, aunque, como es de esperar, los cálculos sean diferentes. Por tanto, usaremos las correlaciones teóricas magneto-estructurales derivadas de los complejos dinucleares de Cu(II) con grupos fenoxo puente para analizar los complejos trinucleares con grupos fenoxo puente. Además, si bien existe bibliografía sobre este tipo de complejos trinucleares, muy pocos estudian la correlación entre las propiedades magnéticas y las propiedades estructurales. Los datos de las propiedades estructurales y magnéticas de este tipo de complejos encontrados en bibliografía junto con los de los complejos **21-24** de este capítulo se muestran en la Tabla 2.6.

Tabla 2.6.- Datos magneto-estructurales experimentales y calculados para complejos Cu₃ bis(difenoxo)-puente.

Compuesto Cod.Ref.	θ (°) ^a	τ (°) ^a	δ (°) ^a	γ (°) ^a	η (°) ^a	ρ (°) ^a	Cu-O ^c (Å)	J_{exp} (cm ⁻¹)	J_{calc} (cm ⁻¹)	Rf
LIFSAV	97,7 97,2	31,0	0,02	18,3	18,4	50,4	2,01 1,94	-370	$J_1 = -284,3$ $J_2 = -24,0$	27
IBERIQ	98,3 96,9	18,1	0,09	15,0	21,3	40,6	1,99 1,91	-345,5	$J_1 = -304,5$ $J_2 = -8,5$	28
FIDZUO	98,7 98,0	18,8	0,03	13,7	21,0	42,7	1,97 1,91	-482	$J_1 = -402,9$ $J_2 = -13,4$	29
FEZTEK	98,3 ^b 98,4 ^b	30,0	0,05	10,8	7,2	42,4		-314	$J_1 = -283,3^b$ $J_1 = -287,0$ $J_2 = -9,7$	11
VAVQOZ	99,9 99,2	24	0,01	16,2	14,4	42,7	1,97 1,93	-474	Imposible calcular J	12
IKOQUU	101,1 ^b 101,1 ^b	20,4	0,05	17,9	11,8	44,1	1,96 1,91	-511	$J_1 = -556,5^b$ $J_1 = -515,6$ $J_2 = -20,4$	13
FIDZOI	101,4 100,6	25,0	0,03	13,7	10,4	43,1	1,96 1,91	-303	$J_1 = -534,9$ $J_2 = -19,5$	29
21	96,5 96,1	2,2	0,11	48,0	27,9	53,6	1,96 1,97	-260	$J_1 = -322,1$ $J_2 = -8,1$	Tw
22	96,5 96,1	2,1	0,11	48,2	27,9	53,7	1,95 1,97	-294	$J_1 = -315,4$ $J_2 = -7,8$	Tw
23	96,6 97,1	3,1	0,09	48,7	26,5	55,4	1,95 1,98	-305	$J_1 = -367,3$ $J_2 = -10,9$	Tw
24	97,2 98,1	4,7	0,14	48,2	26,1	56,3	1,98 1,96	-390	$J_1 = -530,4$ $J_2 = -20,0$	Tw

LIFSAV = $[\{Cu(\mu-L_1)Cl\}_2Cu] \cdot CH_3CN$ (L_1 = 1,7-bis(2-oxifenil)-2,6-diaza-4-hidroxiheptano. **IBERIQ** = $[\{Cu(\mu-L_2)Cl\}_2Cu]$ (L_2 = 1,5-bis(2-hidroxibencil)1,5-diazaciclooctano. **FIDZUO** = $[\{Cu(\mu-L_3)Cl\}_2Cu]$ (L_3 = N,N'-bis(2-oxibencil)-1,3-diametopropano). **FEZTEK** = $[\{Cu(\mu-L_4)\}_2Cu](ClO_4)_2$ (L_4 = 1,4-bis(2-hidroxibencil)1,5-diazacicloheptano. **VAVQOZ** = $[\{Cu(\mu-L_1)\}_2Cu] \cdot CH_3CN$. **IKOQUU** = $[\{Cu(\mu-L_5)(MeOH)\}_2Cu](ClO_4)_2$ (N,N'-bis(2-oxibencil)-1,3-diaminopropanol). **FIDZOI** = $[\{Cu(\mu-L_3)(MeOH)\}_2Cu](ClO_4)_2$.

^a Valor medio. ^b Compuesto no centrosimétrico. ^c Distancias Cu1-O y Cu2-O.

Tw: Este trabajo

N.B.: En esta tabla δ es el τ de Addison.

A partir de los datos reflejados en la Tabla 2.6 procedemos a hacer un estudio de la influencia de los parámetros estructurales en los valores de la constante de acoplamiento.

En primer lugar vamos a estudiar la influencia del ángulo θ . La representación de los valores de J_1 en función de θ para este tipo de complejos trinucleares de Cu(II) se puede ver en la Figura 2.11.

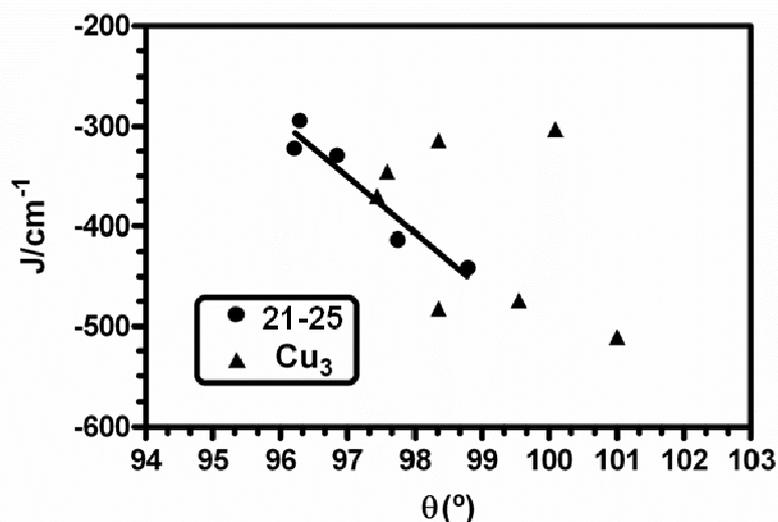


Figura 2.11- Representación de los valores experimentales de J_1 frente al ángulo Cu–O–Cu para complejos Cu₃ bis(difenoxo)-puente lineales. La línea continua representa la regresión lineal usando los valores de los complejos **21-25**.

Como se puede apreciar en la Figura 2.11 hay una clara disminución de los valores de J con el aumento del ángulo θ . En concordancia con los resultados de las correlaciones teóricas magneto-estructurales antes mencionadas, es de esperar una fuerte dependencia de J con θ cuando los valores de τ sean cero o cercanos a cero. Es decir, tal y como se había previsto, en los compuestos **21-25** (con valores de τ en el rango 2,1 - 6,3) hay una marcada dependencia de los valores antiferromagnéticos de J con el ángulo θ , ya que a medida que disminuye el ángulo θ disminuye la interacción AF.

Los altos valores de los ángulos η encontrados en los compuestos **21-25** también contribuyen al decrecimiento de la interacción antiferromagnética en estos compuestos (el carácter AF de J aumenta cuando η disminuye), mientras que los altos valores de ρ actúan en dirección opuesta (todos estos compuestos muestran una configuración *syn*

del anillo fenoxo y, en consecuencia, se espera un importante efecto del ángulo ρ en la constante de acoplamiento AF), es decir, aumenta el carácter AF con el aumento de ρ .

Como era de esperar, un incremento del ángulo diedro (γ) reduce el valor de la interacción magnética. Para conocer la dependencia de la constante de acoplamiento magnético con dicho ángulo, se ha utilizado un modelo (Figura 2.12) para realizar los cálculos DFT. En este modelo se fijan los parámetros $\rho = 90^\circ$, $\eta = 0^\circ$ y $\theta = 100^\circ$ y, además, los átomos de nitrógeno del ligando orgánico se reemplazan por amoníaco, tal y como suele hacerse en este tipo de modelos.³⁵ Los valores calculados de J_1 y J_2 varían en función de γ (entre 0-30°) tal y como se muestran en la Figura 2.13.

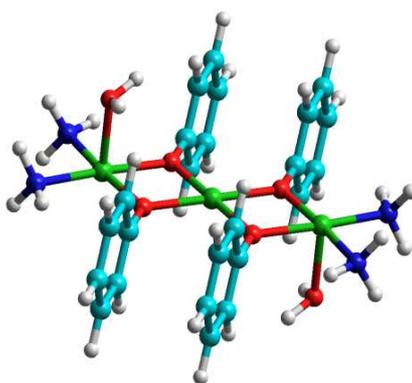


Figura 2.12.- Complejo modelo $[\{Cu(\mu\text{-OPh})_2(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})\}_2\text{Cu}]^{2+}$

Código de colores: C, azul claro; N, azul oscuro; O, rojo; Cu, verde; H, gris.

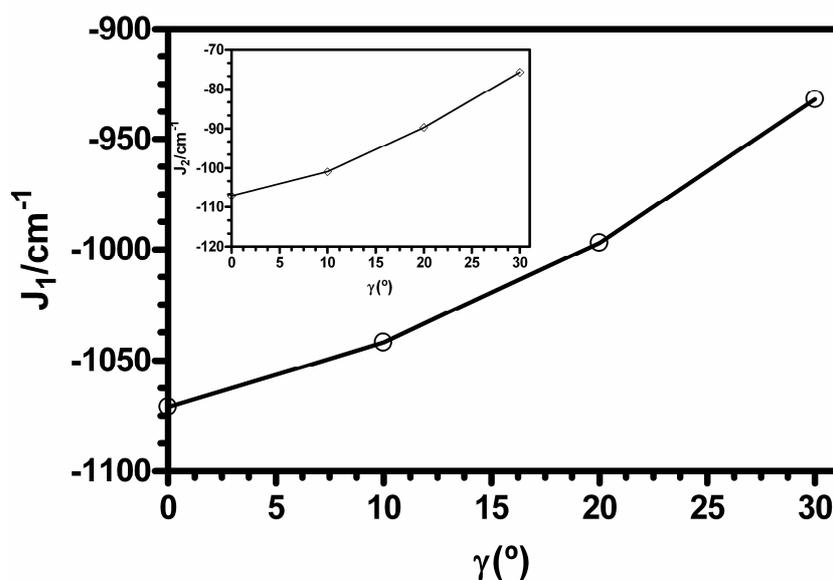


Figura 2.13.- Cálculo de J_1 y J_2 (interior) vs γ para el complejo modelo



Como se puede apreciar en esta Figura 2.13 hay una relación directa entre las constantes de acoplamiento y el ángulo γ , ya que disminuye cuando lo hace dicho ángulo.

El factor δ que mide la distorsión de la geometría SPY-5 de los átomos de Cu(II) terminales hacia la geometría TBPY-5 también tiene importancia en la interacción de canje magnético. Esto se debe a que el orbital magnético dx^2-y^2 adquiere cierto carácter dz^2 causando una disminución del solapamiento entre los orbitales magnéticos y por ende de la contribución antiferromagnética a la constante de acoplamiento magnético, lo que finalmente conduce a una disminución de J .

Se puede pensar que el plano ecuatorial que contiene los orbitales dx^2-y^2 de los iones Cu(II) terminales rota adquiriendo una especie de orientación perpendicular con los dobles puentes fenoxo. Al rotar, el orbital dx^2-y^2 de los iones Cu(II) terminales adquieren una configuración más próxima a la de un orbital dz^2 .³⁶ Esto se traduce en una disminución de J .

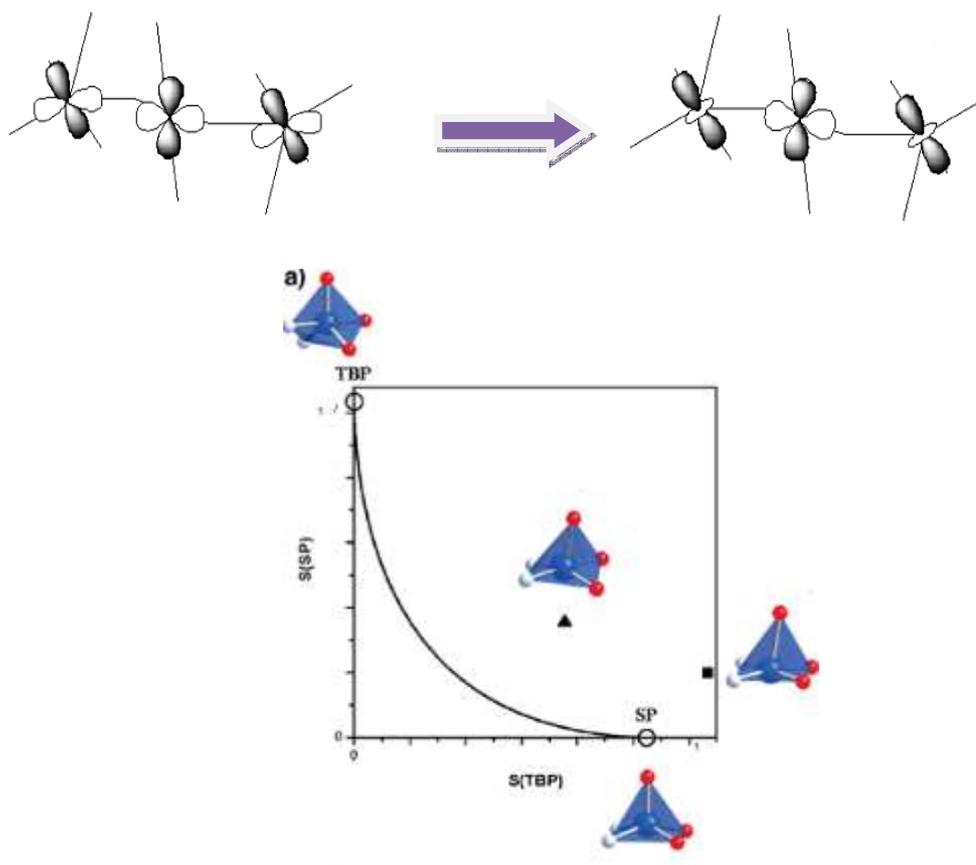


Figura 2.14.- Conversión de orbitales dx^2-y^2 de los Cu(II) terminales en orbitales dz^2 .

Para cuantificar este efecto se realizaron cálculos DFT sobre el modelo $[\{\text{Cu}(\mu\text{-OPh})_2(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})\}_2\text{Cu}]^{2+}$ (Figura 2.12). Para ello se varían gradualmente los valores de δ entre $\delta = 0$ (ideal para SPY-5) y 0,67 (TBPY-5 distorsionada). Debe hacerse notar que el valor de δ no puede ser 1, el valor más alto, debido al impedimento estérico entre el amoníaco y los ligando fenoxo. Los resultados DFT muestran que los valores de J_1 son menos negativos (la interacción AF decrece) cuando aumenta el valor de δ . Para valores de δ en torno a 0,57 (ver Figura 2.15), J_1 toma valores positivos (la interacción se vuelve ferromagnética).

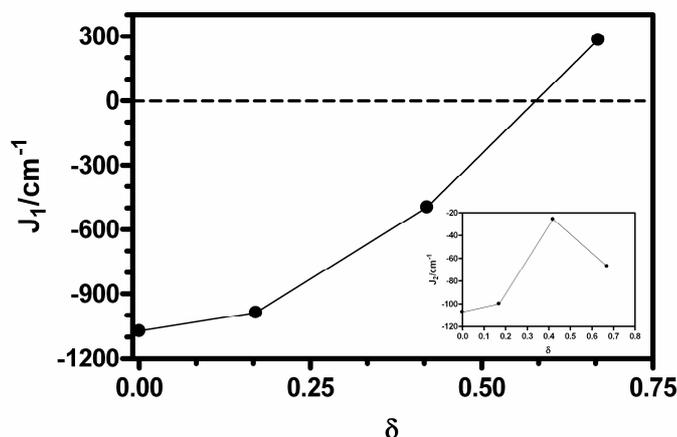


Figura 2.15- Valores calculados de J_1 y J_2 (interior) para el complejo modelo $[\{\text{Cu}(\mu\text{-OPh})_2(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})\}_2\text{Cu}]^{2+}$ respecto al ángulo δ .

Como se aprecia en la Figura 2.15, la relación de J_2 con el parámetro δ muestra una variación más complicada; así, cuando δ aumenta, la interacción AF disminuye hasta alcanzar un máximo en 0,47. A partir de ahí, la interacción AF aumenta hasta valores de $\delta = 0,67$. Nosotros, todavía no hemos encontrado explicación racional a esta sorprendente variación de J_2 .

Curiosamente, cuando los tres átomos de cobre (II) se ven obligados a adoptar geometrías plano cuadradas, se obtienen los valores máximos de AF para J_1 y J_2 cuando se realizan los cálculos teóricos.

Por otra parte, y para conocer el efecto sobre J_1 de las moléculas de agua coordinadas en las posiciones axiales del átomo central de Cu(II), se realizaron cálculos DFT, sobre el compuesto modelo de la Figura 2.12. Para ello se colocan dos moléculas de agua coordinadas al átomo de cobre central, y se sitúan a dos distancias diferentes de 3 y 2,5 Å. Los resultados muestran que la interacción AF decrece desde

1071 cm^{-1} (valor observado en el modelo de la Figura 2.12) hasta -908 cm^{-1} , cuando las moléculas de H_2O se sitúan a 3 \AA o hasta -827 cm^{-1} cuando el H_2O se encuentra a una distancia de $2,5 \text{ \AA}$. También se ha calculado y observado que, aunque menor en magnitud, los valores de J_1 para el nuevo modelo que contiene agua, varían con una tendencia similar a las variaciones de J_1 con los ángulos δ y γ en el modelo de la Figura 2.12 (sin agua).

Así pues, podemos decir que con excepción del ángulo ρ el resto de los ángulos recogidos en la Tabla 2.6 favorecen la disminución del acoplamiento AF en los compuestos **21-25** respecto al resto de complejos Cu_3 . Esto explicaría la relativamente baja magnitud de los valores de J observados para los compuestos **21-25**.

También podemos indicar que los cálculos de la interacción magnética, llevados a cabo sobre las estructuras moleculares en estado sólido, reproducen correctamente la naturaleza y la magnitud de las interacciones magnéticas de J_1 para los complejos Cu_3 de la Tabla 2.6, con excepción de **FIDZOI**, ya que los datos de J se desvían por debajo del 25 % de los obtenidos experimentalmente en el cálculo de la susceptibilidad magnética.

Como ya mencionamos anteriormente, tanto los valores de J_1 experimentales como los calculados, muestran que la interacción AF decrece con el decrecimiento del ángulo θ (Figura 2.11). Sin embargo es importante mencionar que ni los valores de J experimentales ni los calculados siguen una variación lineal, con excepción de los compuestos de este trabajo (compuestos **21-25**), en los cuales, al presentar estructuras muy similares (valores parecidos de los ángulos), se espera una fuerte dependencia de la constante de acoplamiento J con el ángulo θ . Así, y como reseña importante de este capítulo, en nuestros complejos esta variación de la constante de acoplamiento J con el ángulo θ es lineal, obteniéndose una regresión $r^2 = 0,92$ con los datos experimentales y una $r^2 = 0,96$ con los datos calculados. Por lo tanto, el punto donde las interacciones antiferromagnética cambian ferromagnética se puede predecir a partir de estas correlaciones lineales de los datos experimentales y calculados. Dicho cambio se produce a $\theta = 91,2^\circ$ a partir de los datos experimentales y $\theta = 94^\circ$ a partir de los datos teóricos. En vista de esto es razonable indicar que el punto de cambio AF-F realmente debe estar entre estos dos límites.

Hay que indicar también que los valores de J_2 calculados muestran la misma tendencia general que los de J_1 (la interacción AF desciende cuando θ disminuye),

particularmente en el caso de los compuestos **21 - 24** que exhiben una dependencia lineal con θ tal y como se ve en la imagen interior de la Figura 2.16.

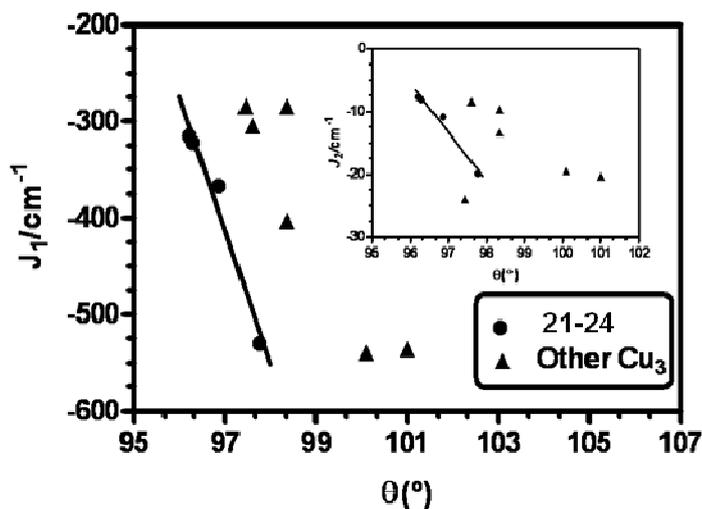


Figura 2.16- Valores calculados de J_1 y J_2 (interior), en función del ángulo θ para **21-24** y otros complejos Cu_3 .

También se debe señalar que, en los compuestos recogidos en la Tabla 2.6, existe una correlación lineal ($r^2 = 0,95$) entre los valores calculados de las constantes de acoplamiento magnético J_1 y J_2 (Figura 2.17). Esto indica que los valores de las dos constantes de acoplamiento están determinados por los mismos factores estructurales.

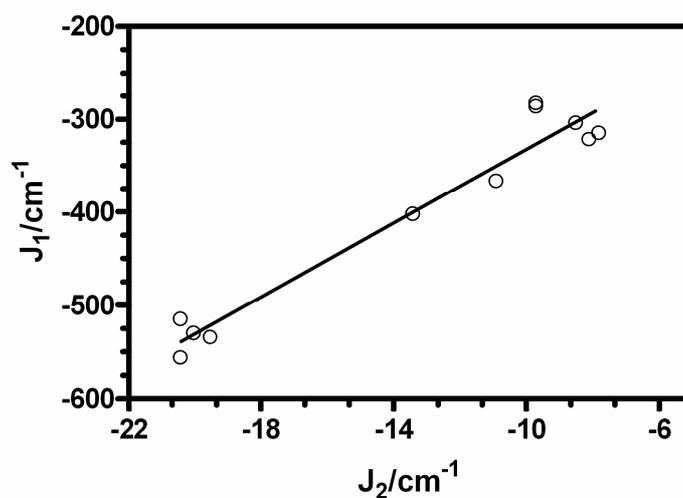


Figura 2.17- Correlación lineal de J_1 vs J_2 para los compuestos de la tabla 2.6 excepto LIFSAV.

2.6.- CÁLCULOS DE DISTRIBUCIÓN DE DENSIDAD DE ESPÍN

Para completar el estudio de estos compuestos **21-25** se han realizado cálculos de distribución de espín, los cuales muestran que tanto el átomo central como los átomos terminales de Cu(II) presentan una distribución de espín con forma de orbital dx^2-y^2 y que se encuentra σ deslocalizada sobre los átomos dadores unidos directamente al metal. A modo de ejemplo en la Figura 2.18 y en la Tabla 2.7 se muestran los datos para el compuesto **23**.

En esta figura, Figura 2.18, las zonas rojas y azules corresponden, respectivamente, a densidades de espín positivas y negativas.

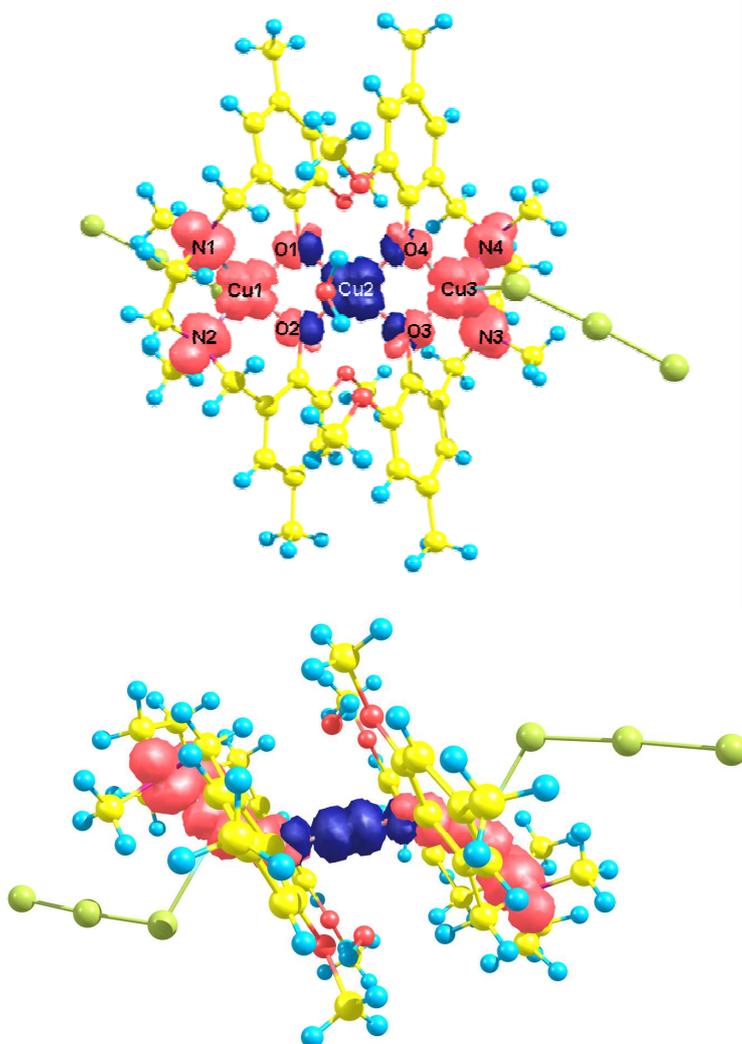


Figura 2.18.- Vista frontal (arriba) y lateral (abajo) de la distribución de espín calculada para un estado doblete (*broken symmetry*) en el compuesto **23** (Superficie de isodensidad con un valor de contorno de 0,002 e bohr⁻³).

Tabla 2.7.- Selección de valores de la densidad de espín en el compuesto 23.

Entorno	Cu1 = Cu3	Cu2	N1 = N3	N2 = N4	O1 = O3	O2 = O4
Densidad de espín	+0,6078	-0,6605	+0,1008	+0,1015	+0,0258	+0,0124

Tal y como cabría esperar, se puede observar que la deslocalización es más importante para los átomos unidos directamente a los átomos de Cu(II).

El cálculo de la densidad de espín para este grupo de complejos en estado singlete ofrece información sobre la estructura electrónica y el mecanismo de interacción. Como dijimos, cada átomo de Cu(II) tiene forma de orbital dx^2-y^2 , como cabe esperar para geometrías piramidales cuadradas y plano cuadradas. Como puede observarse en la Tabla 2.7, en el estado doblete de BS (*broken symmetry*) las densidades de espín sobre los dos Cu(II) terminales tienen el mismo valor, pero distinto signo que el de Cu(II) central, lo que indica, por una parte, que los átomos de Cu(II) terminales están ocupados por un electrón desapareado con espín α , mientras el átomo central está ocupado por un electrón desapareado con espín β y, por otra, que la deslocalización de espín sobre los átomos de oxígeno es baja, ya que dicha densidad está situada sobre los átomos de Cu(II), lo que es indicativo de su comportamiento como centros magnéticos.

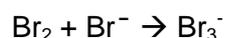
2.7.- CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO 2

1.- La reacción del ligando H_2L (N,N'-dimetil- N,N' -bis(2-hidroxi-3-metoxi-5-metilbencil)-etilendiamina) con diferentes sales de Cu(II) conduce a una serie de complejos trinucleares lineales en los que dos unidades CuL (L^{2-} es el ligando desprotonado) se unen al átomo de Cu(II) central a través de puentes bis- μ -difeno en los que el ligando actúa de modo tetradentado N_2O_2 puente de tipo $1\kappa-O_{3A}:2\kappa-O_{3A}$, $1\kappa^2-N, N'$, $1\kappa-O_{1A}:2\kappa-O_{1A}$. Estos compuestos se pueden obtener a partir del bloque CuL, previamente preparado, al ensamblarlo con la correspondiente sal de Cu(II).

2.- Los iones Cu(II) terminales presentan una estructura con forma de pirámide de base cuadrada, mientras que el ión Cu(II) central presenta una geometría octaédrica alargada tetragonalmente (excepto en **24** que es plano-cuadrada).

3.- El fragmento puente $\text{Cu}(\mu\text{-O})_2\text{Cu}$ no es plano debido al impedimento estérico de los grupos metoxi de los anillos fenilo.

4.- En el compuesto **23** se ha producido una muy interesante coordinación de aniones tribromuro no añadidos al medio de la reacción. Esta coordinación imprevista puede ser debida a formación de Br_2 en el medio de reacción (probablemente debido a la descomposición del CuBr_2 en CuBr y Br_2) y su posterior unión con el anión bromuro para formar el tribromuro.



5.- La forma de las gráficas obtenidas al realizar el análisis termogravimétrico en los complejos **21-24** es, como cabría esperar, muy similar en todos ellos. En un primer paso se observa la pérdida de moléculas de disolvente, en un segundo paso, la pérdida de peso correspondiente a fragmentos del ligando y finalmente se observa un residuo correspondiente, posiblemente, a alguna sal u óxido de Cu(II) .

6.- La comparación de la estabilidad térmica entre el ligando (H_2L) y los complejos estudiados muestra un aumento de la estabilidad del ligando cuando se encuentra formando parte del complejo. La estabilidad, o el intervalo de estabilidad, de los complejos puede variar desde 250 °C hasta 550 °C en el caso del complejo **22** y entre 250 °C y 750 °C en el caso de los complejos **21**, **23** y **24**. Esta variación puede corresponder con la presencia del anión perclorato en el compuesto **22**.

7.- Los complejos Cu_3 muestran una interacción antiferromagnética fuerte entre los átomos de Cu(II) externos y el Cu(II) central, a través de los puentes bis(μ -fenoxo) que forma el ligando.

8.- Los cálculos DFT de la constante de acoplamiento magnético entre los átomos de Cu(II) más próximos, J_1 , predicen valores similares a los de otros complejos encontrados en la literatura. Estos valores son de similar naturaleza y magnitud que los obtenidos a partir de los ajustes de los datos experimentales de la susceptibilidad magnética.

9.- Los cálculos teóricos muestran que la constante de acoplamiento entre los dos átomos de cobre de los extremos, J_2 , no es nula.

10.- En los compuestos estudiados los valores, experimentales y calculados, de la constante J_1 indican que el acoplamiento AF disminuye a medida que lo hace el ángulo θ , pero no sigue una dependencia lineal. En contraste, en la familia de compuestos **21-25**, en los que la estructura es muy similar, se puede obtener una correlación lineal del valor de la constante J_1 con el ángulo θ , tanto con los datos experimentales como con los calculados.

11.- El punto de cambio de interacción AF a interacción F se puede situar en el rango de ángulos de $91,2^\circ$ (valores experimentales) a 94° (valores teóricos).

12.- Los datos calculados para la constante J_2 indican la misma tendencia que los de J_1 , ya que, al representar gráficamente J_1 frente a J_2 se observa un comportamiento lineal. Debido a esto podemos indicar que los factores estructurales que afectan a ambas constantes son los mismos.

13.- Los cálculos DFT sobre el modelo con amoníaco muestran que las interacciones AF se reducen con el incremento del ángulo γ (ángulo diedro entre el plano de coordinación del cobre terminal y el plano de coordinación del cobre central).

14.- Los datos teóricos muestran que la distorsión de SPY-5 hacia TBPY-5 (aumento del parámetro δ) reduce la interacción AF.

2.8.- BIBLIOGRAFÍA

¹ A. Messerschmidt (ed.). *Multicopper oxidases*. World Scientific Publishing Co. Singapur, **1997**.

² E.I. Solomon, A.J. Augustine, J. Yoon. *Dalton Trans.*, **2008**, 3921.

³ D. Gatteschi, O. Kahn, J.S. Miller, F. Palacio. *Magnetic Molecular Materials*, Kluwer Academic, Dordrecht, **1991**.

⁴ O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH Publishers, New York, **1993**.

⁵ E. Coronado, P. Delhaes, D. Gatteschi, J.S. Miller J.S (eds). *Magnetic Molecular Materials: From Molecular Assemblies to the Devices*, Kluwer, Dordrecht, **1996**.

⁶ O. Kahn, *Magnetism: A Supramolecular Function*, Kluwer, Dordrecht, **1996**.

- ⁷ J.S. Miller, M. Drillon. *Magnetism: Molecules to Materials* vol. I-V, Wiley-VCH, Weinheim, **2001-2005**.
- ⁸ Y.-F. Song, G.A. Van Albada, J. Tang, I. Mutikainen, U. Turpeinen, C. Massera, O. Roubeau, J. Sanchez-Costa, P. Gamez, J. Reedijk. *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 4944.
- ⁹ X.-H. Bu, M. Du, Z.-L. Shang, R.-H. Zhang, D.-Z. Liao M. Shionoya T. Clifford. *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 4190.
- ¹⁰ Y.-F. Song, P. Gamez, O. Roubeau, I. Mutikainen, U. Turpeinen, J. Reedijk. *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, 358, 109.
- ¹¹ D. Miao, X.-J. Zhao, G. Jian-Hua, B. Xian-He, J. Ribas. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 294.
- ¹² Y.-F. Song, G.A. van Albada, M. Quesada, I. Mutikainen, U. Turpeinen, J. Reedijk. *Inorg. Chem. Comm.*, **2005**, 8, 975.
- ¹³ Y.-F. Song, P. Gamez, O. Roubeau, M. Lutz, A.L. Spek, J. Reedijk. *Eur. J. Chem.*, **2003**, 2924.
- ¹⁴ S.H. Kim, J. Lee, D.J. Kim. J.H. Moon, S. Yoon, H.J. Oh, Y. Do, Y.S. Ko, J.-H. Yim, Y. Kim. *J. Organomet. Chem.*, **2009**, 694, 3409.
- ¹⁵ A. Altomare, M. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M.C. Burla, G. Pilodori, M. Camalli. *J. Appl. Crystallogr.*, **1994**, 27, 435.
- ¹⁶ G.M. Sheldrick, SHELXL-97. A Program for Crystal Structure Refinement; University of Göttingen, Germany, **1997**.
- ¹⁷ A.L. Spek, PLATON-94 (V-101094). *A Multipurpose Crystallographic Tool*. University of Utrecht: The Netherlands, **1994**.
- ¹⁸ (a) A D. Becke. *Phys. Rev. A*, **1988**, 38, 3098; (b) C.T. Lee, W.T. Yang and R.G. Parr. *Phys. Rev. B*, **1988**, 37, 785; (c) A. D. Becke. *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 5648.
- ¹⁹ M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.J.A. Montgomery, T. Vreven, K. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.

D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople. In *Gaussian 03, Revision C.02*; Gaussian, Inc.: Wallingford CT, **2004**.

²⁰ G.B. Bacskay. *Chem. Phys.*, **1981**, 61, 385.

²¹ A. Schäfer, C. Huber, R. J. Ahlrichs. *Chem. Phys.*, **1994**, 100, 5829.

²² Jaguar 7.6; Schrödinger, Inc.: Portland OR, **2009**.

²³ (a) E. Ruiz, J. Cano, S. Alvarez, P. Alemany. *J. Comput. Chem.*, **1999**, 20, 1391-1400; (b) E. Ruiz, S. Alvarez, A. Rodríguez-Forteza, P. Alemany, Y. Puaillon, C. Massobrio, In *Magnetism: Molecules to Materials*; Eds J. S. Miller and M. Drillon, Wiley-VCH: Weinheim, **2001**; Vol. II, p 5572; (c) E. Ruiz, A. Rodríguez-Forteza, J. Cano, S. Alvarez, P. Alemany. *J. Comput. Chem.* **2003**, 24, 982; (d) E. Ruiz, S. Alvarez, J. Cano, V. Polo. *J. Chem. Phys.* **2005**, 123, 164110.

²⁴ L. Yang, Z. Lu, S. S. Stahl. *Chem. Comm.* **2009**, 6460.

²⁵ Van H. Crawford, H.W. Richardson, J.R. Wasson, D.J. Hodgson, W.E. Hatfield. *Inorg. Chem.*, 1976, 15, 2407.

²⁶ E. Ruiz, P. Alemany, S. Alvarez, J. Cano. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 1297.

²⁷ Y.-F. Song, G.A. van Albada, J. Tang, I. Mutikainen, U. Turpeinen, C. Massera, O. Roubeau, J. Sánchez Costa, P. Gámez, J. Reedijk. *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 4944.

²⁸ X.-H. Bu, M. Du, Z.-L. Shang, R.-H. Zhang, D.-Z. Liao, M. Shionoya, T. Clifford. *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 4190.

²⁹ Y.-F. Song, P. Gámez, O. Roubeau, I. Mutikainen, U. Turpeinen, J. Reedijk. *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, 358, 109.

³⁰ A.W. Addison, T.N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G.C. Verschoor. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 1349.

³¹ A.L. Spek. *PLATON-94 (V-101094). A Multipurpose Crystallographic Tool*. University of Utrecht: The Netherlands, **1994**.

³² A. Rodríguez Forteza, E. Ruiz, P. Alemany, S. Alvarez. *Monatshefte für Chemie*, **2003**, 134, 304.

³³ O. Wichman, H. Sopo, E. Colacio, A.J. Mota, R. Sillampa. *E. J. Inor. Chem.*, **2009**, 4877

³⁴ D. Venegas-Yazigi, D. Aravena, E. Spodine, E. Ruiz, S. Alvarez. *Coord.Chem Rev.*, **2010**, 254, 2086

³⁵ a) J. Carranza, J. Sletten, C. Brennan, F. Lloret, J. Cano, M. Julve. *Dalton Trans.*, **2004**, 3997; b) Y. M. Lung. C.-B. Liu, X.-J. Lin, S.-W. Bi. *New J. Chem.*, **2004**, 28, 270; c) M. Palacios, A.J. Mota, J.E. Perea-Buceta, F.J. White, E.K. Brechin, E. Colacio. *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 10156.

³⁶ S. Thakurta, J. Chakraborty, G. Rosair, J. Tercero, M. Salah El Fallah, E. Garribba, S. Mitra. *Inorganic Chemistry*, **2008**, 47, 6227.

CAPÍTULO 3

TRIMEROS DE COBRE – METAL – COBRE (Cu₂M)

CAPÍTULO 3: TRÍMEROS DE COBRE - METAL - COBRE (Cu₂M)

3.1- INTRODUCCIÓN

El interés actual en los complejos de metales de transición heterometálicos, basados en ligandos N-O dadores surge, no solo por sus peculiares estructuras y topologías, si no, principalmente, debido a sus posibles aplicaciones en el área del magnetismo, fotolumiscencia y la catálisis.^{1,2} Uno de los aspectos importantes de la investigación en el campo de los complejos metálicos hetero-polinucleares es la exploración de las interacciones magnéticas entre múltiples centros con espín no equivalente en una sola molécula.³

La combinación de dos o más centros con espín diferente, también pueden dar lugar a una nueva generación de materiales magnéticos moleculares, especialmente cuando los iones metálicos son fuertemente anisotrópicos, lo cual es un requisito para la obtención de SMMs⁴ o SCM (cadenas imán).⁵ En este sentido, la síntesis de complejos Cu(II)-Mn(II) con $S_{Cu} = 1/2$ y $S_{Mn} = 5/2$ es un área activa de investigación debido a la gran diferencia en los spines locales.⁶ El empleo de tipos apropiados de ligandos puente, que pueden transmitir de manera eficiente en el acoplamiento magnético entre los centros locales portadores de spin, ha permitido la obtención de una variedad de complejos polinucleares con estructuras y propiedades magnéticas interesantes. Entre ellos, los compuestos que presentan puentes oxo, hidroxilo o phenoxo merecen una mención especial, ya que tales compuestos, con diferentes nuclearidades, se han estudiado profusamente con el fin de entender los factores que gobiernan el acoplamiento entre los centros metálicos.⁷ Sin embargo, la mayoría de los compuestos estudiados son homometálicos y suelen ser de Cu(II), Ni(II) o Mn(II) / (III), siendo los de cobre los mayoritarios, fundamentalmente los que tienen puentes con átomos de oxígeno entre los iones Cu(II). Hay que señalar que aunque los complejos heteronucleares de Mn(II) que contienen otro ion paramagnético son bien conocidos por sus interesantes propiedades magnéticas,⁸ raramente se ha incorporado el ión Cu(II) en ellos.⁹

La síntesis de estos complejos de coordinación heterometálicos se ha realizado, generalmente, utilizando dos enfoques o estrategias diferentes. El primero se basa en una idea muy simple, que es que los iones metálicos muestran diferente afinidad por los diferentes tipos de átomos dadores o de coordinación. Así, el *autoensamblaje* de

los iones metálicos con la mezcla de átomos dadores de los ligandos se espera que conduzca a sistemas heterometálicos bien ordenados. La segunda estrategia consiste en formar previamente complejos metálicos en los que haya sitios de coordinación vacantes. En este sentido cabe indicar que los complejos que contienen grupos “puente” pueden actuar como ligandos y coordinarse a centros metálicos adicionales, es decir utilizar el complejo previo como un ligando. Estos dos enfoques se han aplicado con éxito por diferentes grupos para construir numerosos complejos heterobimetálicos con interesantes propiedades magnéticas.⁷ En este sentido los quelatos de Cu(II) han sido ampliamente utilizados para este propósito.¹⁰

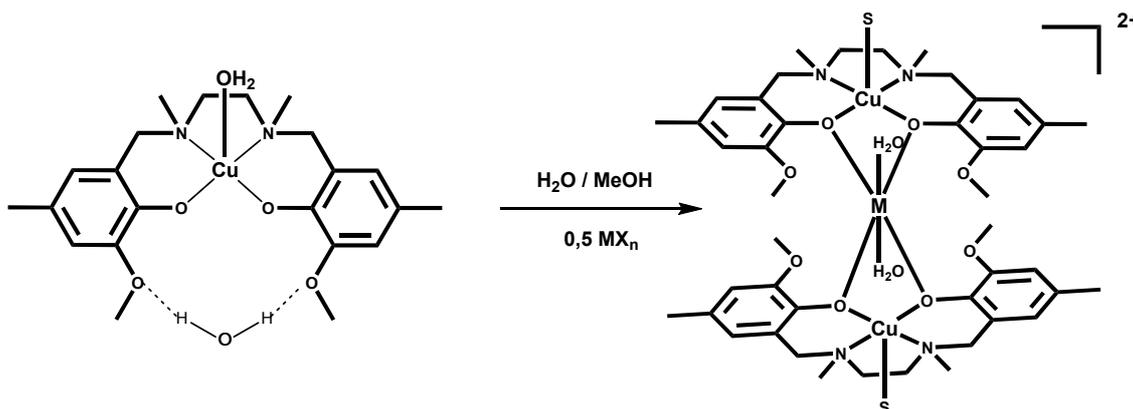
Siguiendo estas dos estrategias mencionadas, la segunda de ellas con metales 3d y la primera con un metal 4f, se han obtenido 6 complejos trímeros heterometálicos lineales (CuMCu), cuyas estructuras y propiedades magnéticas se analizan y estudian en este capítulo; también se han realizado algunos cálculos teóricos DFT.

En los compuestos de este capítulo los centros metálicos de los extremos son iones Cu(II) y lo que varía es el ión metálico central. En adelante a estos compuestos los denominamos como Cu₂M y en todos ellos encontraremos una unidad trímera catiónica, que presenta una fórmula general $[\{Cu(S)(\mu-L)\}_2M(H_2O)_{2n}]X_k \cdot (H_2O)_z$, donde M = Cr(III), S = H₂O, n = 1, z = 0, k = 3 y X = ClO₄⁻ para el compuesto **31**; M = Co(II), S = CH₃OH, n = 1, z = 0, k = 2, y X = ClO₄⁻ para el compuesto **32** y M = Ni(II), S = H₂O y NO₃⁻, n = 1, z = 1, k = 1 y X = NO₃⁻ para el compuesto **33**.

En los compuestos **34** y **35**, isoestructurales entre sí, encontramos una variación importante, ya que junto a la unidad catiónica Cu₂M encontramos otra unidad dímera CuM con características especiales que se detallarán en la parte de la descripción de las estructuras cristalinas. En la unidad trímera de estos compuestos **34** y **35** tenemos: S = 0, n = 0, y M = Mn(II) para **34** o M = Zn(II) para **35**. Por último, cabe indicar que en el complejo **36** el metal central es un metal 4f, más concretamente el disprosio, es decir encontramos S = OAc⁻ y NO₃⁻, n = 0, z = 2, k = 1 y X = NO₃⁻ y M = Dy(III). También indicar que en el caso de este compuesto **36**, en la red cristalina aparecen dos entidades químicamente equivalentes, pero cristalográficamente diferentes.

3.2.-SINTESIS DE LOS COMPUESTOS 31-36

Tal y como queda reflejado en el Esquema 3.1, podemos decir que para la síntesis de los compuestos de este capítulo se puede utilizar un método más o menos general en el que el complejo **20** (CuL), descrito en el capítulo anterior, se hace reaccionar, en agua/metanol, con distintas sales metálicas en una relación molar $[CuL]/[MX_n] = 2/1$, cuando M sea un metal 3d.



Esquema 3.1- Procedimiento general de obtención de las especies catiónicas trinucleares de los complejos **31-35**.

3.2.1.- Síntesis del compuesto $[Cu(H_2O)(\mu-L)]_2Cr(H_2O)_2](ClO_4)_3$ (**31**)

A 0,097 g (0,2 mmol) del compuesto precursor $[Cu(L)(H_2O)] \cdot H_2O$ (**20**) en 15 ml de mezcla (50/50 v/v) agua/metanol, se le añade una disolución que contiene 0,046 g (0,1 mmol) de $Cr(ClO_4)_3 \cdot 6H_2O$ en 15 ml de mezcla agua/metanol (50/50 v/v). La disolución resultante cambia inmediatamente a un color marrón oscuro, a continuación se filtra y el filtrado se deja reposar a temperatura ambiente. Al cabo de unos días aparecen cristales de color marrón rojizo oscuros del compuesto **31**, lográndose un rendimiento del 47,5% basado en cromo. Análisis elemental: Calculado para $C_{44}H_{68}O_{24}N_4Cl_3CrCu_2$: C, 39,96; H, 5,18; N, 4,23. Experimental: C, 40,51; H, 5,25; N, 4,36.

3.2.2.- Síntesis del compuesto $[Cu(CH_3OH)(\mu-L)]_2Co(H_2O)_2](ClO_4)_2$ (**32**)

0,097 g (0,2 mmol) del compuesto **20**, disueltos en 15 ml de mezcla agua/metanol al 50% en volumen, se añaden a una disolución que contiene 0,036 g (0,1 mmol) de $Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ en 15 ml de la misma mezcla. La disolución resultante cambia a color marrón oscuro; a continuación se filtra y se deja evaporar lentamente a temperatura ambiente. Al cabo de unos días, y con un rendimiento: 48,8%, aparecen cristales de

color marrón oscuro. Análisis elemental: Calculado para $C_{46}H_{72}O_{20}N_4Cl_2CoCu_2$: C, 43,92; H, 5,77; N, 4,45. Experimental: C, 44,03; H, 5,96; N, 4,37.

3.2.3.- Síntesis del compuesto $[Cu(NO_3)(\mu-L)Ni(H_2O)_2(\mu-L)Cu(H_2O)]NO_3 \cdot H_2O$ (33)

Utilizando un método igual que el del compuesto anterior pero usando $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0,03 g, 0,1 mmol) en vez de $Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ se obtienen cristales del compuesto con un rendimiento del 51,8 %. Análisis elemental: Calculado para $C_{44}H_{68}O_{18}N_6Cu_2Ni$: C, 45,76; H, 5,93; N, 7,27; experimental: C, 45,48; H, 6,11; N, 7,15.

3.2.4.- Síntesis del compuesto (34)

$[Cu(\mu-L)]_2Mn_2[MnCu(L)(H_2O)_3(NO_3)][Cu(L)(NO_3)](NO_3)_4 \cdot 4(H_2O)$

Al compuesto $[Cu(L)(H_2O)] \cdot H_2O$ (0,097 g, 0,2 mmol) en 15 ml de mezcla agua/metanol (50/50 v/v) se le añade una disolución de $Mn(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$ (0,027 g, 0,1mmol) en 15 ml de mezcla agua/metanol (50/50 v/v). La disolución resultante cambia de color verde a marrón oscuro, a continuación se filtra y se deja reposar a temperatura ambiente; al cabo de una semana aparecen cristales de color marrón negruzco del compuesto **34**. Se obtiene un rendimiento del 31,7%. Análisis elemental: Calculado Para $C_{132}H_{194}N_{18}O_{49}Cu_6Mn_3$: C, 47,14; H, 5,81; N, 7,49. Experimental: C, 47,51; H, 6,03; N, 7,35.

3.2.5.- Síntesis del compuesto (35)

$[Cu(\mu-L)]_2Zn_2[ZnCu(L)(H_2O)_3(NO_3)][Cu(L)(NO_3)](NO_3)_4 \cdot 4(H_2O)$

Este compuesto se prepara de manera análoga al anterior pero añadiendo $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0,026 g 0,1 mmol) en vez de $Mn(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$. Con ello se obtiene un rendimiento del 26,4 % de producto en forma de monocristales. Análisis elemental: calculado para $C_{132}H_{194}N_{18}O_{49}Cu_6Zn_3$: C, 46,70; H, 5,76; N, 7,42. Experimental: C, 46,43; H, 5,98; N, 7,63.

3.2.6- Síntesis del compuesto $[Cu(NO_3)(\mu-L)Dy(\mu-L)(\mu-OAc)Cu]NO_3 \cdot 2H_2O$ (36)

Para la obtención de este compuesto se utiliza un método diferente. A una suspensión que contiene 0,038 mg (0,1 mmol) del ligando H_2L en 7 ml de metanol, se le añade una disolución que contiene 0,023 g (0,1 mmol) de $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ en 7 ml de metanol. La disolución resultante se oscurece y se mantiene con agitación lenta

mientras se le adiciona una disolución que contiene 0,034 g (0,1 mmol) de $\text{Dy}(\text{OAc})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 7 ml de metanol. La disolución resultante toma un color verde oscuro, a continuación se filtra para eliminar posibles residuos y se deja reposar a temperatura ambiente, al cabo de unos días aparecen unos cristales oscuros de forma prismática, con un rendimiento del 31,7%. Análisis elemental: calculado para $\text{C}_{46}\text{H}_{67}\text{N}_7\text{O}_{21}\text{Cu}_2\text{Dy}$: C, 41,12; H, 5,03; N, 7,30. Experimental: C, 41,32; H, 5,54; N, 7,18.

3.3.- DESCRIPCIÓN DE LAS ESTRUCTURAS CRISTALINAS DE 31-36

Las estructuras cristalinas muestran que los compuestos **31** y **32** contienen cationes simétricos, o casi simétricos como ocurre en **33**, **34**, **35** y **36**, del tipo $[\{\text{Cu}(\text{S})(\mu\text{-L})\}_2\text{M}(\text{H}_2\text{O})_{2n}]^{y+}$. En alguno de ellos podemos encontrar aniones coordinados y/o moléculas de disolvente débilmente coordinadas ($\text{S} = \text{H}_2\text{O}$, CH_3OH o NO_3^- , $n = 0$ o 1). Las representaciones cristalográficas de estos compuestos se recogen en las Figuras 3.1 a 3.5, mientras que los ángulos y distancias de enlace más relevantes se presentan en el apéndice en la Tabla Ap.2 y los parámetros cristalográficos en la Tabla Ap.3..

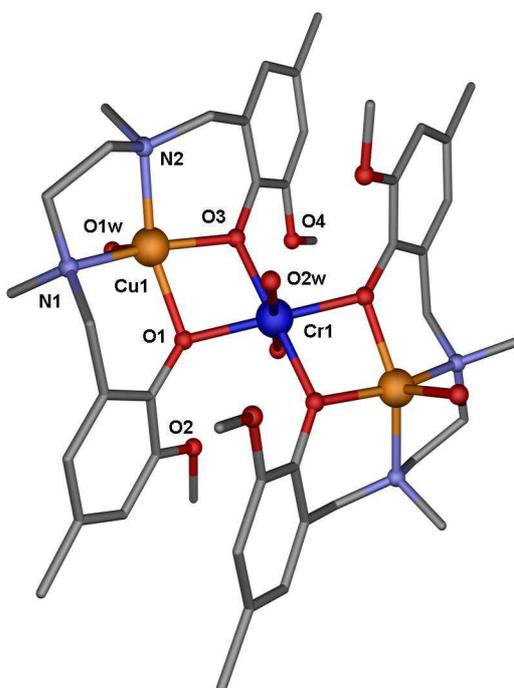


Figura 3.1.- Vista de la estructura del compuesto **31**. Los aniones ClO_4^- y los átomos de H se han omitido para mayor claridad. Código de colores: C, gris; N, azul claro; O, rojo; Cu, naranja; Cr, azul oscuro.

En el interior de la unidad trímica Cu_2M , dos fragmentos $[\text{Cu}(\text{L})]$ están conectados a través de los grupos fenoxo del ligando, que actúan como puentes al ion metálico central (M). Este átomo metálico se sitúa en el centro de la molécula dando lugar a una disposición lineal de los tres iones metálicos. En los compuestos **31**, **32**, **33** y **36** los átomos exteriores de Cu muestran una estructura de pirámide de base cuadrada (SPY-5) con valores del parámetro τ de Addison en el rango de 0,125 - 0,148. En esta disposición, el plano basal lo forman los dos átomos de nitrógeno y los dos átomos de oxígeno de los grupos fenoxo puente del ligando desprotonado (L^{2-}), mientras que la posición apical está ocupada por una molécula de agua en **31**, una molécula de metanol en **32** y en el caso del compuesto **33** un anión NO_3^- en uno de los cobres y una molécula de agua en el otro. Por su parte, uno de los átomos de cobre del compuesto **36** tiene en la posición apical un oxígeno perteneciente un grupo nitrato coordinado y el otro cobre tiene en esa posición un oxígeno del grupo acetato puente presente en este compuesto. A diferencia de los otros cuatro compuestos, en los compuestos **34** y **35** los átomos de Cu externos muestran una geometría plano cuadrada, ligeramente distorsionada, formada por dos átomos de nitrógeno y dos átomos de oxígeno de los grupos fenoxo puente del ligando (L^{2-}) desprotonado.

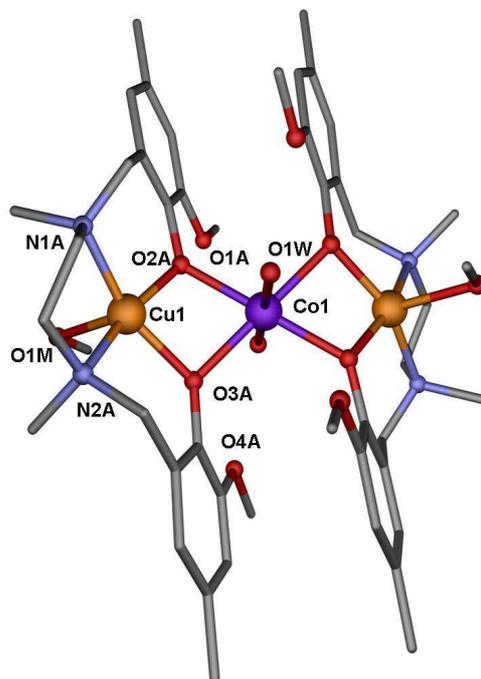


Figura 3.2.- Vista de la estructura del compuesto **32**. Los aniones ClO_4^- y los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad. Código de colores: C, gris; N, azul claro; O, rojo; Cu, naranja; Co, morado.

El ion metálico central (M) presenta una geometría octaédrica, tetragonalmente alargada, en los compuestos **31**, **32** y **33**, una geometría de antiprisma cuadrado, en los compuestos **34**, **35** y una geometría de prisma trigonal esférico triapicado para **36**. En el caso de de los complejos **31**, **32** y **33** las posiciones ecuatoriales están ocupadas por cuatro átomos de oxígeno de los grupos fenoxo puente, con distancias de enlace M-O de 2 Å, y en las posiciones axiales se sitúan dos moléculas de agua que están semicoordinadas, y que se encuentran siempre a distancias de enlace más largas que las ecuatoriales. La coordinación 8 de los átomos metálicos centrales en los compuestos **34** y **35** está formada por los átomos de oxígeno de los ligandos; de modo que los átomos de oxígenos de los grupos fenoxo puente se encuentran a una distancia aproximada de 2,2 Å y los oxígenos monocoordinados de los grupos metoxo se sitúan a distancias más largas de alrededor de 2,5 Å. Lo mismo ocurre para el compuesto **36** donde los átomos de oxígeno de los grupos fenólicos desprotonados se encuentran más cerca que los átomos de oxígeno de los grupos metoxo. En este caso, además de los 8 oxígenos de los ligandos hay un átomo de oxígeno adicional en la esfera de coordinación del ión Dy(III) perteneciente al ligando acetato puente. Hay que indicar que uno de los grupos metoxi se encuentra semicoordinado con una distancia más larga de $\approx 2,8$ Å.

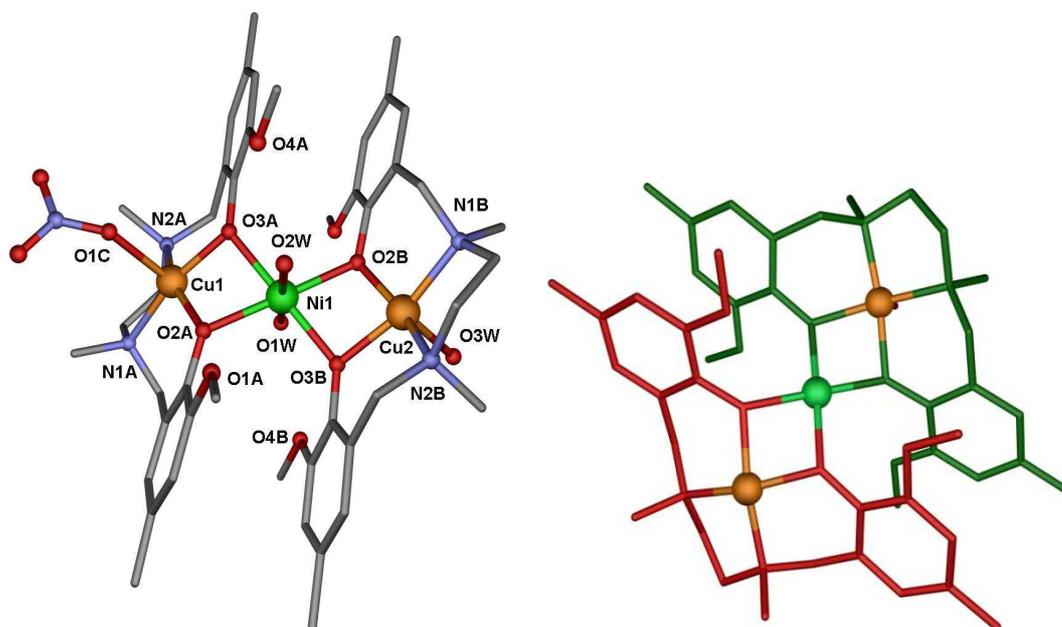


Figura 3.3.- Izquierda) Vista de la estructura del compuesto **33**. Los aniones NO_3^- no coordinados y los átomos de H se han omitido para mayor claridad. Código de colores: C, gris; N, azul claro; O, rojo; Cu, naranja; Ni, verde claro. Derecha) Perspectiva a lo largo del eje a de la unidad CuLNiCuL en el compuesto **33** con los ligandos coloreados en rojo o verde.

En lo que corresponde al ligando, cabe indicar que, en la unidad trinuclear de los compuestos **31-33**, los dos ligandos desprotonados (L^{-2}) no son coplanares, si no que se encuentran girados de tal modo que los anillos de los grupos fenilo de un ligando están orientados sobre el plano ecuatorial MO_4 del ion metálico central mientras los del otro ligando están orientados bajo ese plano; los ángulos diedros entre los planos de los anillos fenilo y el plano central MO_4 se encuentran en un rango de $67,6 - 75,1^\circ$. La desviación de la coplanaridad que presenta el ligando es principalmente debida al impedimento estérico procedente de los grupos metoxi de los anillos fenílicos. Como consecuencia de esto, los fragmentos $Cu(\mu-O)_2M$ no son planos sino que están “doblados” con unos valores de los ángulos diedros entre los planos Cu_2O y MO_2 en el rango $31,09 - 38,04^\circ$. Tampoco son planos con relación al eje O-O, ya que los ángulos entre los planos $Cu(O1)M$ y $Cu(O3)M$ están en el rango $37,20-44,80^\circ$.

Estos compuestos muestran interacciones por enlace de hidrogeno intramolecular en el que están implicadas moléculas de agua y átomos de oxígeno no coordinados pertenecientes a los grupos metoxo. Las distancias dador-aceptor se encuentran en un rango de $2,7$ a $2,8 \text{ \AA}$ y los ángulos O-H-O están en el intervalo $153,8$ y $171,9^\circ$.

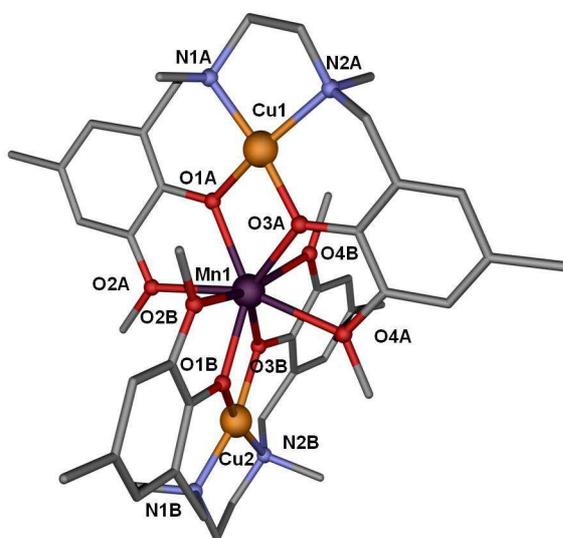


Figura 3.4.- Vista de la estructura de la unidad Cu_2M en el compuesto **34**. Los átomos de H se han omitido para mayor claridad. Código de colores: C, gris; N, azul claro; O, rojo; Cu, naranja; Mn, morado.

Como se ha indicado previamente, en el caso de los complejos **34** y **35**, el átomo metálico central se coordina con ocho átomos de oxígeno, es decir con los 4 átomos de oxígeno de cada ligando y en el caso del compuesto **36** además otro átomo de

oxígeno del grupo acetato puente. Debido a ello, los ligandos, que muestran una coordinación como la del modo *i* de la Figura 1.2, son prácticamente planos y como consecuencia de que el metal central adopta una estructura de antiprisma cuadrado (en **34** y **35**) o prisma trigonal esférico triapicado (en **36**), se encuentran colocados perpendicularmente entre sí (Figura 3.5). Los cuatro átomos de oxígeno de cada ligando se encuentran prácticamente en el mismo plano, siendo la desviación máxima respecto a ese plano medio de: 0,226 Å para el ligando A y 0,219 para el ligando B en el compuesto **34**, y de 0,269 Å para el ligando A y 0,277 para el ligando B en el compuesto **35**. Para el compuesto **36** estas desviaciones son de 0,373, 0,241, 0,214 y 0,294 Å para los ligandos A,B, C y D respectivamente, ya que en este caso hay dos unidades trímeras cristalográficamente diferentes en la red.

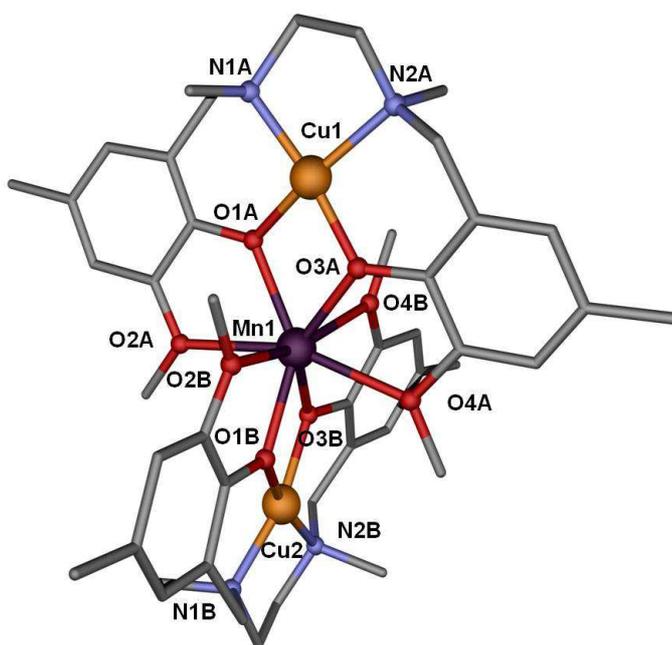


Figura 3.4.- Vista de la estructura de la unidad Cu_2M en el compuesto **34**. Los átomos de H se han omitido para mayor claridad. Código de colores: C, gris; N, azul claro; O, rojo; Cu, naranja; Mn, morado.

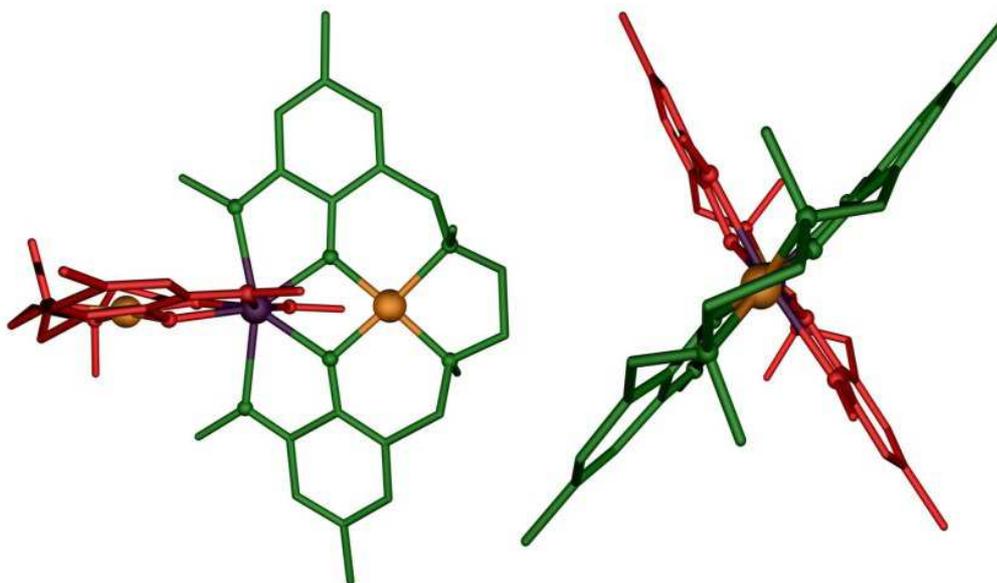


Figura 3.5.- Perspectivas a lo largo del eje a (izquierda) y del eje b (derecha) correspondientes a la unidad Cu_2M en el compuesto **34**. Los ligandos se han coloreado en verde o rojo y los átomos de H se han omitido por claridad.

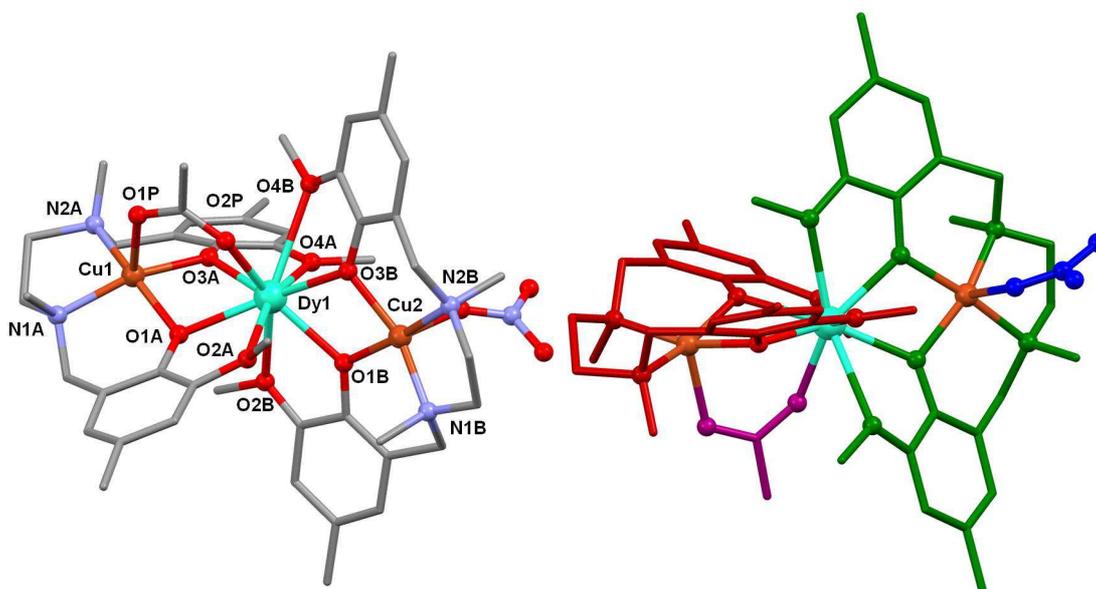


Figura 3.6.- Vistas correspondientes a la unidad Cu_2M en el compuesto **36**.
Izquierda: Código de colores: C, gris; N, azul claro; O, rojo; Cu, naranja; Dy, azul mar.
Derecha: los ligandos se han coloreado en verde o rojo, el nitrato coordinado en azul y el acetato en rosa. Los átomos de H, moléculas de disolvente y el contraión no coordinado se han omitido por claridad.

Al inicio de este capítulo se ha indicado que en los compuestos **34** y **35** junto a la unidad trinuclear catiónica Cu_2M cristaliza una unidad dímica, lo cual no es del todo correcto, ya que el 50% de las veces esta unidad es un monómero. En esta entidad el ligando adopta el modo de coordinación *a* o el modo *i* de la Figura 1.2, es decir se coordina con un átomo de cobre en la posición interior (modo *a*) y en el 50 % de los casos en la posición exterior se sitúa un átomo de manganeso (o zinc según el compuesto) (modo *i*), de ahí el desorden observado en ese entorno. Cuando el manganeso no está presente, la unidad que se forma es $[\text{Cu}(\text{L})(\text{NO}_3)]^+$, y cuando está presente se forma esta otra $[(\text{H}_2\text{O})_3\text{Mn}(\mu\text{-L})\text{Cu}(\text{NO}_3)]^+$. En ambas el átomo de cobre muestra una coordinación N_2O_3 con una configuración de pirámide de base cuadrada distorsionada (el átomo de Cu sólo se desplaza del plano ecuatorial $0,07 \text{ \AA}$) en la que el plano ecuatorial lo conforman los cuatro átomos dadores del ligando, con distancias Cu-O de $\approx 1,88 \text{ \AA}$ y Cu-N de $\approx 2,0 \text{ \AA}$, y en la posición apical, a una distancia más larga ($\approx 2,5 \text{ \AA}$), se sitúa un átomo de oxígeno de un grupo nitrato. El Mn(II), que encontramos cuando la posición de coordinación exterior está ocupada, muestra una coordinación de bipirámide pentagonal O7, formada por tres oxígenos de las moléculas de agua coordinadas, dos oxígenos de los grupos fenólicos desprotonados (los cinco con distancias Mn-O $\approx 2,1 \text{ \AA}$) y dos oxígenos de los grupos metoxi del ligando a distancias más largas ($\approx 2,6 \text{ \AA}$).

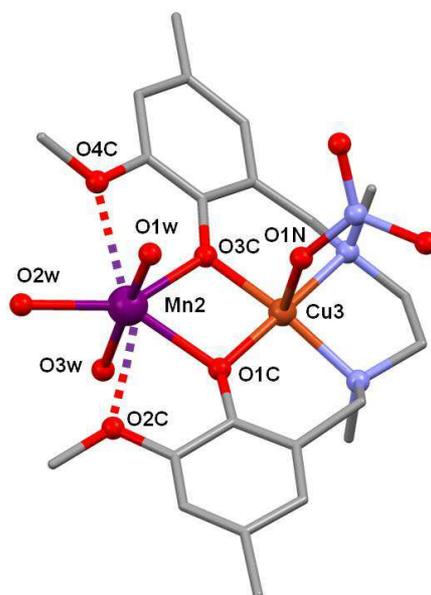


Figura 3.7.- Vistas correspondientes a la unidad dímica CuM en el compuesto **34**. Código de colores: C, gris; N, azul claro; O, rojo; Cu, naranja; Mn, morado. Los átomos de H se han omitido por claridad.

Tal y como se ha indicado anteriormente en los compuestos **31**, **32**, **33** y **36** los fragmentos de fenoxo puente (CuO_2M) de las unidades Cu_2M no son planos si no que se encuentran plegados, tanto respecto al eje Cu-M como al eje O-O. Sin embargo en los compuestos isoestructurales **34** y **35**, tal como queda reflejado en la Tabla 3.1, los ángulos diedros en esos fragmentos puente (CuO_2M) son casi nulos, y por lo tanto, dichos fragmentos son prácticamente planos.

Tabla 3.1.- Ángulos diedros ($^\circ$) en el fragmento puente CuO_2M de las unidades Cu_2M

Metal	Angulo ($^\circ$) entre planos Cu-O-M	Angulo ($^\circ$) entre planos O-M-O
Cr	37,20	31,09
Co	44,8	38,04
Ni	44,21 ⁽¹⁾	37,52
Ni	40,81 ⁽²⁾	34,82
Mn	1,71 ⁽¹⁾	1,31
Mn	1,21 ⁽²⁾	0,94
Dy1	35,45 ⁽¹⁾	26,80
Dy1	11,84 ⁽²⁾	8,69
Dy2	8,81 ⁽³⁾	6,40
Dy2	42,75 ⁽⁴⁾	32,30

⁽¹⁾, ⁽²⁾, ⁽³⁾, ⁽⁴⁾. El número entre paréntesis se refiere al entorno del correspondiente átomo de cobre.

Esto puede ser debido a la disposición casi perpendicular de ambos ligandos en la unidad Cu_2M , que reduce el impedimento estérico de los grupos metoxi. En el compuesto **36**, a pesar de la disposición casi perpendicular de los ligandos, la coordinación de un oxígeno adicional fuerza al plegamiento de la estructura, lo que conlleva un aumento en los ángulos diedros del fragmento CuO_2M , pero sin llegar a los valores que se obtienen para los compuestos **31** a **33**, en los que los ligandos se encuentran casi paralelos.

3.4.- PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE LOS COMPUESTOS 31 a 36

Las propiedades magnéticas de los complejos **31-36** se midieron sobre muestras policristalinas, en el intervalo de temperatura 2-300 K, utilizando un campo magnético de 0,1 T. Los resultados se recogen en la Figura 3.8 y en la Figura 3.10 en la forma $\chi_M T$ vs T (donde χ_M es la susceptibilidad magnética molar del compuesto), y M vs H.

3.4.1- Propiedades Magnéticas de $[\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-L})\}_2\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$ (**31**)

El valor obtenido para el producto $\chi_M T$ a temperatura ambiente para el complejo **31**, ($3,07 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$); es un poco más alto que el esperado para un par de iones Cu(II) ($S = 1/2$) y un ión Cr(III) ($S = 3/2$) con $g = 2,0$, magnéticamente aislados ($2,625 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$), lo cual puede deberse a la presencia de interacción ferromagnética entre los iones Cu(II) y Cr(III) (Figura 3.8)

Al bajar la temperatura, $\chi_M T$ aumenta continuamente hasta 25 K, temperatura a partir de la cual el producto $\chi_M T$ permanece prácticamente constante con un valor de $4,48 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Este valor es muy cercano al esperado para un estado fundamental $S = 5/2$ ($4,375 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$), fruto de la interacción ferromagnética entre los iones Cu(II) y el ión Cr(III).

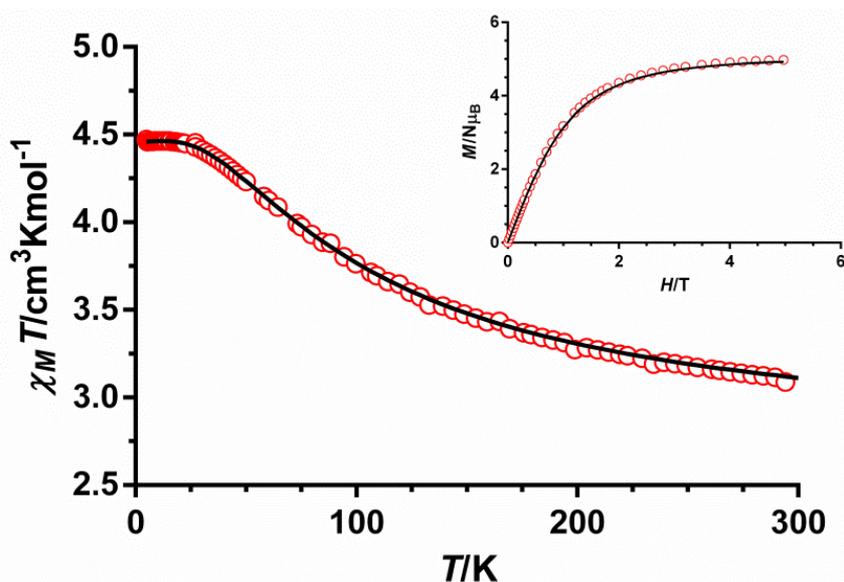


Figura 3.8.- Dependencia del producto $\chi_M T$ con la temperatura para el complejo **31**. Las líneas negras corresponden al mejor ajuste de los datos experimentales con el Hamiltoniano de la Ecuación 3.1. Interior: dependencia de la magnetización frente al campo.

Las propiedades magnéticas del complejo **31** se han analizado mediante el siguiente Hamiltoniano:

$$H = -J(\mathbf{S}_{Cu1}\mathbf{S}_{Cr} + \mathbf{S}_{Cu2}\mathbf{S}_{Cr}) - J_1(\mathbf{S}_{Cu1}\mathbf{S}_{Cu2}) + D_{Cr}\mathbf{S}_{Crz}^2 + \mu_B \sum_i (g_i \cdot \mathbf{S}_{iz})$$

Ecuación 3.1

J y J_1 representan el acoplamiento de canje magnético entre los iones Cu(II) y Cr(III) a través de los grupos puente difenóxo puente y entre los iones Cu(II) de los extremos a través del ión Cr(III), D es el desdoblamiento a campo cero del ión Cr(III), mientras que g y μ_B tienen su significado habitual. Debido a que el producto $\chi_M T$ es poco sensible al valor de J_1 y a que el ión Cr(III) es muy isotrópico y, por tanto, con un desdoblamiento a campo cero muy pequeño, para evitar la sobreparametrización, solo hemos considerado como parámetros a variar en el ajuste J y g , fijando todos los demás a cero. Además, todos los valores de g se consideraron iguales. Del ajuste simultáneo de susceptibilidad y magnetización con el programa PHI¹¹ se obtuvieron los siguientes parámetros $J = +49,8 \text{ cm}^{-1}$ y $g = 2,0$ ($R = \sum [(\chi_M T)_{\text{obs}} - (\chi_M T)_{\text{calc}}]^2 / [(\chi_M T)_{\text{obs}}]^2 = 1,5 \cdot 10^{-5}$). Con objeto de apoyar el valor de J extraído a partir de los datos experimentales y para determinar un posible valor para J_1 , se realizaron cálculos teóricos de tipo DFT sobre la estructura determinada por difracción de RX, obteniéndose los siguientes valores $J = +60,2 \text{ cm}^{-1}$ y $J_1 = +2,2 \text{ cm}^{-1}$. Como se puede observar el valor de J calculado está bastante de acuerdo con el obtenido experimentalmente, mientras que la interacción entre los iones Cu(II) a través del ión Cr(III) es de naturaleza ferromagnética y mucho más débil que J . Por lo que nosotros conocemos no existen ejemplos descritos en bibliografía de complejos trinucleares de tipo Cu(II)-Cr(III)-Cu(II). No obstante, sí se han descrito complejos dinucleares Cr(III)-Cu(II) y trinucleares Cr(III)-Cu(II)-Cr(III) con dobles puentes dihidroxo y con interacciones de canje magnético entre los iones Cr(III) y Cu(II) comprendidas entre $+50$ y $+110 \text{ cm}^{-1}$.¹² La J_{CuCr} obtenida experimentalmente para **31** se sitúa en la parte baja de este intervalo. El valor de $4,97 \mu_B$ correspondiente a la magnetización al máximo campo aplicado de 5T, está de acuerdo con el esperado para un estado fundamental $S = 5/2$ de $5 \mu_B$.

La interacción ferromagnética en este caso puede justificarse en base a la naturaleza de los orbitales magnéticos involucrados en la interacción entre los iones metálicos. Los iones Cu(II) presentan una geometría de pirámide de base cuadrada ligeramente distorsionada ($\tau = 0,12$; siendo $\tau = 1$ para geometría bipiramidal trigonal,

D_{3h} , y $\tau = 0$ para la piramidal de base cuadrada, C_{4v}), en la que el electrón desapareado del Cu(II) (d^9) se coloca en el orbital dx^2-y^2 (orbital magnético de tipo σ) que se encuentra dirigido hacia los átomos dadores en la base de la pirámide (los átomos de nitrógeno de la diamina y los átomos de oxígeno de los grupos fenoxo puente). Por otra parte, el ion Cr(III) (d^3) tiene los tres electrones desapareados ocupando los orbitales d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} . (orbitales magnéticos de tipo π). Como existe ortogonalidad σ/π entre los orbitales magnéticos de los iones Cu(II) y Cr(III), el solapamiento entre ellos es cero. La interacción magnética, según el modelo de Kahn¹⁰ de orbitales magnéticos naturales, es la suma de una contribución ferromagnética y de una contribución antiferromagnética.

$$J = J_F + J_{AF}; J_{AF} \propto S^2$$

Ecuación 3.2

Como la contribución J_{AF} es proporcional a la integral de solapamiento al cuadrado, y, en el caso de **32**, $S = 0$, la contribución antiferromagnética también será cero y, por tanto, se debe observar comportamiento ferromagnético. De acuerdo con esta hipótesis, la inmensa mayoría de los compuestos que contienen iones Cu(II) y Cr(III) unidos por distintos ligandos puente presentan interacción ferromagnética.^{12,13,14}

Cuando uno de los iones metálicos tiene más de un electrón desapareado, como en el caso de **31**, la constante de acoplamiento magnético entre dos iones se puede descomponer en la suma de las contribuciones individuales que involucran a cada par de orbitales magnéticos implicados en el fenómeno de la interacción de canje. Así, la interacción entre el Cu(II) y el Cr(III) se puede expresar como:

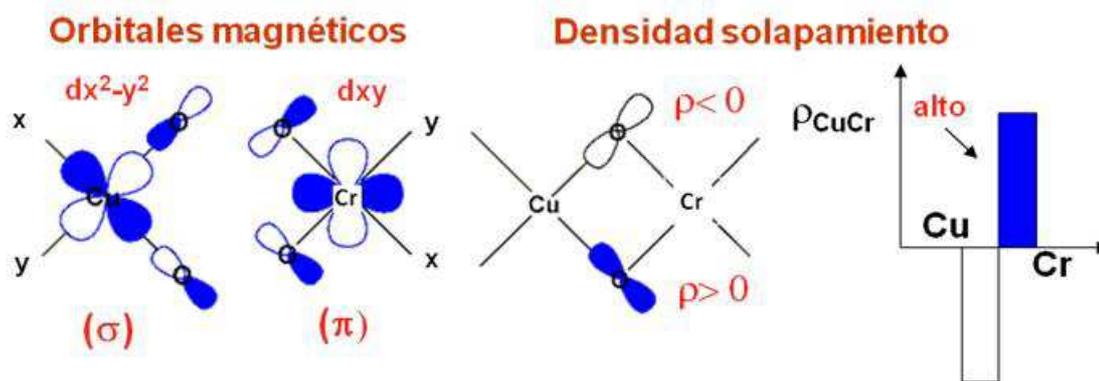
$$J_{Cu(II)Cr(III)} = 1/3(Jx^2-y^2,xy + Jx^2-y^2,xz + Jx^2-y^2,yz)$$

Ecuación 3.3

Si se deprecian los dos últimos términos, porque su contribución ferromagnética debe ser pequeña al encontrarse los orbitales involucrados en planos diferentes (la contribución ferromagnética depende de la densidad de solapamiento ρ y esta es mayor cuando los orbitales están el mismo plano) la Ecuación 3.3 queda:

$$J_{Cu(II)Cr(III)} \approx 1/3(Jx^2-y^2,xy)$$

Ecuación 3.3b



$$J_F = 2k = 2 \frac{\langle \rho_{Cu(i)} \rho_{Cr(j)} \rangle}{r_{ij}} \quad S_{CuCr} = \langle \rho_{CuCr} \rangle = 0$$

Figura 3.9.- Ortogonalidad de orbitales magnéticos dx^2-y^2 y dxy en un compuesto dinuclear $Cu^{II}Cr^{III}$ (izquierda) y la correspondiente densidad de solapamiento (derecha).

El hecho de que la J_{CuCr} en el caso de **31** se encuentre en la parte baja del intervalo indicado anteriormente, puede deberse a que el plano de coordinación ecuatorial CrO_4 para el ión $Cr(III)$ y el basal CuO_2N_2 para cada uno de los iones $Cu(II)$, no son coplanares, lo cual disminuye la densidad de solapamiento (Figura 3.9) alrededor de los átomos puente y, por tanto, la contribución ferromagnética.

Finalmente, como $J_{Cu(II)Cr(III)} \approx 1/3(J_{x^2-y^2,xy})$ se puede estimar un valor para la contribución ferromagnética $J_{x^2-y^2,xy} = 149 \text{ cm}^{-1}$, similar a otras encontradas en bibliografía para compuestos dinucleares $Cu(II)Cr(III)$.¹⁵

3.4.2- Propiedades Magnéticas de $[\{Cu(MeOH)(\mu-L)\}_2Co(H_2O)_2](ClO_4)_2$ (**32**)

A 300 K, el producto $\chi_M T$ para el compuesto **32** es $3,67 \text{ cm}^3 \cdot K \cdot \text{mol}^{-1}$, el cual es más alto que el esperado para un par de iones $Cu(II)$ ($S = 1/2$) y un ión $Co(II)$ ($S = 3/2$) no acoplados magnéticamente con $g = 2$ ($2,625 \text{ cm}^3 \cdot K \cdot \text{mol}^{-1}$). Este alto valor se debe, probablemente, a la contribución orbital del ión $Co(II)$, con una geometría cercana a la octaédrica, para la cual el término fundamental es $^4T_{1g}$.

A medida que disminuye la temperatura, el producto $\chi_M T$ también lo hace hasta alcanzar un valor de $0,25 \text{ cm}^3 \cdot K \cdot \text{mol}^{-1}$ a 2 K (Figura 3.10). Este comportamiento se debe, fundamentalmente, a la combinación de los efectos producidos por el

acoplamiento spin-órbita del ión Co(II), por la interacción antiferromagnética intramolecular entre los iones Cu(II) y Co(II) y por posibles interacciones intermoleculares entre las unidades heterotrinucleares. La presencia de la interacción antiferromagnética se ha confirmado por la existencia de un máximo, a aproximadamente 25 K, en la curva de susceptibilidad magnética (χ_M) en función de la temperatura (Figura 3.10).

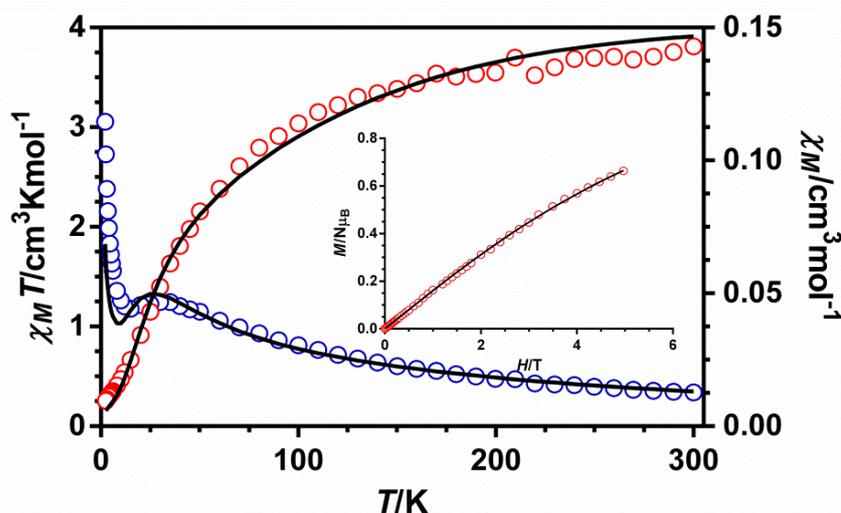


Figura 3.10.- Dependencia de $\chi_M T$ (rojo) y χ_M (azul) con la temperatura para el complejo **32**. Las líneas negras corresponden al mejor ajuste de los datos experimentales con el Hamiltoniano que aparece en la ecuación 3.4. Dependencia con el campo de la magnetización (interior).

Las propiedades magnéticas de **32** se han analizado con el siguiente Hamiltoniano, en el que se ha considerado el acoplamiento entre el momento angular orbital y de espín del Co(II) ($L = 1$, $S = 3/2$):

$$H = -J(\mathbf{S}_{Cu1} \mathbf{S}_{Co} + \mathbf{S}_{Cu2} \mathbf{S}_{Co}) - J_1(\mathbf{S}_{Cu1} \mathbf{S}_{Cu2}) - \lambda \sigma \mathbf{L}_{Co} \mathbf{S}_{Co} + \mu_B \sum (g_i \cdot \mathbf{S}_i + \sigma \mathbf{L}_{Co})$$

Ecuación 3.4

La interacción entre los iones Cu(II) y Co(II) (J) se ha introducido siguiendo el tratamiento de Lines,¹⁶ que considera solo el acoplamiento entre los espines verdaderos ($S = 1/2$ and $S = 3/2$, respectivamente). λ es el parámetro de acoplamiento spin-órbita y σ es un parámetro combinado de reducción orbital ($\sigma = -A \cdot \kappa$). El último término corresponde al efecto del campo magnético sobre los distintos momentos angulares (efecto Zeeman). Para evitar la sobreparametrización, todos los valores de g

se consideraron isotrópicos e iguales y se fijaron con un valor de 2,0 y, además, no se tuvo en cuenta la interacción entre los iones Cu(II) a través del ión Co(II) debido a su pequeña influencia sobre el producto $\chi_M T$. El ajuste simultáneo de la susceptibilidad y magnetización con el programa PHI¹¹ condujo a los siguientes parámetros: $J = -17,4 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda = -154 \text{ cm}^{-1}$ y $\sigma = 1,25$ ($R = 3 \cdot 10^{-4}$).

Para una simetría local D_{4h} del poliedro de coordinación octaédrico alargado CoO_6 , el término fundamental para la simetría O_h , ${}^4T_{1g}$, se desdobla en un singlete orbital ${}^4A_{2g}$ y un doblete orbital 4E_g , con una separación entre ellos que corresponde al parámetro de desdoblamiento axial (Δ). Estos términos se desdoblan a su vez por acoplamiento espín-órbita, generando dos y cuatro dobletes de Kramers, respectivamente. Cuando Δ es suficientemente grande y positivo, solo los dos dobletes de Kramers que surgen del término ${}^4A_{2g}$, Γ_6 y Γ_7 , están poblados térmicamente y la diferencia de energía entre ellos puede considerarse como un desdoblamiento a campo cero (ZFS) del estado cuartete fundamental. Si $E = 0$, entonces $2D$ representa la diferencia de energía entre los dobletes de Kramers $\pm 1/2$ y $\pm 3/2$ que surgen del estado fundamental del ion Co(II) octaédrico por el acoplamiento espín-órbita de segundo orden.¹⁷ Si $D > 0$ el doblete $M_s = \pm 1/2$ se sitúa por debajo del $M_s = \pm 3/2$ y viceversa.

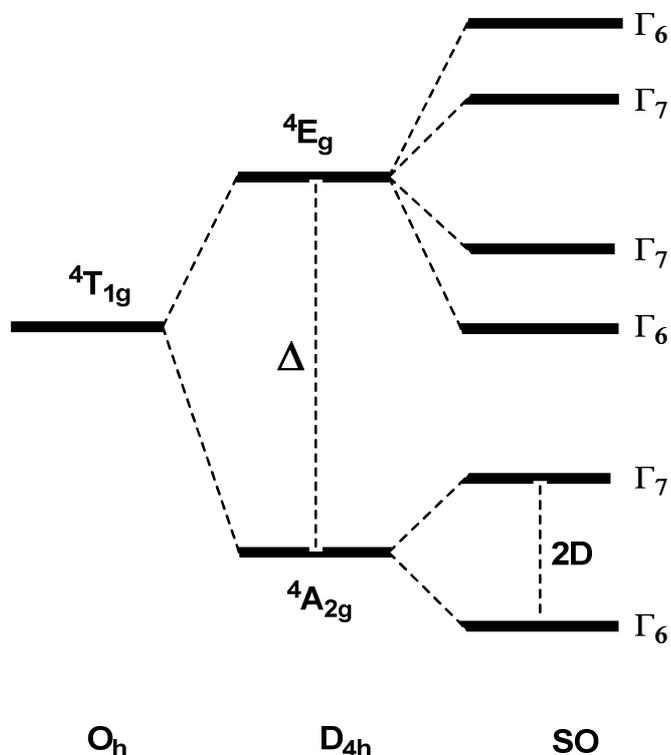


Figura 3.11.- Desdoblamiento del término ${}^4T_{1g}$ en O_h debido a la distorsión a lo largo de un eje C_4 y al acoplamiento espín-órbita.

Teniendo en cuenta esta aproximación, las propiedades magnéticas de **32** también se pueden analizar mediante el siguiente Hamiltoniano:

$$H = -J(\mathbf{S}_{Cu1}\mathbf{S}_{Co} + \mathbf{S}_{Cu2}\mathbf{S}_{Co}) - J_1(\mathbf{S}_{Cu1}\mathbf{S}_{Cu2}) + D(S_{Coz}^2 - 5/4) + E(S_{Cox}^2 - S_{CoY}^2) + \sum_i (g_i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{L}_{Co})$$

Ecuación 3.5

donde D y E representan las anisotropías locales axial y transversal, respectivamente. Fijando $J_1 = 0$ y $E = 0$ para evitar la sobreparametrización, el ajuste de los datos magnéticos mediante el programa PHI¹¹ condujo a los siguientes parámetros: $J = -20,6 \text{ cm}^{-1}$, $D = 128 \text{ cm}^{-1}$ y $g = 2,56$ ($R = 6 \cdot 10^{-4}$). El ajuste es un poco peor en la zona de muy baja temperatura. El valor de g incorpora el efecto del momento angular orbital de primer orden del Co(II) octaédrico. El valor de D es similar al encontrado en otros complejos de Co(II) octaédricos distorsionados por elongación.^{17b} Hay que señalar que el valor de J obtenido por este segundo método se encuentra muy cercano al extraído considerando en el Hamiltoniano el acoplamiento espín-órbita del ión Co(II) (Ecuación 3.4).

Recientemente, se ha establecido una correlación magneto-estructural entre el valor de J y el ángulo Cu-O-Co (θ) en compuestos dinucleares Co(II)Cu(II) y trinucleares Cu(II)Co(II)Cu(II) que contienen fragmentos puente de tipo $\text{Cu}(\mu\text{-O})_2\text{Co}$.¹⁸ El valor de $-J$ aumenta a medida que lo hace el ángulo θ , existiendo una relación lineal entre los parámetros anteriores que viene dada por la ecuación: $-J = -572 + 6,2\theta$. Si introducimos en esta ecuación el valor medio del ángulo θ para el compuesto **32**, de $95,78^\circ$, se obtiene un valor de $J = -21,77 \text{ cm}^{-1}$, valor muy cercano al obtenido experimentalmente para este compuesto. Las diferencias pueden deberse a que en la correlación no se tuvieron en cuenta los ángulos bisagra (β) entre los planos O-Cu-O y O-Co-O de los fragmentos puente. Este ángulo debe afectar al valor de J , pues a medida que β aumenta debe disminuir el solapamiento entre los orbitales dx^2-y^2 de ambos iones metálicos y, por lo tanto, la interacción antiferromagnética. Esta debe ser la razón por la que el valor de J para **32** está por debajo del calculado, pues presenta un ángulo $\beta = 38,04^\circ$.

3.4.3.- Propiedades Magnéticas de $[\text{Cu}(\text{NO}_3)(\mu\text{-L})\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-L})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**33**)

Las propiedades magnéticas del compuesto **33** (Figura 3.12) muestran que, a temperatura ambiente, el producto $\chi_M T$ es $1,86 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, valor que es muy cercano

al esperado para un par de iones Cu(II) ($S = 1/2$) y un ión Ni(II) ($S = 1$) no acoplados magnéticamente con $g = 2$ ($1,75 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$). Al bajar la temperatura, el producto $\chi_M T$ disminuye continuamente hasta un valor de $0,094 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ a 2 K (Figura 3.12). Este comportamiento se debe a la interacción antiferromagnética intramolecular entre los iones Cu(II) y Ni(II) y a posibles interacciones intermoleculares entre las unidades heterotrinucleares. La presencia de la interacción antiferromagnética se ha confirmado por la existencia de un máximo, a aproximadamente 38 K, en la curva de susceptibilidad magnética (χ_M) en función de la temperatura (Figura 3.12). El aumento de χ_M por debajo del máximo se debe a la existencia de una pequeña proporción de impureza mononuclear.

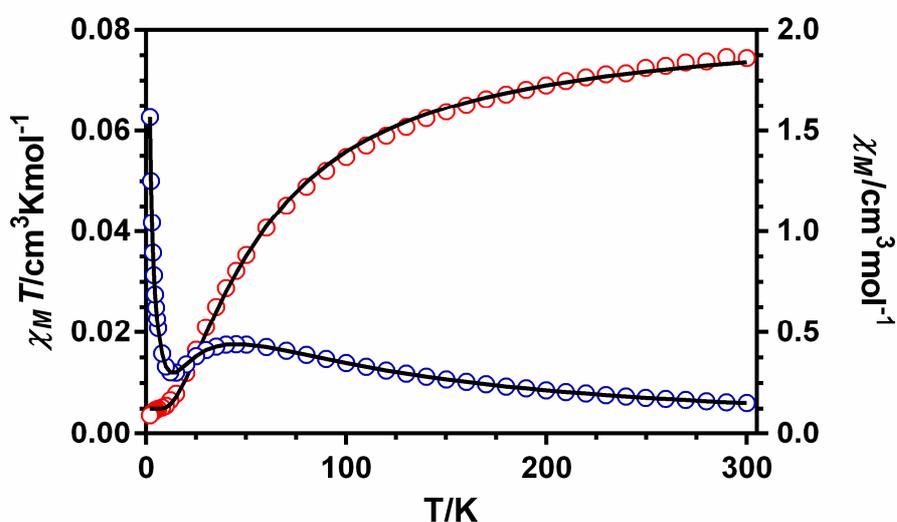


Figura 3.12.- Dependencia de $\chi_M T$ (rojo) y χ_M (azul) con la temperatura para el complejo **33**. Las líneas negras corresponden al mejor ajuste de los datos experimentales con el Hamiltoniano de la Ecuación 3.6.

Las propiedades magnéticas de **33** se analizaron con el siguiente Hamiltoniano:

$$H = -J(\mathbf{S}_{Cu1} \mathbf{S}_{Ni} + \mathbf{S}_{Cu2} \mathbf{S}_{Ni}) - J_1(\mathbf{S}_{Cu1} \mathbf{S}_{Cu2}) + D_{Ni} S_{Ni}^2 + \mu B \sum_i g_i \cdot \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{z} \quad \text{Ecuación 3.6}$$

en el que las interacciones magnéticas CuNi en los dos fragmentos Cu(O)₂Ni, que son diferentes, se consideran iguales y descritas por J . Para tener en cuenta la presencia de impureza mononuclear se incluyó un parámetro ρ ($\rho = 1$ para un sistema no acoplado y $\rho = 0$ para un sistema completamente acoplado) y para evitar la sobreparametrización J_1 se fijó a cero. Debido a que D y J tienen el mismo efecto sobre el producto $\chi_M T$ a baja temperatura (disminución del producto $\chi_M T$), no es

posible, solo a partir de medidas de susceptibilidad magnética, determinar los efectos de ambos parámetros de forma independiente. Por ello, el parámetro de anisotropía local del Ni(II) se fijó a cero. Del mejor ajuste de los datos de susceptibilidad a dicho Hamiltoniano se obtuvieron los siguientes parámetros: $J = -41,5 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,15$ y $\rho = 0,037$ ($R = 1 \cdot 10^{-5}$). Con objeto de comprobar o apoyar este valor de J , se realizaron cálculos teóricos DFT sobre la estructura cristalina del compuesto **33**, obteniéndose los siguientes valores: $J = -86,4 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{Cu}\cdots\text{Ni} = 2,964 \text{ \AA}$) y $-125,9 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{Cu}\cdots\text{Ni} = 2,973 \text{ \AA}$) y $J_1 = -8,7 \text{ cm}^{-1}$. La diferencia entre los dos valores de J puede justificarse por la diferencia entre los ángulos bisagra ($\beta = \text{ángulo diedro entre los planos O-Cu-O y O-Ni-O}$) de los dos fragmentos $\text{Cu(O)}_2\text{Ni}$ con valores de $37,52^\circ$ y $34,82^\circ$). Los cálculos teóricos confirman la fuerte interacción antiferromagnética entre los iones Cu(II) y Ni(II). La diferencia entre los valores experimentales y teóricos se puede achacar a limitaciones inherentes al método de cálculo y a posibles variaciones en la estructura a medida que disminuye la temperatura.

Aunque se han descrito en bibliografía compuestos trinucleares Cu-Ni-Cu con distintos puentes de tipo $\text{Cu(O)}_2\text{Ni}$ (bisoxamato, fenóxido/acetato, monofenóxido),¹⁹ por lo que nosotros conocemos, no existe ningún ejemplo de este tipo de complejos con ligandos puente de tipo bisfenóxido. Sin embargo, si se han publicado dos compuestos dinucleares con este tipo de puentes. Estos compuestos presentan valores de J de alrededor de -24 cm^{-1} , con ángulos Cu-O-Ni de $93,9^\circ$ y $94,5^\circ$.²⁰ Aunque la interacción de canje magnético puede depender de una forma significativa de factores estructurales en el fragmento puente, (tales como el ángulo diedro entre los planos de coordinación de ambos metales, el desplazamiento del ión Cu(II) respecto al plano de coordinación, el ángulo del anillo de fenilo con respecto al fragmento puente, etc), el factor de mayor influencia debe ser el ángulo Cu-O-Ni. En el caso del compuesto **33**, con un ángulo medio Cu-O-Ni de aproximadamente 96° , la interacción antiferromagnética debe ser mayor, tal como se observa experimentalmente.

3.4.4.- Propiedades Magnéticas de



La dependencia con la temperatura del producto $\chi_M T$ se muestra en la Figura 3.13. A temperatura ambiente, el producto $\chi_M T$ ($15,76 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$) se encuentra muy cerca del valor esperado ($15,375 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$) para tres iones Mn(II) ($S = 5/2$) y seis iones Cu(II) ($S = 1/2$) no acoplados magnéticamente con $g = 2$. A medida que disminuye la temperatura, el producto $\chi_M T$ disminuye continuamente hasta alcanzar un valor de

8,24 cm³ K mol⁻¹ a 2 K, lo cual se debe a una interacción antiferromagnética entre los iones Cu(II) y Mn(II) a través de los puentes difenóxido. El valor a 2 K se encuentra cerca del valor esperado (7,125 cm³·K·mol⁻¹) para dos unidades Cu₂M con una interacción antiferromagnética y un estado fundamental $S = 3/2$, una unidad dinuclear CuMn con interacción antiferromagnética y un estado fundamental $S = 2$ y un ión Cu(II) aislado ($S = 1/2$), considerando $g = 2$ para todos los iones metálicos. La dependencia de la magnetización con el campo magnético aplicado se muestra en el interior de la Figura 3.13. Como se puede observar, el valor de la magnetización aumenta rápidamente a campos bajos para llegar casi a saturación para campos mayores de 4 T. El valor al máximo campo aplicado de 5 T (11,60 μ_B) está de acuerdo con el esperado para saturación $M_{\text{sat}} = 11 \mu_B$ con $g = 2$.

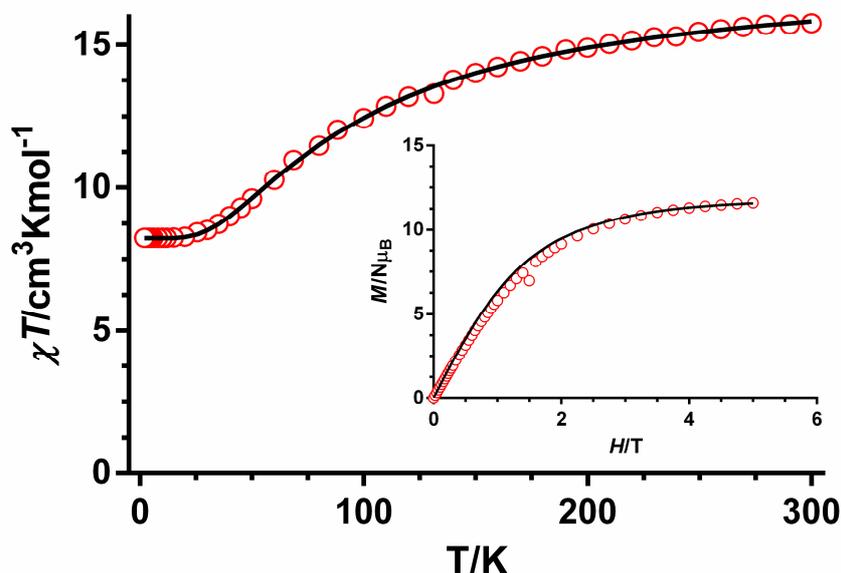


Figura 3.13.- Dependencia de $\chi_M T$ (rojo) con la temperatura para el complejo **34**. Las líneas negras corresponden al mejor ajuste de los datos experimentales. Interior: Dependencia de la magnetización con el campo.

Las propiedades magnéticas de **34** se han modelado con el siguiente Hamiltoniano:

$$H = -J(\mathbf{S}_{\text{Cu}1}\mathbf{S}_{\text{Mn}} + \mathbf{S}_{\text{Cu}2}\mathbf{S}_{\text{Mn}}) - J'(\mathbf{S}_{\text{Cu}1}\mathbf{S}_{\text{Mn}} + \mathbf{S}_{\text{Cu}2}\mathbf{S}_{\text{Mn}}) - J'_1(\mathbf{S}_{\text{Cu}1}\mathbf{S}_{\text{Cu}2}) - J_1(\mathbf{S}_{\text{Cu}1}\mathbf{S}_{\text{Cu}2}) - J_2(\mathbf{S}_{\text{Cu}3}\mathbf{S}_{\text{Mn}2}) + \mu B \sum (g_i \cdot \mathbf{S}_i z)$$

Ecuación 3.7

en donde J y J' describen la interacción intramolecular CuMn en las dos unidades trinucleares, J_1 y J'_1 describen la interacción entre los iones Cu(II) terminales dentro de

las unidades trinucleares, J_2 describe la interacción CuMn dentro de la unidad dinuclear y, como siempre, el último término corresponde al efecto Zeeman. Para el ajuste de los datos magnéticos se ha considerado que $J = J'$ y $J_1 = J_1'$. Además, estas últimas constantes de acoplamiento se fijaron a cero. Del mejor ajuste simultáneo de los datos experimentales de magnetización y susceptibilidad con el Hamiltoniano indicado anteriormente y utilizando el programa PHI¹¹, se obtuvieron los siguientes parámetros: $J = -30,0 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = -38,2 \text{ cm}^{-1}$ y $g = 2,15$.

Recientemente, se ha demostrado, a partir de datos magneto-estructurales para compuestos trinucleares Cu(II)-Mn(II)-Cu(II) con doble puente difenóxido, que la interacción antiferromagnética aumenta a medida que lo hace la distancia Mn-O y el ángulo Cu-O-Mn y disminuye la distancia Cu-O en el fragmento puente $\text{Cu}(\text{O})_2\text{Mn}$.²¹ Con los valores medios observados para estos parámetros estructurales en las unidades dinuclear y trinuclear de **34**: de 2,147 Å y 2,202 Å para la distancia Mn-O, 1,883 Å y 1,90 Å para la distancia Cu-O y 101,6° y 104,8° para el ángulo Mn-O-Cu, respectivamente, se esperan, a partir de las correspondientes correlaciones magneto-estructurales, interacciones antiferromagnéticas entre -30 cm^{-1} y -40 cm^{-1} , lo cual está de acuerdo con lo observado experimentalmente. La distancia Cu-O favorece una mayor interacción antiferromagnética en la unidad dinuclear, mientras que la distancia Mn-O y el ángulo Cu-O-Mn la favorecen en la unidad trinuclear. Es muy difícil calibrar el peso de cada uno de estos factores en la interacción antiferromagnética observada, máxime cuando en la unidad dinuclear la geometría del Mn(II) es bipirámide trigonal y en la unidad trinuclear es antiprisma cuadrado. Por tanto, justificar la mayor interacción antiferromagnética observada para J_2 a partir de los datos magneto-estructurales de **34** no es posible

3.4.5.- Propiedades Magnéticas de $[\text{Cu}(\text{NO}_3)(\mu\text{-L})\text{Dy}(\mu\text{-L})(\mu\text{-OAc})\text{Cu}]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**36**)

Las propiedades magnéticas del compuesto **36** se muestran en la Figura 3.14. A 300 K, el producto $\chi_M T$ ($15,97 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$) es más alto, pero todavía en buen acuerdo, que lo esperado de $14,82 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ para un ión Dy(III) ($4f^9$, $J = 15/2$, $S = 5/2$, $L = 5$, $g = 4/3$, ${}^6H_{15/2}$) en la aproximación del ión libre y dos iones Cu(II) ($S = 1/2$ con $g = 2$). Al bajar la temperatura, el producto $\chi_M T$ primero disminuye hasta alcanzar un mínimo a 40 K ($15,20 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$), posteriormente aumenta hasta alcanzar un máximo a 5,5 K ($16,35 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$) y finalmente disminuye bruscamente hasta un valor de $15,45 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ a 2 K. La disminución de $\chi_M T$ a alta temperatura se debe la despoblación

de los niveles M_J del ión lantánido, que surgen por el desdoblamiento del término de acoplamiento espín-órbita $J = 15/2$ en ocho dobletes de Kramers por efecto del campo de los ligandos.²² El aumento de $\chi_M T$ por debajo de 40 K se debe a la interacción ferromagnética entre los iones Cu(II) y Dy(III) y, finalmente, el rápido descenso a temperaturas muy bajas se debe esencialmente a interacciones intermoleculares y/o a efectos del desdoblamiento a campo cero del estado fundamental y/o de saturación magnética.

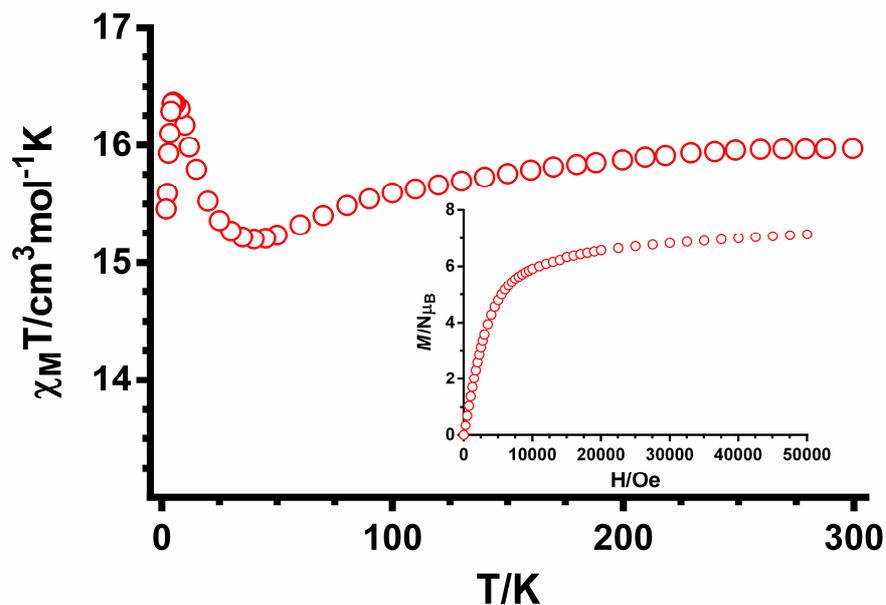


Figura 3.14.- Dependencia de $\chi_M T$ (rojo) con la temperatura para el complejo **36**.
Dependencia de la magnetización con el campo (interior).

Hay que señalar que existen muy pocos ejemplos de compuestos trinucleares Cu(II)-Dy(III)-Cu(II) con doble puente fenoxo descritos en la bibliografía y todos ellos, independientemente de los parámetros estructurales que presenten (distancia Cu-O, ángulo Cu-O-Dy y ángulo de torsión O-Cu-O-Dy), muestran interacción de naturaleza ferromagnética.²³ Recientemente, a partir de medidas de HF-EPR (resonancia paramagnética electrónica de alta frecuencia) realizadas en complejos trinucleares Cu(II)-Dy(III)-Cu(II) con doble puente fenoxo, se ha demostrado que, al igual que sucede para la interacción Cu(II)Gd(III), la interacción ferromagnética Cu(II)Dy(III) disminuye con el aumento del ángulo Dy-O-Cu, pero, al contrario de lo que ocurre para la interacción Cu-Gd, la interacción ferromagnética disminuye a medida que disminuye el ángulo de torsión O-Cu-O Gd (o lo que es lo mismo cuando aumenta el ángulo bisagra $\phi = 180$, Figura 3.15).¹⁴

El compuesto **36** tiene dos moléculas diferentes Cu(II)-Dy(III)-Cu(II) y, dentro de cada molécula, dos fragmentos Cu(O)₂Dy diferentes. Uno de estos fragmentos, el más plano, tiene valores medios del ángulo Cu-O-Dy y del ángulo de torsión O-Cu-O-Dy de 107,3° y 6,7° ($\phi = 173,3^\circ$), respectivamente, mientras que para el fragmento más plegado dichos ángulos son 103,3° y 24,1° ($\phi = 155,9^\circ$), respectivamente. Para estos ángulos, teniendo en cuenta las correlaciones magnetoestructurales de la Figura 3.15, se esperan valores de J_{Dy-Cu} comprendidos 1,5 cm⁻¹ y 2 cm⁻¹.

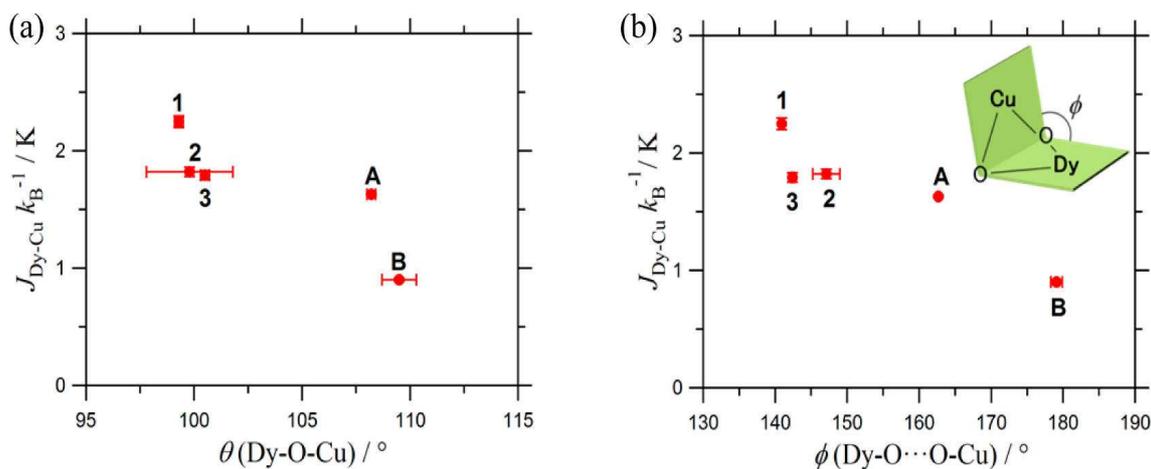


Figura 3.15.- Representación de la variación de J_{Dy-Cu} en función del ángulo θ (Dy-O-Cu) (izquierda) y del ángulo dihedro ϕ (Dy-O...O-Cu) (derecha). Las figuras se han tomado de la referencia 23c.

La dependencia de la magnetización con el campo (Figura 3.14 interior) muestra que esta aumenta rápidamente con el campo hasta 1 T, y después lentamente hasta 5 T sin alcanzar la saturación, lo cual puede ser debido a la presencia de una fuerte anisotropía y/o a la presencia de niveles de energía accesibles, bien por efecto de la temperatura o del campo magnético. No obstante, el valor de la magnetización a 5 T de $7,13 N\mu_B$ está de acuerdo con el esperado para dos iones Cu(II) ($S = 1/2$) y un ión Dy(III) ($J = 15/2$) acoplados ferromagnéticamente. La magnetización de saturación esperada para el ión Dy^{III} sería $M_{sat} = NgJ\mu_B = 4/3 \cdot 15/2 \cdot N \mu_B = 10 N\mu_B$ (μ_B es el magnetón de Bohr). Sin embargo, por efecto del campo de los ligandos, que provoca el desdoblamiento del término fundamental ${}^6H_{15/2}$, los valores que se observan normalmente son de alrededor de $5 N\mu_B$.²⁴ Por tanto, el valor esperado para un compuesto trinuclear Cu(II)-Dy(III)-Cu(II) sería de aproximadamente $7 N\mu_B$, de acuerdo con el valor observado a 5 T.

Debido a que el ión Dy(III) es muy anisotrópico, decidimos analizar si el complejo **36** presentaba comportamiento de imán monomolecular (single-molecule magnet, SMM). Para ello, se realizaron medidas de susceptibilidad magnética en un campo alterno (ac) de 3,5 Oe, tanto en fase como fuera de fase, en el intervalo de temperaturas 2-10 K (ver Figura 3.16). Las medidas ac en fase (χ'_M) y fuera de fase (χ''_M) presentan una débil dependencia con la frecuencia, lo que indica la existencia de relajación lenta de la magnetización y comportamiento SMM. Sin embargo, las medidas χ''_M no presentan ningún máximo, por lo que este compuesto debe presentar comportamiento de molécula imán por debajo de 2 K. Este fenómeno se debe probablemente a la existencia de un proceso de relajación muy rápido de tipo túnel cuántico (QTM, “quantum tunnelling of the magnetization”).

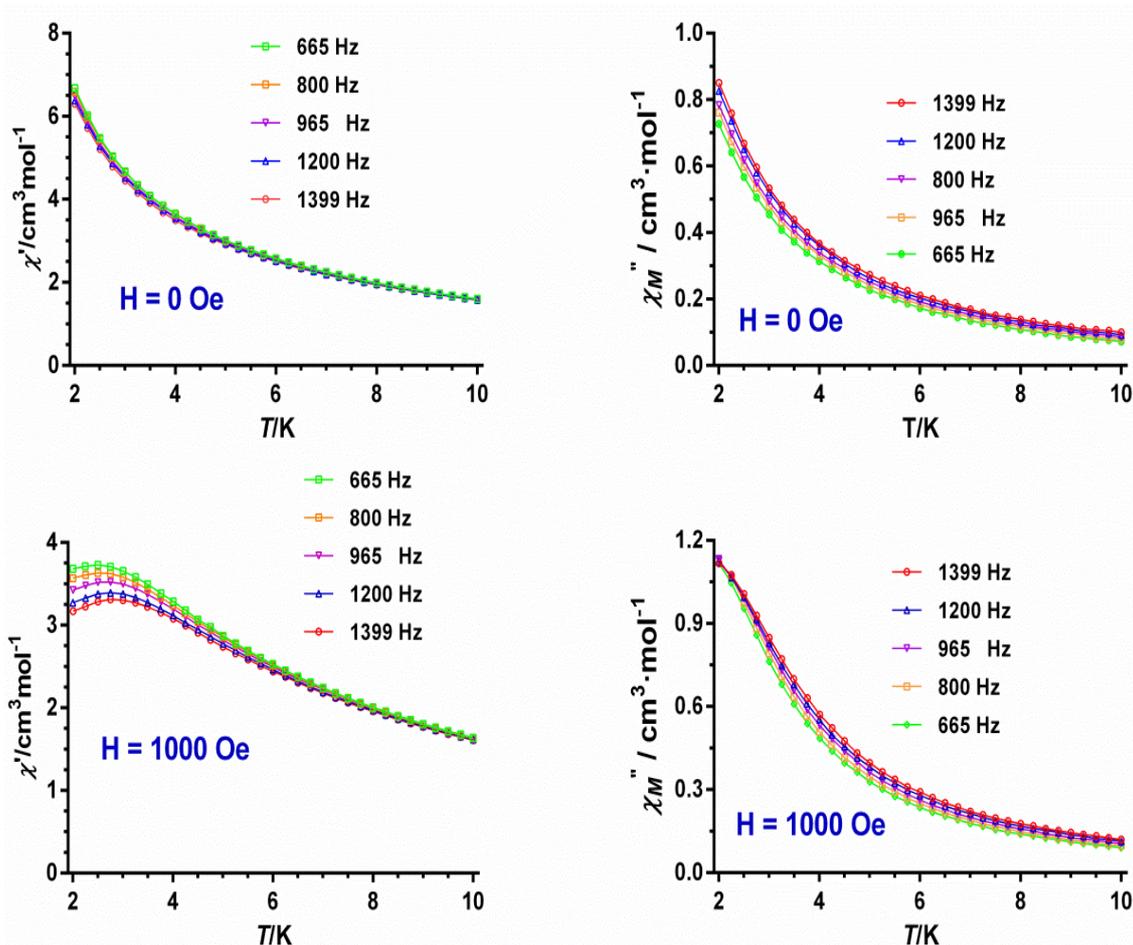


Figura 3.16.- Susceptibilidad en fase (χ'_M) y fuera de fase (χ''_M) para el compuesto **35** a $H_{dc} = 0$ Oe (arriba) y $H_{dc} = 1000$ Oe (abajo).

Para eliminar parcial o totalmente el QTM aplicamos un pequeño campo estático de 1000 Oe (al variar la energía de los niveles en presencia del campo magnético, las

parejas con igual número cuántico a ambos lados de la barrera de activación térmica no se encuentran a la misma energía y se evita el QTM). Como era de esperar, se produce una ralentización de la magnetización, pero sin llegar a observarse un máximo nítido en la curva de susceptibilidad fuera de fase por encima de 2K.

El hecho de que este compuesto no presente comportamiento SMM por encima de 2K, puede deberse: (i) a que la interacción Cu-Dy es en general muy débil¹⁵ por lo que los niveles de energía que se obtienen de esta interacción están muy cercanos en energía, generando una barrera de activación muy pequeña (Figura 3.17). (ii) a que el campo magnético no elimine completamente el túnel cuántico, pues el QTM se favorece también por las interacciones intermoleculares y por las interacciones hiperfinas con el spin nuclear del Dy(III),²⁵ interacciones que no se pueden eliminar aplicando un campo magnético.

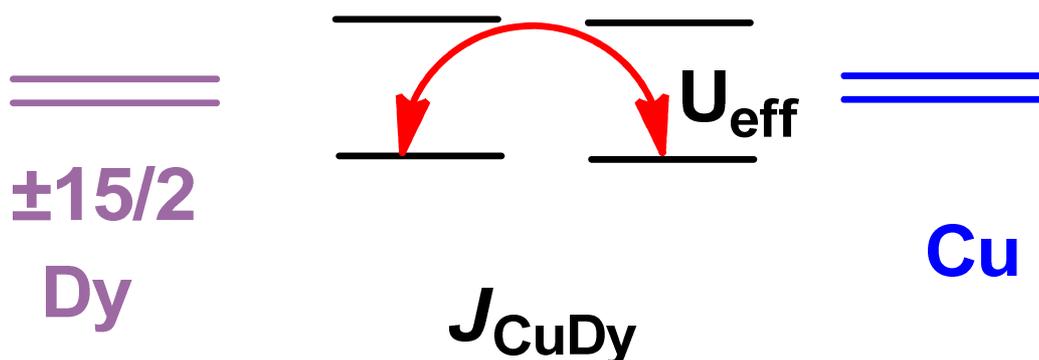


Figura 3.17.- Interacción Cu(II)Dy(III) que genera una barrera para la reorientación de la magnetización muy pequeña.

3.5.- CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO 3

1. Se han sintetizados seis compuestos trinucleares heterometálicos lineales Cu-M-Cu, cinco de ellos siguiendo la estrategia de utilizar el complejo CuL como ligando frente al ión Cu(II), mientras que para preparar el compuesto Cu-Dy-Cu se siguió una reacción en un solo paso, en el que los átomos dadores del ligando discriminan entre Cu(II) y Dy(III) para ocupar los sitios internos y externos del ligando.

2.- Las estructuras de todos estos compuestos, las cuales se resolvieron por difracción de RX, están formadas fundamentalmente por una unidad trímica catiónica, que presenta una fórmula general $[\{Cu(S)(\mu-L)\}_2M(H_2O)_{2n}]^{k+}$ (M(II) = Co, Ni, Mn, Zn y M(III) = Cr y Dy) y los correspondientes contra-aniones para equilibrar la carga del compuesto. En el interior de la unidad trinuclear Cu_2M , dos fragmentos $[Cu(L)]$ se conectan a través de los grupos fenoxo del ligando, que actúan como puentes, al ión metálico central. En los compuestos **31**, **32**, **33** y **36** los átomos exteriores de Cu muestran una geometría de pirámide de base cuadrada y en **34** y **35** plano cuadrada.

El ion metálico central (M) presenta una geometría octaédrica, tetragonalmente alargada, en los compuestos **31**, **32** y **33**, una geometría de antiprisma cuadrado, en los compuestos **34**, **35** y una geometría de prisma trigonal esférico triapicado para **36**. En los compuestos **34** y **35**, isoestructurales entre sí, se observa que junto a la unidad trinuclear catiónica existe otra unidad dímica CuM en la que el M tiene un factor de ocupación del 50 %. Una diferencia importante entre estos compuesto trinucleares a nivel estructural es que en la unidad trinuclear de los compuestos **31-33** los dos ligandos se encuentran girados sobre el eje virtual que pasa por los átomos de oxígeno de los grupo fenoxo del mismo ligando, haciendo que los anillos de los grupos fenilo de un ligando estén orientados sobre el plano ecuatorial MO_4 del ion metálico central mientras los del otro ligando estén orientados bajo ese plano, de modo que los ligandos son casi paralelos. En los compuestos **34-36** los ligandos se encuentran colocados perpendicularmente entre sí, de tal manera que los cuatro átomos de oxígeno de cada ligando se encuentran prácticamente en el mismo plano. El ligando, por tanto, utiliza los cuatro átomos dadores para coordinarse a ambos metales en los complejos **31-33** (los grupos metoxi no se coordinan) y seis átomos dadores (dos nitrógenos de los grupos amino, dos oxígeno de los grupos fenoxo que actúan de puente y los átomos de oxígeno de los grupos metoxo que se coordinan en forma monodentada). En la unidad dímica de **34** y **35**, cuando el manganeso o cinc no están presentes la unidad que se forma es $[Cu(L)(NO_3)]$, y cuando está presente $[(H_2O)_3M(\mu-L)Cu(NO_3)]^+$. En ambas el átomo de cobre muestra una coordinación N_2O_3 con una configuración de octaedro defectuoso y el otro metal una configuración de bipirámide pentagonal.

3.- El estudio de las propiedades magnéticas de estos compuestos indican que **32**, **33** y **34** presentan una interacción antiferromagnética de moderada a fuerte entre los correspondientes iones metálicos. La magnitud y signo de la interacción magnética en estos compuestos está de acuerdo con los datos magneto-estructurales existentes en

bibliografía para compuestos similares y con los valores de J calculados mediante métodos DFT a partir de sus estructuras cristalinas.

4.- El compuesto **31**, por lo que nosotros conocemos, representa el primer ejemplo de compuesto Cu(II)-Cr(III)-Cu(II) sintetizado y caracterizado estructural y magnéticamente. La interacción entre los iones Cu(II) y Cr(III) es ferromagnética, como era de esperar de la ortogonalidad entre el orbital magnético del cobre de tipo σ y los orbitales magnéticos del Cr(III) que son de tipo π . Dicha ortogonalidad entre los orbitales magnéticos da lugar a un solapamiento cero y a una nula contribución antiferromagnética, de modo que la contribución ferromagnética resulta predominante.

5.- La interacción entre los iones Cu(II) y el ión Dy(III) en el compuesto **36** es también ferromagnética. A partir de las correlaciones magneto-estructurales existentes en bibliografía para compuestos similares, se ha estimado que el valor de la constante de acoplamiento J debe estar comprendida entre 1,5 y 2 cm^{-1} . Este compuesto presenta una dependencia muy débil con la frecuencia de la señal ac fuera de fase, tanto a 0 Oe como a 1000 Oe, lo que sugiere que este compuesto podría comportarse como imán monomolecular, pero por debajo de 2K. Este hecho puede deberse a que, a pesar de la gran anisotropía magnética del ión Dy(III), la pequeña constante de acoplamiento entre los iones Cu(II) y Dy(III) da lugar a que los niveles del compuesto se encuentren separados por una energía muy pequeña, lo que hace que la barrera de activación térmica para la reorientación de la magnetización también lo sea, de modo que dicha reorientación es muy rápida, observándose comportamiento SMM solo a temperaturas muy bajas, por debajo de 2K. Otra razón para la ausencia de comportamiento SMM por encima de 2K puede ser la existencia de relajación rápida a través de túnel cuántico promovido por interacciones intermoleculares o interacciones hiperfinas.

3.6.- BIBLIOGRAFIA

¹ (a) P.M. Barron, H.-T. Son, C. Hu, W. Choe. *Cryst. Growth Des.*, **2009**, 9, 1960; (b) S.R. Halper, L. Do, J.R. Stork, S.M. Cohen. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 15255; (c) H. Zhang, J.-H. Yang, R.V. Shpanchenko, A.M. Abakumov, J. Hadermann, C.R. Clerac, E.V. Dikarev. *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 8480.

- ² (a) M. Andruh, J.-P. Costes, C. Diaz, S. Gao. *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 3342; (b) S. Tanase, J. Reedijk. *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, 2501; (c) E.J.L. Mc Innes, S. Piligkos, G.A. Timco, R.E.P. Winpenny. *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249, 2577.
- ³ (a) O. Kahn. *Adv. Inorg. Chem.*, **1995**, 43, 179; (b) K. S. Murray. *Adv. Inorg. Chem.*, **1995**, 43, 261.
- ⁴ (a) C. Kachi-Terajima, H. Miyasaka, A. Saitoh, N. Shirakawa, M. Yamashita, R. Clérac. *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 5861; (b) A. Das, K. Gieb, Y. Krupskaya, S. Demeshko, S. Dechert, R. Klingeler, V. Kataev, B. Büchner, P. Müller, F. Meyer. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 3433; (c) P.L. Feng, C.C. Beedle, W. Wernsdorfer, C. Koo, M. Nakano, S. Hill, D.N. Hendrickson. *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 8126.
- ⁵ (a) J.-P. Zhao, B.-W. Hu, X.-F. Zhang, Q. Yang, M.S.E. Fallah, J. Ribas, X.-H. Bu. *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 11325; (b) R. Clérac, H. Miyasaka, M. Yamashita, C. Coulon. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 12837; (c) T. Senapati, C. Pichon, R. Ababei, C. Mathonière, R. Clérac. *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 3796.
- ⁶ (a) O. Kahn, Y. Pei, M. Verdaguer, J.P. Renard, J. Sletten. *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 782; (b) E. Pardo, R. Ruiz-García, F. Lloret, J. Faus, M. Julve, Y. Journaux, M.A. Novak, F.S. Delgado, C. Ruiz-Pérez. *Chem.–Eur. J.*, **2007**, 13, 2054.
- ⁷ (a) P. Mukherjee, M.G.B. Drew, C.J. Gomez-Garcia, A. Ghosh. *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 5848; (b) R. Biswas, Y. Ida, M.L. Baker, S. Biswas, P. Kar, H. Nojiri, T. Ishida, A. Ghosh. *Chem.–Eur. J.*, **2013**, 19, 3943; (c) M. V. Chumillas, S. Tanase, I. Mutikainen, U. Turpeinen, L.J. de Jongh, J. Reedijk. *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 5919; (d) C. Adhikary, S. Koner. *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, 254, 2933; (e) H. Oshio, M. Nihei, S. Koizumi, T. Shiga, H. Nojiri, M. Nakano, N. Shirakawa, M. Akatsu. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 4568.
- ⁸ (a) T.M. Rajendiran, C. Mathonière, S. Golhen, L. Ouahab, O. Kahn. *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 2651; (b) P. Ren, W. Shi, P. Cheng. *Cryst. Growth Des.*, **2008**, 8, 1097.
- ⁹ S. Biswas, S. Naiya, C.J. Gomez-Garcia, A Ghosh. *Dalton Trans.*, **2012**, 42, 162
- ¹⁰ (a) O. Kahn. *Molecular Magnetism*, VCH Publications, New York, **1993**; (b) V. H. Crawford, H. W. Richardson, J. R. Wasson, D. J. Hodgson, W. E. Hatfield. *Inorg. Chem.*, **1976**, 15, 2107.
- ¹¹ N.F. Chilton, D. Collinson, E.J.L. McInnes, R.E.P. Winpenny, A. Soncini. *Nat. Commun.*, **2013**, 4, 2551.

- ¹² (a) Y. Journaux, O. Kahn, J. Zarembowitch, J. Galy, J. Jaud. *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 7585; (b) Z. J. Zhong, N. Matsumoto, H. Okawa, S. Kida. *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 436; (c) J. Glerup, P. A. Goodson, D. J. Hogdson, M. H. Lynn, K. Michelsen. *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 4785-4791.
- ¹³ (a) Z.J. Zhong, N. Matsumoto, H. Sakiyama, S. Kida. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1991**, 497; (b) M. Ohba, H. Tanaki, N. Matsumoto, H. Okawa. *Inorg. Chem.*, **1993**, 33, 5385; (c) S.-W. Zhang, D.-Z. Liao, Z.-H. Jiang, G.-L. Wang. *Trans. Met. Chem.*, **1995**, 20, 396. (d) Y. Li, C.-W. Yan, H.-S. Guan. *Polyhedron*, **2003**, 22, 3223.
- ¹⁴ Y. Journaux, O. Kahn, H. Coudane. *Angew. Int. Ed.*, **1982**, 21, 624.
- ¹⁵ R. Ruiz, F. Lloret, M. Julve, M. Carmen Muñoz, C. Bois. *Inorg. Chim. Acta*, **1994**, 219, 179.
- ¹⁶ M.E. Lines. *J. Chem. Phys.* **1971**, 55, 2977.
- ¹⁷ (a) F. Lloret, M. Julve, J. Cano, R. Ruiz-García, E. Pardo. *Inorg. Chim. Acta*, **2008**, 361, 3432. (b) E. Colacio; J. Ruiz; E. Ruiz; E. Cremades; J. Krzystek; S. Carretta, J. Cano; T. Guidi; W. Wernsdorfer; E.K. Brechin, *Angew. Int. Ed.*, **2013**, 52(35), 9130.
- ¹⁸ S. Gosh, G. Aromí, P. Gámez, A. Gosh. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**, 3341.
- ¹⁹ (a) Y. Journaux, J. Sletten, O. Kahn. *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 25, 439.
- (b) S.-B. Wang, R.-F. Li, G.-M. Yang, D.-Z. Liao, Z.-H. Jiang, S.-P. Yan. *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, 358, 2595. (c) A. Biswas, M. Gosh, P. Lemoine, S. sarkar, S. Hazra, S. Mohanta. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 3125. (d) M. Fondo, N. Ocampo, A.M. García-Deibe, I. García-Santos, J. Sanmartín, A.J. Mota, J.L. Pérez Lustres. *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 11770.
- ²⁰ (a) Y. Journaux, O. Kahn, I. Morgenstern-Badarau, M. Rerat, J. Galy, J. Jaud, A. Bencini, D. Gatteschi. *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 6305. (b) M. Yonemura, K. Arimura, K. Inoue, N. Usuki, M. Ohba, H. Okawa. *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 582.
- ²¹ (a) P. Seth, S. Ghosh, A. Figuerola, A. Ghosh, *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 990. (b) S. Biswas, S. Naiya, C.J. Gómez-García, A. Gosh. *Dalton Trans.*, 2012, 462.
- ²² J.D. Rinehart and J.R. Long. *Chem. Sci.*, **2011**, 2, 2078.
- ²³ (a) T. Shimada, A. Okazawa, N. Kojima, S. Yoshii, H. Nojiri, T. Ishida. *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 10555; (b) T. Kajiwara, M. Nakano, S. Takaishi, M. Yamashita. *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 8604. (c) Y. Ida, S. Gosh, A. Gosh, H. Nojirei, T. ishida. *Inorg. Chem.*, **2015**, 54, 9543.

²⁴ (a) H.L.C. Feltham, Y. Lan, F. Klöwer, L. Ungur, L.F. Chibotaru, A.K. Powell, S. Brooker. *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 4362. (b) Y. Bi, Y.-N. Guo, L. Zhao, Y. Guo, S.-Y. Lin, S.D. Jiang, J. Tang, B.W. Wang, S. Gao. *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 12, 476 y referencias; (c) J. Ruiz, A.J. Mota, A. Rodríguez-Diéguez, S. Titos, J.M. Herrera, E. Ruiz, E. Cremades, J.P. Costes, E. Colacio. *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 7916.

²⁵ D. Gatteschi, R. Sessoli. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 268.

CAPÍTULO 4

COMPUESTOS Cu-Ln

CAPÍTULO 4: COMPUESTOS Cu-Ln

4.1.- INTRODUCCIÓN

Los compuestos heteronucleares de cobre-lantánido han sido objeto de numerosos estudios a causa de sus inusuales características estructurales, sus propiedades ópticas, magnéticas y catalíticas y debido a sus potenciales aplicaciones en cerámicas superconductoras.¹ Pero se puede decir que el interés por este tipo de compuestos comienza en 1985 cuando el grupo de Gatteschi^{1a} encuentra interacciones ferromagnéticas en complejos heteronucleares de 3d-4f. Desde entonces se han publicado numerosos complejos 3d-4f con diferentes nuclearidades, ya que la combinación de iones 3d-4f en una misma molécula es una vía prometedora para conseguir compuestos con interesantes propiedades magnéticas, como por ejemplo imanes moleculares. El primer cluster 3d-4f que presentó un comportamiento de SMM fue el compuesto tetranuclear $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{LTb}^{\text{III}}(\text{hfac})_2]_2$ ($\text{H}_3\text{L} = 1$ -(2-hidroxibenzamido)-2-(2-hidroxi-3-metoxi-bencilidenamino)-etileno, hfac = hexafluoroacetilacetato).^{1b}

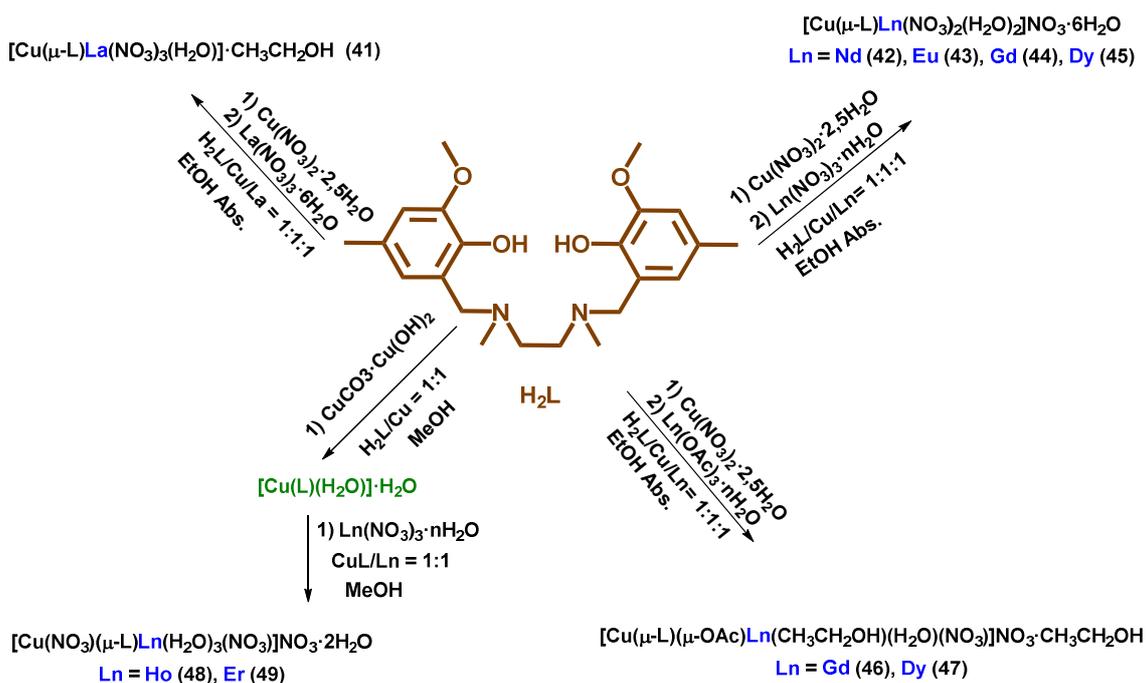
En este capítulo estudiaremos la síntesis, caracterización estructural y las propiedades magnéticas de una serie de complejos 3d-4f obtenidos a partir del ligando precursor H_2L y en los que el ión 3d es el Cu(II) y los iones lantánidos son La(III), Nd(III), Eu(III), Gd(III), Dy(III), Ho(III) o Er(III) en función del complejo que se trate.

Por lo general, en las estructuras finales que se han obtenido, se observan unidades dinucleares Cu(II)-Ln(III) unidas por puentes dobles fenoxo en las que el Cu(II) adopta una estructura de pirámide de base cuadrada con coordinación N_2O_3 , mientras que los Ln(III) tienen un índice de coordinación que va desde 9 hasta 11. En algunos de los complejos estas unidades dinucleares forman cadenas al estar unidas a través de un grupo nitrato puente.

Se ha estudiado el comportamiento magnético del compuesto CuGd en el que las unidades dinucleares Cu-Gd se encuentran formando cadenas y también el del compuesto CuDy en el que los dos iones metálicos de la unidad dinuclear se encuentran unidos, además de por los dos grupos fenoxo, por un grupo acetato puente. En ambos se observa una interacción de carácter ferromagnético entre los iones Cu(II) los iones lantánidos.

4.2.- SINTESIS DE LOS COMPLEJOS 41-49

El procedimiento general de síntesis para estos complejos se recoge en el Esquema 4.1. Como se puede observar en dicho esquema, la combinación de nitrato de cobre, nitrato de lantánido y ligando en proporción 1:1:1 y utilizando etanol absoluto como disolvente conduce a cadenas de unidades dinucleares, las cuales son neutras cuando el lantánido es lantano y catiónicas en los demás casos. En las mismas condiciones, pero utilizando acetato de lantánido en vez de nitrato se obtienen unidades dinucleares con un acetato puente entre los centros metálicos. Por último si junto al correspondiente nitrato de lantánido, y en proporción 1:1, se utiliza el compuesto precursor **20** como fuente de cobre y ligando, y metanol como disolvente, se obtienen unidades dinucleares discretas Cu(II)-Ln(III), en las que los iones metálicos se encuentra solamente unidos por los dos átomos de oxígeno de los grupos fenoxo puente.



Esquema 4.1.- Síntesis global de los complejos 41-49

4.2.1.- Síntesis del complejo [Cu(μ-L)La(NO₃)₃(H₂O)]·CH₃CH₂OH (41)

Una disolución que contiene Cu(NO₃)₂·2,5H₂O (0,125 mmol, 0,029 g) en 7 ml de etanol absoluto se añade sobre una disolución del ligando H₂L que contiene 0,125 mmol (0,048 g) en 7 ml de etanol absoluto. La disolución resultante que se obtiene es

de color marrón oscuro. Sobre ella, y con agitación suave, se añade una disolución de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,125 mmol, 0,054 g) en 5 ml de etanol absoluto. La disolución cambia a un color verde aceituna, se agita 20 minutos y se deja reposar a temperatura ambiente, apareciendo cristales de color negruzco que fueron caracterizados por IR, AE, y DRXM.

4.2.2.- Síntesis de los complejos $[\text{Cu}(\mu\text{-L})\text{Ln}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Ln = Nd (42), Eu (43), Gd (44) y Dy (45)

De manera análoga al anterior, estos complejos fueron sintetizados al hacer reaccionar una disolución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,125 mmol, 0,029 g) en 7 ml de etanol absoluto con una disolución de H_2L (0,125 mmol, 0,048 g) también en 7 ml de etanol absoluto. A continuación se añaden 0,125 mmol del correspondiente $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ en etanol absoluto. Se obtiene una disolución de color verde oscuro que se agita durante 20 minutos, se filtra y se deja reposar a temperatura ambiente. Al cabo de unos días aparecen cristales oscuros que se caracterizan por IR, AE y DRXM.

4.2.3.- Síntesis de los complejos

$[\text{Cu}(\mu\text{-L})(\mu\text{-OAc})\text{Ln}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)]\text{NO}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, Ln = Gd (46), Dy (47)

En el caso de estos compuestos lo que se añade en tercer lugar es una disolución del correspondiente acetato de Ln(III) (0,125 mmol) también en etanol absoluto. Con el mismo proceso que en los anteriores aparecen cristales de color negro que fueron caracterizados por IR, AE y DRXM.

4.2.4.- Síntesis de los complejos $[\text{Cu}(\text{NO}_3)(\mu\text{-L})\text{Ln}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot (\text{NO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Ln = Ho (48), Er (49)

Para comprobar si con el complejo precursor CuL (**20**) se obtiene un resultado similar, se hizo reaccionar este complejo precursor (0,1 mmol, 0,045 g) en 7 ml de metanol con el correspondiente nitrato de Ln(III) (0,1 mmol) en 7 ml de metanol. La disolución resultante adquiere un color verde y, después de 1 hora de agitación, se filtra y se deja reposar a temperatura ambiente; al cabo de unos días aparecen unos cristales oscuros que son analizados por IR, AE y DRXM.

Los espectros de IR obtenidos para todos estos compuestos (**41-49**) se recogen en el apéndice desde la Figura Ap.17 hasta la Figura Ap.20. Sólo se recoge un espectro

por grupo de compuestos ya que al ser isoestructurales no se aprecian variaciones importantes. Por otra parte los datos correspondientes al rendimiento obtenido y los análisis elementales se reflejan en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1.- Análisis elemental y rendimiento obtenido para los complejos 41-49

Comp.	Rto (%)	Fórmula	% C	% H	% N
			Calc. / Exp.	Calc. / Exp.	Calc. / Exp.
41	47,2	C ₂₂ H ₃₈ N ₅ O ₁₅ CuLa	32,42 / 32,23	4,69 / 4,95	8,59 / 8,68
42	49,3	C ₂₂ H ₄₆ N ₅ O ₂₁ CuNd	28,58 / 28,46	5,01 / 5,17	7,57 / 7,72
43	42,0	C ₂₂ H ₄₆ N ₅ O ₂₁ CuEu	28,35 / 28,43	4,97 / 5,11	7,51 / 7,63
44	43,8	C ₂₂ H ₄₆ N ₅ O ₂₁ CuGd	28,19 / 28,36	4,95 / 5,13	7,47 / 7,56
45	43,2	C ₂₂ H ₄₆ N ₅ O ₂₁ CuDy	28,03 / 28,16	4,92 / 5,10	7,43 / 7,51
46	47,7	C ₂₆ H ₄₄ N ₄ O ₁₅ CuGd	35,75 / 35,58	5,08 / 5,23	6,41 / 6,52
47	46,6	C ₂₈ H ₄₉ N ₄ O ₁₅ CuDy	35,54 / 35,42	5,04 / 5,33	6,37 / 6,49
48	45,1	C ₂₂ H ₄₀ N ₅ O ₁₈ CuHo	29,65 / 29,58	4,52 / 4,63	7,86 / 7,95
49	43,9	C ₂₂ H ₄₀ N ₅ O ₁₈ CuEr	29,57 / 29,49	4,51 / 4,64	7,86 / 7,95

4.3.- DESCRIPCIÓN DE LAS ESTRUCTURAS DE LOS COMPLEJOS 41-49

Los complejos **41** a **49** consisten en unas entidades heterodinucleares CuLn, en las que los átomos Cu(II) y Ln(III) están unidos por dos grupos fenoxo puente del ligando desprotonado (L²⁻). Los parámetros cristalinos de las estructuras así como las distancias y ángulos más representativos de estos complejos, se muestran en el apéndice en la Tabla Ap.4 y en la Tablas Ap.5, respectivamente, mientras que en las Figuras 4.1 y 4.2, se muestran diferentes perspectivas de las estructuras obtenidas por difracción de rayos X en monocristal.

En función de las estructuras observadas estos 9 compuestos se pueden dividir en 4 grupos: (i) cadena neutra de dímeros Cobre-Lantano, (ii) cadena catiónica de dímeros Cu-Ln, (iii) dímeros catiónicos Cu-Ln con puente acetato adicional y (iv) dímeros catiónicos Cu-Ln sin puente adicional. En todos ellos el átomo de cobre muestra un índice de coordinación 5 (N₂O₃) y la coordinación del lantánido O_n es:

$n = 11$ en el caso del compuesto **41**, $n = 10$ en el caso de los compuestos **42-45** y coordinación 9 en los compuestos **46-49**.

Como se puede ver en la figuras siguientes, en todos los casos el átomo de cobre, se sitúa en el sitio interno de coordinación N_2O_2 del ligando, está unido a este por 4 de sus posiciones (O1A, O2A, O3A y O4A) y a su vez está conectado con el átomo de lantánido mediante 2 puentes fenoxo que implican a los oxígenos O1A y O3A del ligando. Estos cuatro átomos formarían la base de una pirámide de base cuadrada que es la geometría que muestra el átomo de cobre en estos compuestos. La quinta posición (apical) está ocupada por un átomo de oxígeno, que en función del grupo en el que se clasifique, pertenece a un grupo nitrato puente interdímico (O3N) en los grupos (i) y (ii), a un grupo acetato puente intradímico (O2C) en el grupo (iii) o a un grupo nitrato monocoordinado (O4N) en el grupo (iv). El átomo que ocupa la posición apical siempre está a distancia mucho más larga ($\approx 2,6 \text{ \AA}$) que los que forman la base de la pirámide ($\approx 2 \text{ \AA}$).

El átomo de lantánido, en cambio, está unido al ligando por sus cuatro átomos de oxígeno. Las restantes posiciones se completan dependiendo del compuesto que se esté considerando. Así, en el compuesto **41** se completa con la coordinación a 6 átomos de oxígeno de tres moléculas de nitrato bidentadas (O1N, O2N, O4N, O5N, O7N y O8N) y a un átomo de oxígeno de una molécula de agua (O1w). En los compuestos **42-45** la coordinación 10 se completa con 4 átomos de oxígeno de dos moléculas de nitrato bidentadas (O1N, O2N, O4N, y O5N) y dos átomos de oxígeno de dos moléculas de agua (O1W y O2W). En los compuestos **46-47** la coordinación 9 se completa con 2 átomos de oxígeno de una molécula de nitrato bidentada (O1N y O2N), un átomo de una molécula de agua (O1W), otro de una molécula de etanol monocoordinado y, finalmente, el átomo de oxígeno (O1C) del grupo acetato puente entre los 2 átomos metálicos. Finalmente, para los compuestos **48** y **49** la coordinación 9 se completa con 2 átomos de oxígeno de una molécula de nitrato bidentada (O1N y O2N) y tres átomos de oxígeno de tres moléculas de agua (O1W, O2W y O3W).

Como se puede ver en la Figura 4.1, a pesar de que tanto en el compuesto **41** como en los compuestos **42-45**, las entidades dinucleares cobre-lantánido están unidas por un grupo nitrato que actúa de puente entre ellas para formar cadenas similares, en el primer caso hay tres nitratos coordinados al lantánido, que compensan la carga y provocan que las cadenas sean neutras. En el caso de los compuestos **42-45** las cadenas son catiónicas ya que solamente se coordinan dos nitratos al lantánido correspondiente.

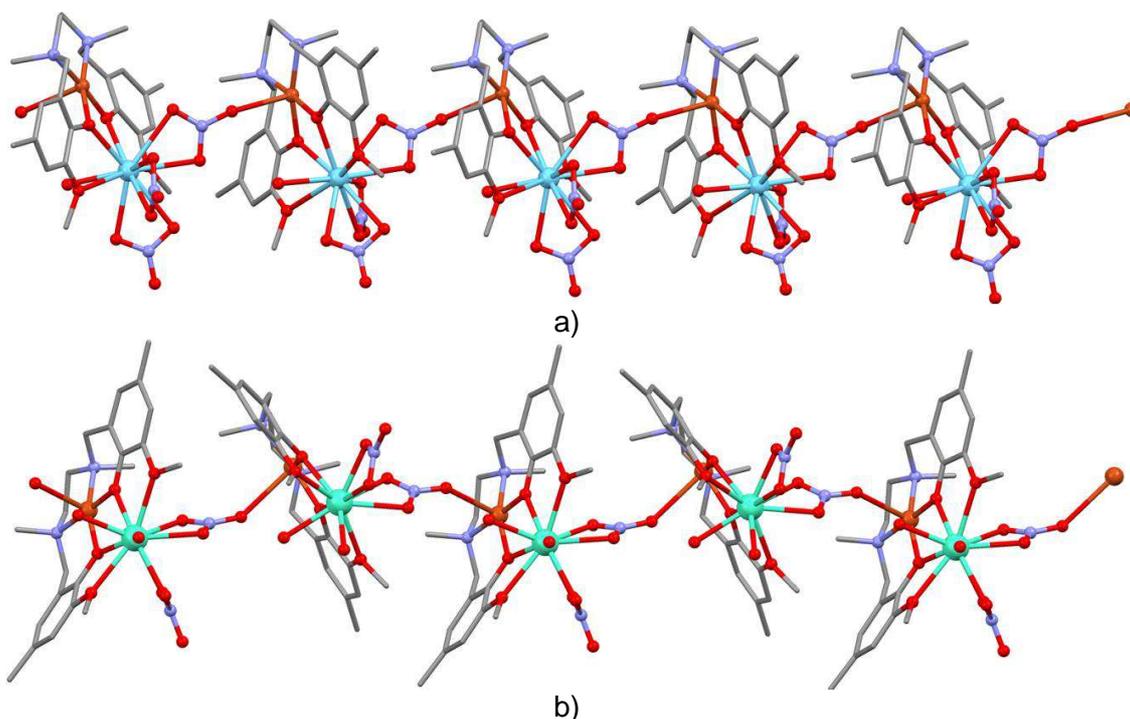


Figura 4.1.- Cadenas neutras del compuesto **41** (a) y cadenas catiónicas de los compuestos **42** a **45** (b).

El ligando utiliza sus 6 átomos dadores para coordinarse a ambos metales, los dos átomos de oxígeno de los grupos fenólicos, que actúan de puente entre los iones Cu(II) y Ln(III), mientras que los otros cuatro se coordinan de forma monodentada. Se puede decir que actúa como ligando compartimental, ya que presenta claramente dos sitios de coordinación, uno interno de coordinación N_2O_2 y otro externo de coordinación O_4 .

En estos compuestos los ángulos Cu-O-Ln varían entre $101,71$ y $108,28^\circ$. En compuestos isoestructurales, a medida que disminuye el tamaño del ión Ln(III), aumenta, como es de esperar, el ángulo Cu-O-Ln. Así, en los compuestos 42-45, dicho ángulo varía entre $106,63^\circ$ y $108,19^\circ$. El puente acetato obliga al complejo a plegarse de manera que forma un ángulo bisagra β (β es el ángulo diedro entre los planos O1-Cu-O3 y O1-Ln-O3) de $19,02^\circ$ y $15,19^\circ$ para los complejos **46**, y **47**, respectivamente, en los demás casos ese ángulo bisagra es mucho menor y ronda los 9° en la mayoría de los casos.

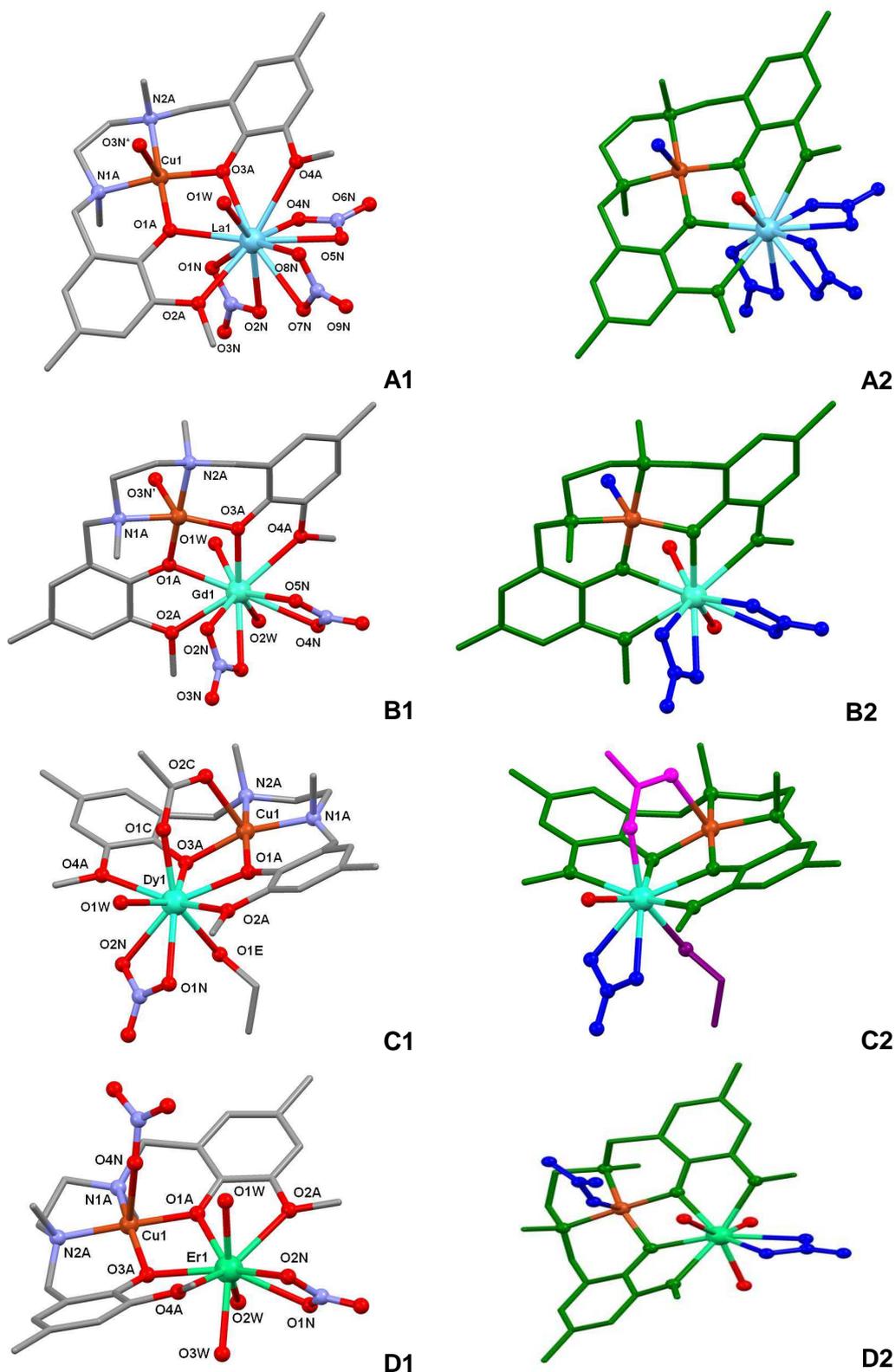


Figura 4.2.- Diferentes vistas de compuestos de los grupos i, ii, iii y iv. A la izquierda: A1 compuesto **41**, B1 compuesto **44**, C1 compuesto **47** y D1 compuesto **49**. Código de colores: C gris, O rojo, N azul claro, Cu naranja y Ln verde azulado. A la derecha los mismos compuestos con colores diferentes para cada tipo de ligando: H_2L verde, H_2O rojo, nitrato azul oscuro, acetato rosa y etanol violeta.

4.4.- COMPORTAMIENTO MAGNÉTICO DE LOS COMPLEJOS 44 y 47

Las medidas de las propiedades magnéticas de los complejos **44** y **47** se recogen en la Figuras 4.3 y 4.6 en la forma $\chi_M T$ vs T (donde χ_M es la susceptibilidad magnética molar del compuesto) y M vs H (donde M es la magnetización).

4.4.1.- Propiedades magnéticas del compuesto 44

El valor de $\chi_M T$ a temperatura ambiente para el complejo **44** es $8,80 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ que es cercano al esperado para un ión Cu(II) ($S = 1/2$) y un ión Gd(III) ($S = 7/2$) con $g = 2,0$ magnéticamente aislados ($8,25 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$). Al bajar la temperatura, $\chi_M T$ aumenta continuamente hasta 5 K, temperatura a partir de la cual $\chi_M T$ crece más rápidamente hasta alcanzar un valor de $12,12 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ a 2 K. Este comportamiento se debe a una interacción ferromagnética entre los iones Cu(II) y Gd(III) dando lugar a un estado fundamental con un espín $S = 4$. Sin embargo, el hecho de que a 2 K el valor de $\chi_M T$ sea significativamente mayor que el esperado para dicho estado fundamental de $10,0 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ (con $g = 2$) induce a pensar que existan interacciones intermoleculares ferromagnéticas entre las unidades dinucleares, probablemente a través del ión nitrato puente, que son las responsables del aumento brusco en $\chi_M T$ por debajo de 5 K.

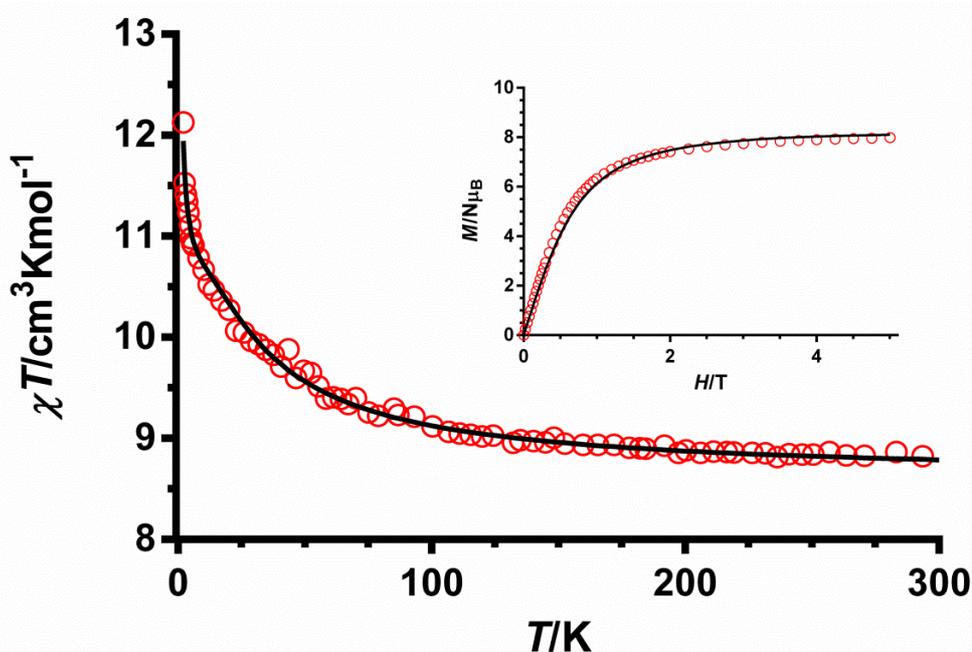


Figura 4.3.- Dependencia de $\chi_M T$ con la temperatura para el complejo **44**. Las líneas continuas negras corresponden al mejor ajuste de los datos experimentales con el Hamiltoniano que aparece en la Ecuación 4.1. Dependencia con el campo de la magnetización (interior).

La dependencia de la magnetización con el campo magnético aplicado se muestra en el interior de la Figura 4.3. Como se puede observar, a campos bajos la magnetización aumenta rápidamente hasta llegar casi a saturación para campos mayores de 4 T. El valor de $7,96 N\mu_B$ al máximo campo aplicado de 5 T está de acuerdo con el valor esperado para saturación $M_{\text{sat}} = 8 N\mu_B$ correspondiente a un estado fundamental $S = 4$ con $g = 2$.

Las propiedades magnéticas de este compuesto se han analizado con el siguiente Hamiltoniano:

$$H = -J(\mathbf{S}_{\text{Cu}} \cdot \mathbf{S}_{\text{Gd}}) + \mu_B \sum_i (g_i \cdot \mathbf{S}_i) - zJ' \langle S_z \rangle S_z$$

Ecuación 4.1

En el Hamiltoniano de la Ecuación 4.1 se ha introducido un término $-zJ' \langle S_z \rangle S_z$ para tener en cuenta las interacciones magnéticas entre los iones Cu(II) y Gd(III) de las unidades Cu(II)Gd(III) dinucleares vecinas a través de los aniones puente nitrato, mediante la aproximación del campo molecular. Del mejor ajuste simultáneo de los datos de la magnetización y susceptibilidad se obtuvieron los siguientes parámetros: $J = + 8,6 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,04$ y $zJ' = + 0,007 \text{ cm}^{-1}$.

Hay que señalar que la mayoría de los compuestos dinucleares Cu(II)Gd(III) y los polinucleares que contienen dicha unidad presentan una interacción ferromagnética débil entre dichos iones.²⁻²² En un estudio teórico reciente²³ se ha demostrado que los orbitales 5d juegan un papel determinante en el mecanismo de la interacción Cu(II)Gd(III). Los orbitales 5d vacíos del Gd(III) ganan densidad electrónica no solo por transferencia de carga desde el orbital dx^2-y^2 del ión Cu(II), sino también desde los orbitales 4f (los orbitales 5d son bastante difusos y, aunque los orbitales 4f son muy internos, sus densidades de carga radial solapan con la de los orbitales 5d del Gd(III)) y desde el par de electrones enlazante Gd-ligando que involucra a los orbitales 5d del Gd(III).²⁴

Así la interacción entre el orbital 3d del Cu(II) y los orbitales 5d del Gd(III) contribuye a la parte ferromagnética de la interacción, mientras que la interacción entre el orbital 3d del Cu(II) y los orbitales 4f del Gd(III) tiene dos contribuciones antiferromagnéticas y cinco ferromagnéticas. Por tanto la interacción global es ferromagnética.

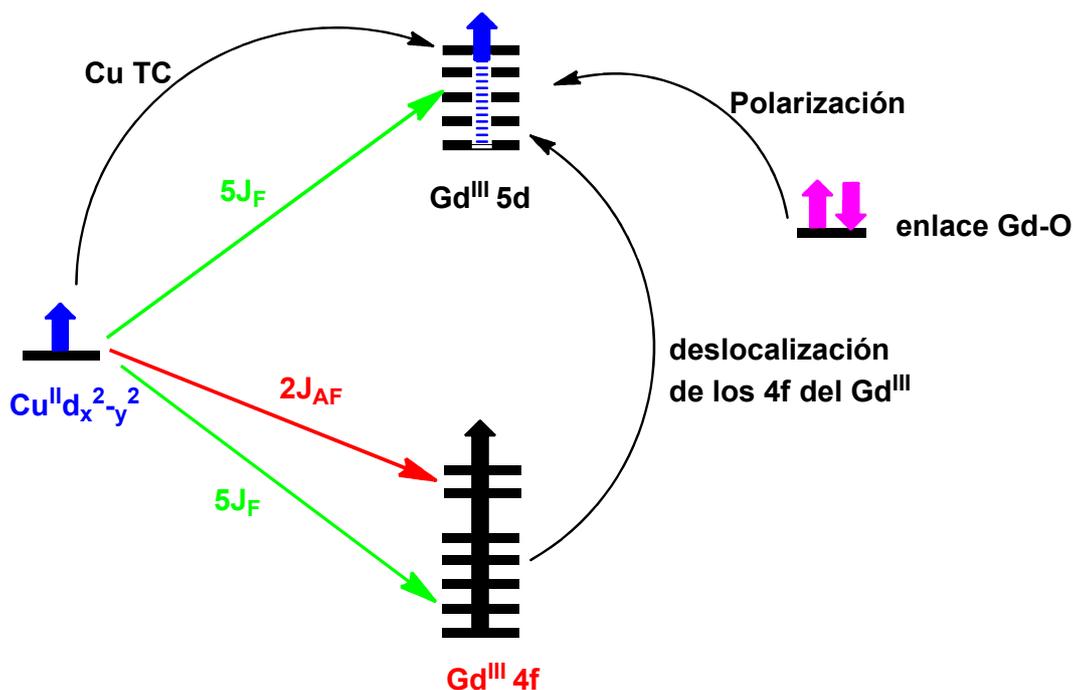


Figura 4.4- Mecanismo para el acoplamiento magnético en un complejo dinuclear Cu(II)Gd(III) obtenido por cálculos DFT.

Teniendo en cuenta los datos teóricos de J obtenidos a partir de un modelo dinuclear Cu(II)Gd(III) con un doble puente fenoxo, como el compuesto **44**, en el que se ha variado el ángulo diedro O-Cu-O-Gd (α), se ha obtenido la siguiente correlación magneto-estructural entre el valor de la constante de acoplamiento y dicho ángulo α (Figura 4.5):²³

$$-J = A + B \cdot e^{(\alpha/t)} \quad \text{donde } A = -9,599, B = 2,651 \text{ y } t = 31,20455.$$

Hay que indicar que los datos experimentales, aunque se desvían de esta correlación magneto-estructural teórica, lo hacen mucho menos que en las correlaciones magneto-estructurales que relacionan J con la distancia Cu-O o el ángulo en el puente Cu-O-Cu (θ). No obstante, todos estos factores están correlacionados, pues a medida que el fragmento puente es más plano, o sea con menor valor de α , la distancia Cu-O y el ángulo θ aumentan de forma simultánea. El valor medio del ángulo de torsión α en el compuesto **44** es de $4,0^\circ$. Al sustituir este valor en la ecuación se obtiene un valor de $J = + 6,6 \text{ cm}^{-1}$, que se encuentra muy cercano al extraído a partir de los datos experimentales. Hay que señalar que la diferencia entre el valor experimental y el calculado mediante la correlación magneto-

estructural no es de extrañar, ya que los datos experimentales utilizados, como se indicó anteriormente, también se desvían de la correlación teórica.

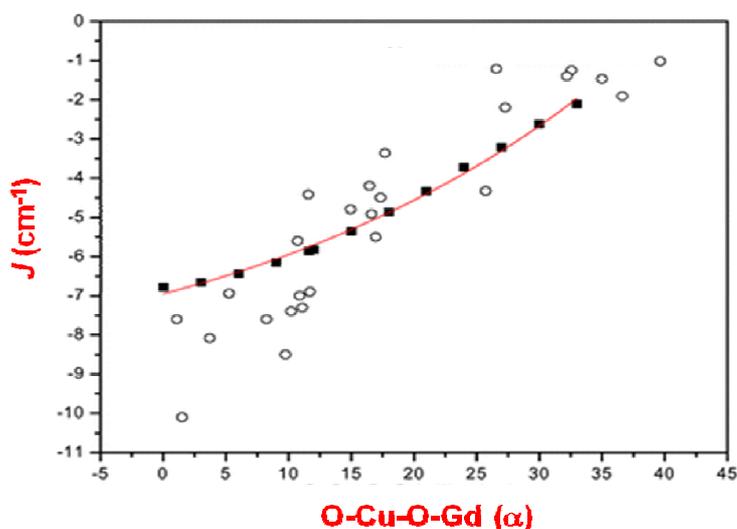


Figura 4.5.- Los cuadrados negros corresponden a los valores calculados por medio de métodos DFT, mientras los círculos vacíos corresponden a los valores experimentales.

Finalmente, el valor para la interacción Cu(II)-Gd(III) a través del puente nitrato no es de extrañar que sea tan débil, pues las distancias Gd-O y Cu-O son muy largas, de aproximadamente 2.6 Å y, además, el átomo de oxígeno del grupo nitrato puente se coordina al ión Cu(II) en posición apical (el poliedro de coordinación del ión Cu(II) es cercano a piramidal de base cuadrada, ya que $\tau = 0,19$) donde la densidad electrónica del electrón desapareado del Cu es muy pequeña (el orbital magnético del Cu(II), el que tiene el electrón desapareado, es el dx^2-y^2 , y se encuentra dirigido hacia los átomos de nitrógeno y los átomos de oxígeno de los grupos fenoxo puente en el plano ecuatorial). Por tanto, la densidad de solapamiento en el puente nitrato será muy pequeña y por ende la interacción ferromagnética.

4.4.2.- Propiedades magnéticas del compuesto 47

El valor a temperatura ambiente del producto $\chi_M T$ (Figura 4.6) para este compuesto ($14,52 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$), está muy próximo al esperado de $14,54 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ para un ión Dy(III) ($4f^9$, $J = 15/2$, $S = 5/2$, $L = 5$, $g = 4/3$, ${}^6H_{15/2}$) en la aproximación del ión libre y un ion Cu(II) ($S = 1/2$ con $g = 2$). Al bajar la temperatura, el producto $\chi_M T$ primero disminuye hasta alcanzar un mínimo a 20 K ($13,0 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$), lo cual es debido a la

despoblación de los niveles M_J del ión Dy(III), que surgen por el desdoblamiento del término de acoplamiento espín-órbita $J = 15/2$ en ocho dobletes de Kramers por efecto del campo de los ligandos. Por debajo de 20 K, el producto $\chi_M T$ aumenta hasta alcanzar un máximo a 4,5 K ($13,42 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$) y finalmente disminuye bruscamente hasta un valor de $13,18 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ a 2 K. El aumento de $\chi_M T$ por debajo de 20 K se debe a la interacción ferromagnética entre los iones Cu(II) y Dy(III) y el descenso rápido a muy baja temperatura se debe a interacciones intermoleculares y/o desdoblamiento a campo cero del estado fundamental y/o saturación magnética.

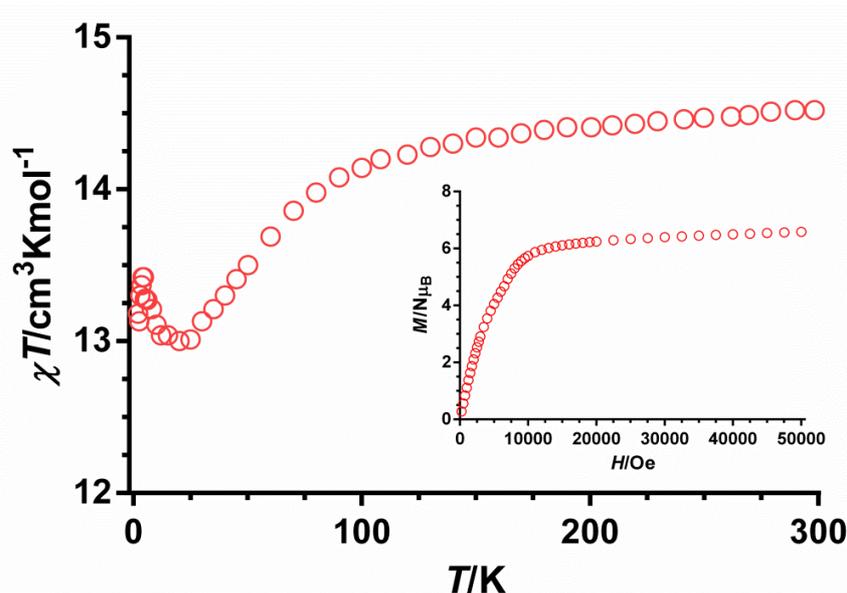


Figura 4.6.- Dependencia de $\chi_M T$ con la temperatura para el complejo **47**.
Dependencia de la magnetización con el campo (interior).

El número de complejos dinucleares Cu(II)-Dy(III) descrito en bibliografía es escaso, fundamentalmente, por la dificultad para analizar cuantitativamente sus propiedades magnéticas. Entre ellos, los que presentan doble grupo fenóxido puente entre los iones Cu(II) y Dy(III), muestran invariablemente una débil interacción ferromagnética.²⁵

La dependencia de la magnetización con el campo (interior Figura 4.6) muestra que esta aumenta rápidamente con el campo hasta 1000 Oe, y después lentamente hasta 5000 Oe sin alcanzar la saturación, lo cual puede ser debido a la presencia de anisotropía y/o a la presencia de niveles de energía accesibles, bien por efecto de la temperatura o del campo magnético. No obstante, el valor de la magnetización a 5000 Oe de $6,58 N\mu_B$ está de acuerdo con el esperado para un ión Cu(II) ($S = 1/2$) y un ión

Dy(III) ($J = 15/2$) acoplados ferromagnéticamente, de aproximadamente $6 N\mu_B$ ($M_{\text{sat}} \approx 5 N\mu_B(\text{Dy}) + 1 N\mu_B(\text{Cu})$).

Finalmente, las medidas *ac* sobre este compuesto no muestran señal fuera de fase por encima de 2 K, por lo que no presenta comportamiento de imán monomolecular.

4.5.- CONCLUSIONES CAPÍTULO 4

1. Se han sintetizado 9 compuestos dinucleares heterometálicos mediante diferentes métodos. La combinación de nitrato de cobre, nitrato de lantánido y ligando en proporción 1:1:1 y utilizando etanol absoluto como disolvente conduce a compuestos que responden a la fórmula $[\text{Cu}(\mu\text{-L})\text{Ln}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para los iones $\text{Ln} = \text{Nd}$ (**42**), Eu (**43**), Gd (**44**) y Dy (**45**), mientras que para el lantano el compuesto tiene la fórmula $[\text{Cu}(\mu\text{-L})\text{La}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (**41**). En las mismas condiciones de reacción, pero utilizando acetato de lantánido en vez de nitrato se obtienen compuestos que presentan una fórmula general $[\text{Cu}(\mu\text{-L})(\mu\text{-OAc})\text{Ln}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)]\text{NO}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{Ln} = \text{Gd}$ (**46**), Dy (**47**). Por último, si junto al correspondiente nitrato de lantánido, y en proporción 1:1, se utiliza el compuesto precursor CuL como fuente de cobre y ligando, y metanol como disolvente, se obtienen compuestos que muestran la fórmula $[\text{Cu}(\text{NO}_3)(\mu\text{-L})\text{Ln}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot (\text{NO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ln} = \text{Ho}$ (**48**), Er (**49**).

2.- En función de las estructuras observadas estos 9 compuestos se pueden dividir en 4 grupos: (i) cadena neutra de unidades dinucleares cobre-lantano (**41**), (ii) cadenas catiónicas de unidades dinucleares Cu-Ln (**42-45**) (iii) compuestos catiónicos dinucleares Cu-Ln con puente acetato adicional (**46-47**) y (iv) compuestos dinucleares catiónicos Cu-Ln sin puente adicional (**48-49**). En el interior de la unidad dinuclear Cu-Ln los dos iones metálicos están conectados a través de los grupos fenoxo del ligando que actúan como puentes. Los átomos de Cu muestran una geometría de pirámide de base cuadrada, cuya base está formada por 4 átomos del ligando (N_2O_2) y la quinta posición está ocupada por un átomo de oxígeno de un coligando aniónico. El ión lantánido muestra una coordinación 11 en el compuesto **41**, coordinación 10 en los compuestos **42 a 46** y coordinación 9 en los compuestos **47 a 49**. En los compuestos **41 a 45**, las unidades dinucleares forman cadenas al polimerizarse a través de un grupo nitrato que hace de puente entre las unidades al estar coordinado a un lantánido de una unidad dímera y al cobre de otra unidad. En el compuesto **41** el lantano tiene

coordinados tres nitratos bidentados y forma cadenas neutras, mientras que en los compuestos **42-45**, al disminuir el tamaño del ión lantánido, solo hay dos nitratos coordinados al mismo, por lo que las cadenas son catiónicas. Los compuestos **46** y **47**, dinucleares catiónicos, tienen un puente acetato adicional entre los dos iones metálicos que da lugar a un mayor plegamiento del fragmento puente entre los centros metálicos Cu-O-O-Ln.

3.- El compuesto **44** presenta una interacción ferromagnética entre los iones Cu(II) y Gd(III) a través de los grupos fenoxo puente y e interacciones intermoleculares ferromagnéticas a través del ión nitrato puente. Los datos magneto-estructurales para este compuesto concuerdan muy bien con una correlación magneto-estructural teórica obtenida previamente para un compuesto modelo CuGd con grupos puente difenoxo.

4.- El compuesto **47** también presenta interacciones ferromagnéticas entre los iones Cu(II) y Dy(III). A pesar de la fuerte anisotropía del ion Dy(III) este compuesto no presenta comportamiento SMM, lo cual puede ser debido a las mismas razones esgrimidas en el capítulo anterior para el compuesto trinuclear **36** de dicho capítulo.

4.6.- BIBLIOGRAFIA

-
- ¹ (a) A. Bencini, C. Benelli, A. Caneschi, R.L. Carlin, A. Dei, D. Gatteschi. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 8128; (b) S. Osa, T. Kido, N. Matsumoto, N. Re, A. Pochaba, J. Mrozinski. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 420; (c) J. Legendziewicz, M. Borzechowska, G. Oczko, J. Mroziński. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **1998**, 54 (13), 2197; (d) Y. Kemin; L. Ning; H. Qiaohong; S. Lianfang; Y. Hanzhen. *Science in China, Series B: Chemistry*, **1999**, 42(1), 53; (e) J. Arpita; M. Samit; C. Luca; N. Malabika; W. Thomas; D. Supriya; D. Schollmeyer, E. Rentschler, K. Rajesh; M. Sasankasekhar. *Inorg. Chem.*, **2010**, 49(19), 9012; (f) C. Fang; L. Weimin; Z. Yue; W. Bin; Z. Xiaoming. *Journal of Coordination Chemistry* **2010**, 63(20), 3599; (g) S. Longjam J. Singh, R. Hemakumar. *Int. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 281270; (h) L. Fei, Z. Qian, H. Guangfeng, C. Qifan, C. Peng; L. Guangming. *J. Inorg. and Organomet. Pol. and Mat.*, **2013**, 23(5), 1097; (i) Q. Yang, G. Xie, Q. Wei, S. Chen, S. Gao. *J. Solid Stat. Chem.*, **2014**, 215, 26; (j) E. Moreno Pineda, C. Heesing, F. Tuna, Y-Z. Zheng, E.J.L. McInnes, J. Schnack, R.E.P. Winpenny. *Inorg. Chem.*, **2015**, 54(13), 6331.

-
- ² F. Avecilla, C. Platas-Iglesias, R. Rodriguez-Cortinas, G. Guillemot, J.-C.G. Bunzli, C.D. Brondino, C.F.G.C. Geraldès, A. de Blas, T. Rodriguez-Blas. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 4658.
- ³ J.-P. Costes, F. Dahan, G. Novitchi, V. Arion, S. Shova, J. Lipkowski. *Eur. J. Inorg.*, **2004**, 1530.
- ⁴ G. Novitchi, S. Shova, A. Caneschi, J.-P. Costes, M. Gdaniec, N. Stanica. *Dalton Trans.*, **2004**, 1194.
- ⁵ G. Novitchi, J.-P. Costes, B. Donnadieu. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 1808.
- ⁶ J.-P. Costes, F. Dahan. *C.R. Acad. Sci., Ser II: chim.*, **2001**, 97.
- ⁷ A. Elmali, Y. Elerman, Z. Naturforsch. *B: Chem. Sci.*, **2004**, 535.
- ⁸ J.-P. Costes, G. Novitchi, S. Shova, F. Dahan, B. Donnadieu, J.-P. Tuchagues. *Inorg. Chem.*, **2004**, 7792.
- ⁹ S. Kine, T. Matsumoto, T. Taniguchi, T. Nabeshima., *Inorg. Chem.*, **2005**, 3270.
- ¹⁰ M. Sasaki, H. Hoiruchi, M. Kumagai, M. Sakamoto, H. Sakiyama, Y. Nishida, Y. Sodaoka, M. Ohba, H. Okawa. *Chem. Lett.*, **1998**, 911.
- ¹¹ J.-P. Costes, F. Dahan, A. Dupuis, J.-P. Laurent. *New J. Chem.*, **1998**, 1525.
- ¹² J.-P. Costes, F. Dahan, A. Dupuis. *Inorg. Chem.*, **2000**, 165.
- ¹³ T. Hamamatsu, K. Yabe, M. Towatari, N. Matsumoto, N. Re, A. Pochaba, J. Mrozinski. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2007**, 523.
- ¹⁴ S. Mohanta, H.-H. Lin, C.-J. Lee, H.-H. Wei. *Inorg. Chem. Commun.*, **2002**, 585.
- ¹⁵ C. Brewer, G. Brewer, W.R. Scheidt, M. Shang, E.E. Carpenter. *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, 65.
- ¹⁶ J.-P. Costes, F. Dahan, A. Dupuis, J.-P. Laurent. *Inorg. Chem.*, **1997**, 3429.
- ¹⁷ M. Ryazanov, V. Nikiforov, F. Lloret, M. Julve, N. Kuzmina, A. Gleizes. *Inorg. Chem.*, **2002**, 1816.
- ¹⁸ H. Kara, Y. Elerman, K. Prout, Z. Naturforsch. *B: Chem. Sci.*, **2000**, 1131.
- ¹⁹ I. Ramade, O. Kahn, Y. Jeannin, F. Robert. *Inorg. Chem.*, **1997**, 930.
- ²⁰ M.L. Kahn, T.M. Rajendiran, Y. Jeannin, C. Mathoniere, O. Kahn. *C.R. Acad. Sci., Ser. IIc: Chim.*, **2000**, 131.
- ²¹ F. He, M.-L. Tong, X.-M. Chen. *Inorg. Chem.*, **2005**, 8285.

- ²² J.-P. Costes, F. Dahan, A. Dupuis, J.-P. Laurent. *Inorg. Chem.*, 1996, 2400.
- ²³ G. Rajaraman, F. Totti, A. Bencini, A. Caneschi, R. Sessoli, D. Gatteschi. *Dalton Trans.*, **2009**, 3153.
- ²⁴ E. Cremades, S. Gomez-Coca, D. Aravena, S. Alvarez, E. Ruiz. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 10532.
- ²⁵ (a) H.-R. Wen, J. Bao, S.-J. Liu, C.-M. Liu, C.-W. Zhanga, Y-Z. Tang. *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 1119; (b) M. Dolai, M. Ali, J. Titiš, R. Boča. *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 13242 y referencias.

CAPÍTULO 5

COMPUESTOS DE NÍQUEL(II)

CAPÍTULO 5.- COMPUESTOS DE NÍQUEL(II)

5.1.- INTRODUCCIÓN

Una vez estudiadas las propiedades magnéticas de los compuestos con cobre se han realizado estudios con otro metal. En este caso, el ión metálico elegido ha sido el ión Ni(II) debido a que tiene una considerable anisotropía magnética, generada a partir de un acoplamiento de segundo orden espín-orbita y, por lo tanto, es un candidato prometedor para la preparación de SMMs. A pesar de ello hasta la fecha sólo existen unos pocos ejemplos descritos en bibliografía de compuestos de coordinación de Ni(II) que presenten comportamiento de SMM.^{1,2}

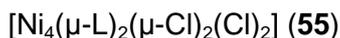
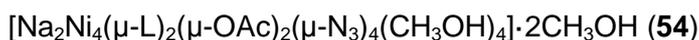
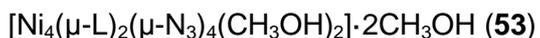
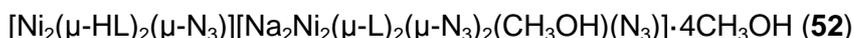
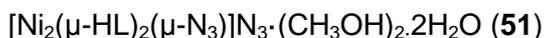
Cabe señalar que, con el ligando utilizado, la combinación de un fragmento de puente-difenoxo Ni(II) con otros ligandos puente puede dar lugar a fragmentos de puentes mixtos poco comunes, capaces de transmitir interacciones ferromagnéticas entre los iones metálicos, favoreciendo, de este modo, la formación de un complejo con un estado fundamental de alto espín.

Por otra parte, y como se ha indicado anteriormente, es muy útil entender cuáles son los principales factores estructurales que rigen las interacciones del intercambio magnético a través de los ligandos puente.³ En este sentido, las correlaciones magneto-estructurales experimentales y teóricas, la mayoría de ellas derivadas de estudios sobre complejos dinucleares, fundamentalmente de cobre(II), son herramientas muy útiles para evaluar, cualitativamente, el acoplamiento magnético en compuestos de coordinación y, en consecuencia, para la obtención de materiales de base molecular con propiedades magnéticas interesantes. Así pues, la elección adecuada del ligando (con posiciones dadoras y modos puente específicos), de los iones metálicos (con espín específico y estereoquímica adecuada) y de los coligandos aniónicos (ya sea con una función auxiliar o puente) desempeña un papel crucial en la determinación de la arquitectura final del complejo polinuclear y, consecuentemente, de su estado fundamental y de sus propiedades magnéticas.⁴

Siguiendo las pautas indicadas, en este capítulo se describen las síntesis, estructuras cristalinas, propiedades magnéticas y cálculos DFT de seis nuevos compuestos polinucleares de Ni(II) obtenidos a partir del ligando N,N'-dimetil-N,N'-bis(2-hidroxi-3-metoxi-5-metilbencil)etilendiamina (H₂L). En estos seis nuevos

compuestos hemos encontrado estructuras poco comunes y puentes mixtos entre los diferentes iones Ni(II) poco frecuentes o incluso desconocidos.

La fórmula abreviada de estos compuestos es la que se indica a continuación:



5.2.- SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS 51-56

Como se ha indicado anteriormente, el ligando utilizado H_2L , hexadentado, puede exhibir modos de coordinación, como por ejemplo los indicados en la Figura 1.2, alguno de los cuales se encuentra en este capítulo.

La reacción del ligando H_2L con $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y NaN_3 en relación molar 1:1:10 utilizando metanol/agua 1:1 dio lugar al complejo catiónico dinuclear **51** con puentes difenoxo-azida donde el ligando actúa de modo monodesprotonado (modo de coordinación *c* de la Figura 1.2).

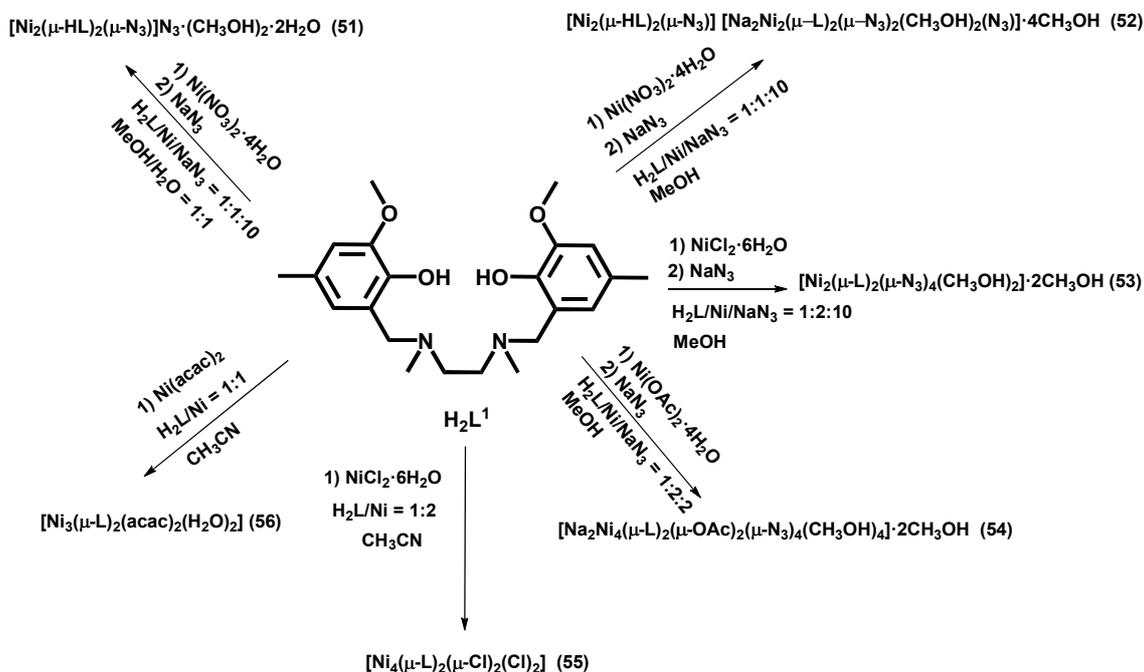
Bajo las mismas condiciones de reacción, pero usando sólo metanol como disolvente, se obtiene el complejo **52**, que tiene la misma base dinuclear catiónica del complejo **51** y, además, un complejo aniónico tetranuclear Na_2Ni_2 y un aziduro como contraión. En este complejo aniónico tetranuclear, el ligando totalmente desprotonado (L^{2-}) exhibe el modo de coordinación *f* de la Figura 1.2. El complejo **53** se obtiene usando $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, con una relación molar Ni/ligando/azida de 2:1:2 y metanol como disolvente. Al cabo de unos días se separan, por filtración, los cristales del compuesto **52** y a partir del filtrado se obtuvieron –al cabo de dos meses– los cristales del compuesto **53**. En este compuesto el ligando está totalmente desprotonado y presenta el modo de coordinación *e* de la Figura 1.2. La reacción de H_2L con $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y, adicionalmente, con NaN_3 en metanol, usando $\text{H}_2\text{L}/\text{Ni}(\text{II})/\text{azida}$ en una relación molar 1:2:2, condujo a la obtención del complejo lineal hexanuclear, **54**, en el que el ligando desprotonado exhibe el modo de coordinación *f* de la Figura 1.2.

En vista de estos resultados, suponemos que en la mezcla de reacción $\text{H}_2\text{L}/\text{Ni}(\text{II})/\text{azida}$ debe haber un número de complejos polinucleares disponibles de $(\text{L})^{2-}$

y $(HL)^-$ que contienen Ni(II) (incluyendo **51-54**), con diferencias sutiles en su esqueleto estructural. La formación de cada especie depende, entre otros factores, del disolvente y de la proporción de $(L)^{2-}/(HL)^-/Ni(II)/N_3^-$. Por ejemplo, un cambio en la polaridad del disolvente podría afectar al estado de desprotonación del ligando y podría disminuir/aumentar la nuclearidad de los complejos Ni(II), debido a sus diferentes solubilidades.

Cuando el ligando se hace reaccionar con $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ en metanol y usando una proporción 2:1 de Ni(II)/ H_2L , se obtiene el complejo **55** que presenta una estructura de tipo dicubano defectuoso, en la que el ligando, totalmente desprotonado, exhibe el modo de coordinación *d* de la Figura 1.2. Por último, la misma reacción que para el complejo **55**, pero utilizando $Ni(acac)_2$ en lugar de $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, dio lugar al complejo trinuclear **56**, que tiene una estructura en zigzag en la que el ligando actúa en el modo de coordinación *e* de la Figura 1.2. Todos estos resultados muestran, claramente, el importante papel de los coligandos aniónicos (X) en la determinación de la estructura final polinuclear de los sistemas $(L)^{2-}/(HL)^-/Ni(II)/X$.

Un resumen de los diferentes complejos polinucleares obtenidos a partir de los sistemas $H_2L/Ni/X$ se muestran en el Esquema 5.1.



Esquema 5.1- Reactividad del ligando H_2L y complejos preparados en este capítulo.

5.2.1.-Síntesis del complejo $[\text{Ni}_2(\mu\text{-HL})_2(\mu\text{-N}_3)]\text{N}_3(\text{CH}_3\text{OH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (51).

A una suspensión de H₂L (0,048 g, 0,125 mmol) en H₂O (5 ml) se añadió una solución de Ni(NO₃)₂·4H₂O (0,036 g, 0,125 mmol) en MeOH (5 ml). La mezcla se agitó durante 5 minutos hasta que se obtuvo una disolución, a continuación se añadió una disolución de NaN₃ (0,0825 g, 1,25 mmol) disuelta en 10 ml de mezcla MeOH/H₂O (1:1). La mezcla resultante se agitó durante 10 minutos. Después de una hora, se formó un sólido verde, que se separó por filtración y el filtrado se dejó reposar a temperatura ambiente. Al cabo de dos días, y por evaporación lenta del disolvente, se formaron, cristales de color verde que se recogieron por filtración, se lavaron con MeOH/H₂O y se secaron a vacío. Fueron caracterizados por DRXM, IR y AE. Rendimiento: 68%.

Análisis Elemental: Calculado para C₄₆H₇₄N₁₀O₁₂Ni₂: C, 51,32; H, 6,93; N, 13,01; Experimental: C, 51,12; H, 7,08; N, 12,94. Datos seleccionados FT-IR (cm⁻¹): (azidas) 2090vs, 2021vs.

5.2.2.-Síntesis del complejo $[\text{Ni}_2(\mu\text{-HL})_2(\mu\text{-N}_3)][\text{Na}_2\text{Ni}_2(\mu\text{-L})_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{CH}_3\text{OH})(\text{N}_3)]\cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$ (52).

La síntesis de este compuesto es similar a la de **51**, pero usando solo metanol (20 ml) como disolvente. Los cristales obtenidos fueron caracterizados por DRXM, IR y AE. Rendimiento: 48%.

Análisis Elemental: Calculado para C₉₄H₁₄₆N₂₀O₂₂ Na₂Ni₄: C, 51,58; H, 6,72; N, 12,80. Experimental: C, 51,47; H, 6,98; N, 13,06. Datos seleccionados FT-IR (cm⁻¹) 2093vs (azida), 2049vs (azida).

5.2.3.-Síntesis del complejo $[\text{Ni}_4(\mu\text{-L})_2(\mu\text{-N}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})_2]\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (53).

A una solución de NiCl₂·6H₂O (0,118 g, 0,5 mmol) y H₂L (0,096 g, 0,25 mmol) en CH₃OH (10 ml) se añadió NaN₃ (0,165 g, 2,5 mmol) en CH₃OH (10 ml). La mezcla se agitó durante 30 minutos y, después, se filtró. El filtrado se dejó reposar a temperatura ambiente. Después de varios días, se obtuvieron cristales del complejo **52**, que se separaron por filtración. Este segundo filtrado se mantuvo inalterado a temperatura ambiente durante dos meses hasta la aparición de cristales verdes de **53**, que fueron caracterizados por DRXM, IR y AE. Rendimiento: 22%.

Análisis Elemental: Calculado para $C_{48}H_{76}N_{16}O_{12}Ni_4$: C, 44,21; H, 5,87; N, 17,81. Experimental: C, 44,06; H, 5,89; N, 17,56. Datos seleccionados FT-IR (cm^{-1}): 2078 vs(azida), 2044vs (azida).

Este compuesto también puede prepararse directamente, usando la misma estequiometría de los reactivos y trietilamina para desprotonar completamente el ligando (H_2L /trietilamina = 1:2).

5.2.4.-Síntesis de $[Na_2Ni_4(\mu-L)_2(\mu-OAc)_2(\mu-N_3)_4(CH_3OH)_4] \cdot 2CH_3OH$ (54).

A una suspensión de H_2L (0,048 g, 0,125 mmol) y NaN_3 (0,016 g, 0,25 mmol) en 10 ml de metanol, se le añadió una disolución de $Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ (0,062 g, 0,25 mmol) en MeOH (20 ml). La mezcla se agitó durante 30 minutos y después se filtró. El filtrado se dejó en reposo a temperatura ambiente durante varios días, después de los cuales se obtuvieron cristales verdes que se lavaron con MeOH/ H_2O y se secaron a vacío. Fueron caracterizados por Rayos X, IR y AE. Rendimiento: 44%.

Análisis Elemental: Calculado para $C_{54}H_{90}N_{16}O_{18}Ni_4Na_2$: C, 42,33; H, 5,92; N, 14,63. Experimental: C, 42,22; H, 5,82; N, 14,83. Datos seleccionados FT-IR (cm^{-1}): 2080vs μ (azida), μ (COO) 1576vs.

5.2.5.-Síntesis del complejo $[Ni_4(\mu-L)_2(\mu-Cl)_2(Cl)_2]$ (55).

Una suspensión que contiene 0,059 g (0,25 mmol) de $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ y 0,048 g (0,123 mmol) del ligando H_2L en 20 ml de CH_3CN se agitó y se calentó hasta ebullición. Después de enfriarse a temperatura ambiente se filtró. La disolución, inicialmente de color azul, se mantuvo a temperatura ambiente hasta el día siguiente. Durante ese tiempo el color de la disolución fue cambiando a color verde y a la vez fueron apareciendo cristales del mismo color. Después de separar los cristales por filtración se lavan con metanol y se caracterizan por DRXM, IR y AE. Rendimiento: 58%.

Análisis Elemental: Calculado para $C_{44}H_{60}N_4O_8Cl_4Ni_4$: C, 45,97; H, 5,26; N, 4,87. Experimental: C, 44,71; H, 5,6; N, 4,68.

5.2.6.-Síntesis del complejo $[Ni_3(\mu-L)_2(acac)_2(H_2O)_2]$ (56).

A una suspensión de H_2L (0,048 g, 0,125 mmol) en acetonitrilo (10 ml) se añadió una suspensión de $Ni(acac)_2$ (0,032 g, 0,125 mmol) en el mismo disolvente (10 ml). La mezcla se agitó durante 20 minutos y después se filtró. El filtrado se dejó en reposo, a

temperatura ambiente, durante varios días, después de los cuales se obtuvieron cristales verdes que fueron caracterizados por DRXM, IR y AE. Rendimiento: 63%.

Análisis Elemental: Calculado para $C_{54}H_{78}N_4O_{14}Ni_3$: C, 54,63; H, 6,92; N, 4,79. Experimental: C, 54,63; H, 6,92; N, 4,79. Datos seleccionados FT-IR (cm^{-1}): μ (acac) 1606vs.

5.3.- DESCRIPCIÓN DE LAS ESTRUCTURAS CRISTALINAS

Afortunadamente se han podido obtener monocristales de calidad adecuada para su estudio por DRXM de todos los compuestos, pues dada la complejidad de sus estructuras, habría sido prácticamente imposible la interpretación de los resultados magnéticos. En la tabla siguiente (Tabla 5.1) se presentan, una selección de longitudes y ángulos de enlace, y en el apéndice (Tabla Ap.6) los parámetros cristalográficos de los complejos de este capítulo **51-56**.

La estructura cristalina del compuesto **51** se muestra en la Figura 5.1 y consta de unidades catiónicas Ni_2 de, aproximadamente, simetría C_2 con dos ligandos puente monodesprotonados $(HL)^-$ y un grupo azida puente $\mu_{1,1}$ (azida puente *end-on*). La carga de las unidades catiónicas dinucleares se equilibra con un anión azida no coordinado. También están presentes en la estructura dos moléculas de metanol y dos moléculas de agua de cristalización.

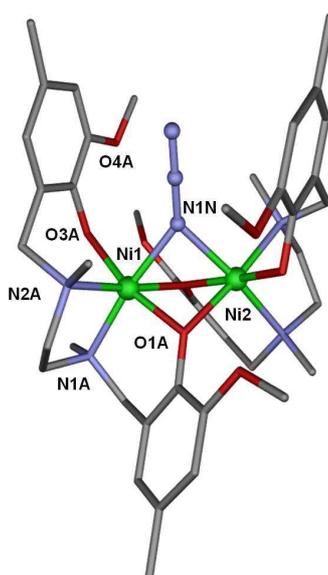


Figura 5.1.- Vista de la estructura molecular de **51**. Átomos Ni, O, N y C de color verde claro, rojo azul claro y gris, respectivamente. El grupo azida contraanión, los átomos de hidrógeno y las moléculas de disolvente se omiten por claridad.

Tabla 5.1- Selección de distancias de enlace (Å) y ángulos (°) para los compuestos 51-56.

Compuesto	51	52	53	54	55	56
Ni1-O1A	2,024(2)	2,0308(18)	1,986(3)	2,071(4)	2,046(11)	2,110(2)
Ni1-O3A	2,138(2)	2,1207(18)	2,000(3)	2,083(4)	2,029(15)	2,015(2)
Ni1-N1A	2,091(3)	2,088(2)	2,107(3)	2,141(5)	2,132(16)	2,118(3)
Ni1-N2A	2,088(3)	2,096(2)	2,122(3)	2,136(5)	2,105(12)	2,150(3)
Ni1-N1N	2,118(3)	2,088(2)	2,221(3)	2,129(5)		
Ni1-N4N			2,196(4)			
Ni1-O1B	2,063(2)			2,098(4)		2,047(2)
Ni1-O2B						2,052(2)
Ni1-O1A'		2,0930(18)				
N1-CI1					2,481(5)	
N1-CI1'					2,501(4)	
Ni2-O1A	2,077(2)		1,956(3)		1,989(12)	2,062(2)
Ni2-O2A			2,195(3)		2,347(10)	2,090(2)
Ni2-O3A				2,022(4)	1,999(11)	
Ni2-O4A				2,214(4)	2,172(17)	
Ni2-O1B	2,017(2)	2,0346(19)				
Ni2-O2B				2,024(4)		
Ni2-O3B	2,118(3)	2,0277(19)				
Ni2-N1B	2,099(3)	2,166(2)				
Ni2-N2B	2,077(3)	2,143(2)				
Ni2-N1N	2,105(3)		2,047(3)	2,077(5)		
Ni2-N4N		2,190(2)	2,103(3)	2,069(5)		
Ni2-N4N'		2,191(2)	2,164(3)	2,072(5)		
Ni2-CI1					2,461(7)	
Ni2-CI2					2,278(6)	
Ni2-O1M			2,044(3)			
Ni2-O1W						2,018(2)
Ni1-Ni2	2,8129(6)		3,202(1)	3,040(1)	3,372(3)	3,5946(6)
Ni1-Ni2'			3,320(1)	5,891(1)	3,352(3)	
Ni1-Ni1'		2,8081(8)	5,7445(1)	8,813(1)	3,531(2)	6,7782(8)
Ni2-Ni2'		3,4011(7)	3,091(1)	3,198(1)	5,723(3)	
Ni1-O1A-Ni2	86,58(9)		108,64(14)		113,4(5)	118,99(10)
Ni1-O1B-Ni2	87,17(10)					
Ni1-N1N-Ni2	83,54(11)		102,08(15)	92,6(2)		
Ni1-N1N-Ni1'		84,52(12)				
Ni1-O1A-Ni1'		85,82(7)				
Ni2-N4N-Ni2'		101,35(10)	92,84(13)	101,1(2)		
Ni1-N4N-Ni2			101,10(14)			
Ni1-N4N-Ni2'			94,52(13)			
Ni1-O3A-Ni2				95,55(16)	112,6(7)	
Ni1-CI1-Ni2					86,06(17)	
Ni1-CI1'-Ni2					85,01(17)	
Ni1-CI1-Ni1'					90,27(16)	

En la formación de este compuesto **51**, para la coordinación a los iones Ni(II), ambos ligandos monodesprotonados utilizan sus dos átomos de nitrógeno y los dos átomos de oxígeno de los grupos fenólicos, uno de estos grupos actúa en forma desprotonada mientras que el otro no se desprotona. Cada uno de los átomos de oxígeno fenólicos no desprotonados, se coordina de modo monodentado a los iones Ni(II) mientras que los desprotonados actúan de puente entre los dos átomos de Ni(II). Por tanto, el ligando presenta un modo de coordinación tetradentado $1\kappa\text{-O}_{3A}, 1\kappa^2\text{-N}, \text{N}', 1\kappa\text{-O}_{1A}:2\kappa\text{-O}_{1A}$ (O_{3A} representa el átomo de oxígeno del grupo fenol), dando lugar a un fragmento puente casi simétrico difenoxo- $\mu_{1,1}$ -azida (modo c, Figura 1.2). El grupo azida-puente $\mu_{1,1}$, con un ángulo Ni-N-Ni agudo de $83,42^\circ$, obliga al fragmento $\text{Ni}(\text{O})_2\text{Ni}$, a plegarse, con un ángulo bisagra β de $52,99^\circ$ (el ángulo bisagra, β , es el ángulo diedro entre los dos planos O-Ni-O en el fragmento puente). Debido al plegamiento de la estructura, la distancia Ni...Ni y los ángulos puente Ni-O-Ni muestran valores relativamente bajos de $2,81 \text{ \AA}$ y aproximadamente $86,7^\circ$, respectivamente. Los valores medios de los desplazamientos fuera de plano de los enlaces O-C que pertenecen a los grupos puente fenoxo procedentes del plano Ni-O-Ni son $29,4^\circ$ y $27,8^\circ$.

El entorno de coordinación NiN_3O_3 muestra una geometría octaédrica distorsionada, donde los tres átomos de nitrógeno (de los grupos amina y el ligando puente azida) ocupan las posiciones *mer* y, en consecuencia, los tres átomos de oxígeno que pertenecen a un grupo fenólico protonado monocoordinado y los grupos puente fenoxo desprotonados también se encuentran en disposición *mer*. En cada ligando, los átomos de oxígeno fenólicos desprotonados y no desprotonados, están en disposición *trans*.

Las distancias de enlace Ni-N y Ni-O se encuentran en los rangos de $2,077 - 2,118$ y $2,024 - 2,138 \text{ \AA}$, respectivamente. La distancia Ni-O encontrada para los grupos fenólicos no desprotonados es, como era de esperar, significativamente mayor que para los grupos fenoxo desprotonados (Tabla 5.1). La variación en los ángulos *trans* entre los átomos dadores alrededor del centro metálico es pequeña (8°), pero la variación en los ángulos *cisoides* abarca una amplia gama de valores, desde $76,60$ a $100,38^\circ$ para el átomo Ni1 y desde $77,31$ a $100,01^\circ$ para el átomo Ni2.

Dentro de la unidad dinuclear de Ni_2 , el grupo fenólico no desprotonado de un ligando y el átomo de oxígeno del grupo metoxi del otro ligando participan en interacciones de tipo enlace de hidrógeno con distancias O...O de $2,836$ y $2,760 \text{ \AA}$, confirmando, de este modo, la naturaleza no desprotonada del grupo fenólico

monocoordinado. Los grupos azida coordinados y no coordinados, así como las moléculas de metanol y de agua forman enlaces de hidrógeno en los que distancias entre átomos dador-aceptor se encuentran en un rango de 2,677 a 2,984 Å. Cabe señalar que no hay interacciones de enlaces intermoleculares de hidrógeno que conecten dos unidades dinucleares de Ni₂.

El compuesto **52** está formado por una unidad tetranuclear aniónica [Ni₂Na₂(μ-L)₂(μ₃-N₃)₂(CH₃OH)(N₃)]⁻ y una unidad catiónica dinuclear [Ni₂(μ-HL)₂(μ-N₃)]⁺. La perspectiva general de la estructura se muestra en la Figura 5.2.

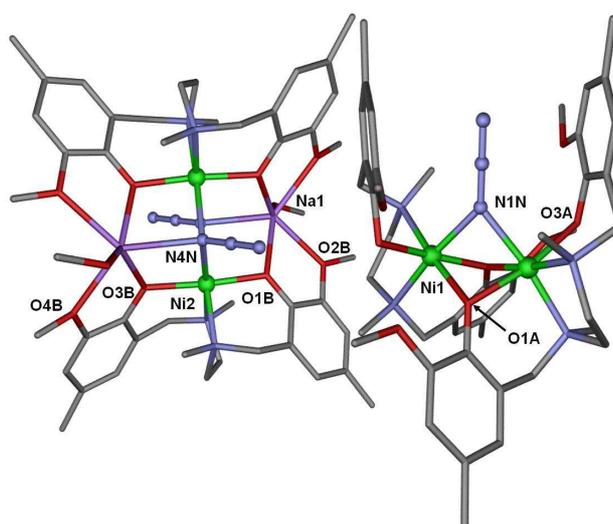


Figura 5.2 Perspectiva de la estructura molecular de **52**. Átomos níquel, sodio, oxígeno, nitrógeno y carbono de color verde claro, violeta, rojo, azul claro y gris, respectivamente. La azida distorsionada y el metanol se representan junto a la posición Na1. Los átomos de H y moléculas de disolvente se omiten por claridad.

La unidad dinuclear es análoga al compuesto **51**, pero con simetría estricta C₂, en la que el eje C₂ pasa a través del ligando azida μ_{1,1}. Los parámetros estructurales están muy cerca de los observados para **51**, con ángulos Ni-N_{azida}-Ni y Ni-O-Ni de 84,52° y 85,82°, respectivamente y una distancia Ni-Ni de 2,8081 Å. Por otra parte, el valor medio de los desplazamientos fuera del plano Ni-O-Ni de los enlaces O-C que pertenecen a los grupos puente fenoxo es de 31,07°.

Dentro de esta unidad dinuclear de Ni₂, el grupo fenólico protonado de un ligando y el átomo de oxígeno del grupo metoxo del otro ligando participan en las interacciones de enlaces de hidrógeno con una distancia de 2,748 Å.

La unidad heterometálica Ni_2Na_2 muestra un núcleo tipo dicubano con una cara compartida, al que le faltan dos vértices (Figura 5.2) (*defective dicubane*), en el cual están presentes dos átomos Ni(II) con configuraciones octaédricas distorsionadas, dos átomos de Na(I) que presentan un poliedro de coordinación seis muy distorsionado, dos ligandos desprotonados (L^{2-}) que adoptan un modo de coordinación hexadentado puente $1\text{K-O}_{2\text{B}}, 1\text{K-O}_{1\text{B}}:2\text{K-O}_{1\text{B}}, 2\text{K}^2\text{-N,N}', 1\text{K-O}_{3\text{B}}: 2\text{K-O}_{3\text{B}}, 1\text{K-O}_{4\text{B}}$ (O_2 y O_4 representan los átomos de oxígeno de los grupos metoxo), dos grupos puente $\mu_{1,1,1}$ -azida y dos moléculas de metanol coordinadas. Los átomos Ni2 y Ni2', que se encuentran cristalográficamente relacionados por un centro de simetría, y los átomos de nitrógeno de los grupos puente $\mu_{1,1,1}$ -azida N4 y N4' ocupan los cuatro vértices de la cara común de la unidad dicubano. Estos átomos de Ni muestran un entorno de coordinación NiN_4O_2 , formado por los dos átomos de nitrógeno del ligando, dos átomos de nitrógeno de los grupos puente azida y dos átomos de oxígeno que pertenecen a los grupos fenoxo-puente de dos ligandos diferentes que conectan los átomos Na(I) y Ni(II), los cuales encuentran en disposiciones *trans* en la esfera de coordinación del octaedro tetragonalmente comprimido del Ni(II) (las distancias en el plano ecuatorial Ni-O de, aproximadamente, 2,03 Å son inferiores en $\approx 0,1$ Å a las distancias Ni-N). Los iones Na(I) presentan un entorno NaO_5N muy distorsionado el cual está formado por los átomos de oxígeno de dos grupos metoxi y de dos grupos fenoxo puente que pertenecen a dos ligandos (L^{2-}) cristalográficamente relacionados por un centro de simetría, por una molécula de metanol y por el al átomo de nitrógeno de uno de los grupos azida puente μ_3 -*end-on* ($\mu_{1,1,1}$) con distancias Na-X (X = N ó O) en el rango de 2,265 – 2,550 Å. La alta distorsión de la disposición NaO_5N podría deberse tanto a la naturaleza no direccional de los enlaces electrostáticos como a la rigidez de la estructura Ni_2L_2 . Cada grupo puente azida $\mu_{1,1,1}$ que conecta los dos iones Ni(II) y un Na(I) produce ángulos Ni-N-Ni de 101,35°, siendo la inclinación del ligando azida de 45° con respecto al plano $\text{Ni}(\text{N})_2\text{Ni}$. Cabe señalar que la cocrystalización de dos complejos diferentes en el mismo compuesto, como ocurre en **52**, es un hecho bastante inusual. Sin embargo, en los últimos años se han publicado algunos ejemplos de cocrystalización en compuestos de Ni(II).⁵

El compuesto **53** exhibe una estructura tipo dicubano defectuosa centrosimétrica con una cara compartida, al que le faltan dos vértices (Figura 5.3). Dentro del cluster, los iones Ni(II) están conectados por dos grupos fenoxo pertenecientes a dos ligandos desprotonados (L^{2-}), dos grupos puente $\mu_{1,1,1}$ - N_3 y dos $\mu_{1,1,1}$ - N_3 . La cara común de la unidad dicubano defectuosa está formada por dos átomos Ni2 y Ni2', que están relacionados cristalográficamente por un centro de simetría y los átomos de nitrógeno

de los grupos puente $\mu_{1,1,1}$ -azida (N4N y N4N'). El ligando, totalmente desprotonado, utiliza, en su coordinación con los iones de Ni(II), los dos átomos de nitrógeno del grupo amina, los dos átomos de oxígeno fenoxo, que actúan de puente entre los átomos Ni1 y Ni2 y ocupan los vértices del esqueleto dicubano, y uno de los átomos de oxígeno tipo metoxo, exhibiendo así un modo de coordinación puente pentadentado $1\kappa\text{-O}_{2A}$, $1\kappa^2\text{-N,N'}$, $1\kappa\text{-O}_{1A}$; $2\kappa\text{-O}_{1A}$, $2\kappa\text{-O}_{4A}$ (modo e en el Esquema 1.2). Además del puente fenoxo, los centros metálicos (Ni1 y Ni2) también están conectados por un grupo $\mu_{1,1,1}$ -azida, mientras que los átomos de Ni1 y Ni2' están conectados análogamente por un grupo $\mu_{1,1}$ -azida. Los ángulos puente Ni1-O1-Ni2, Ni1-N1N-Ni2, Ni1-N4N-Ni2, Ni1-N4N-Ni2' y Ni2-N4N-Ni2' son, respectivamente, de 108,64°, 102,08°, 101,10°, 94,52° y 92,84°.

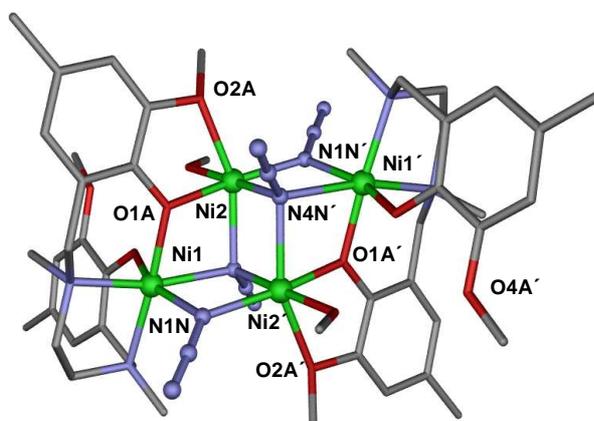


Figura 5.3- Vista en perspectiva de la estructura molecular de **53**. Átomos de níquel, oxígeno, nitrógeno y carbono son de color verde claro, rojo, azul claro y gris respectivamente. Los átomos de hidrógeno y moléculas de disolvente se omiten en aras de la claridad.

Las esferas de coordinación alrededor de ambos tipos de átomos de Ni se completan de la siguiente manera. El átomo de Ni1 muestra un entorno de coordinación NiN_4O_2 formado por los dos átomos de nitrógeno del ligando (N1A y N2A), los dos átomos de oxígeno (O1A y O3A) pertenecientes a grupos fenoxo del mismo ligando (L^{2-}), uno monocoordinado y el otro puente, y los átomos de nitrógeno de los grupos puente $\mu_{1,1}\text{-N}_3$ y $\mu_{1,1,1}\text{-N}_3$ N1N y N4N. El átomo de Ni2 muestra un entorno de coordinación NiN_3O_3 formado por los átomos de nitrógeno de los grupos puente $\mu_{1,1}\text{-N}_3$ y $\mu_{1,1,1}\text{-N}_3$ N1N', N4N, y N4N' y los átomos de oxígeno O2A, O1A y O1M que pertenecen, respectivamente, al grupo metoxo coordinado, al grupo puente fenoxo y a la molécula de metanol coordinada. Las distancias de enlace Ni-O están en el rango de 1,956 -2,195 Å, mientras que las distancias Ni-N están en el intervalo 2,047 –

2,164 Å (ver Tabla 5.2). El valor medio del desplazamiento fuera de plano Ni1(O1A)Ni2 de los enlaces O-C de los grupos fenoxo puente es 18,47°, mientras que el desplazamiento de los grupos puente $\mu_{1,1}\text{-N}_3$ y $\mu_{1,1,1}\text{-N}_3$ con respecto a los planos medios Ni1(N1N)Ni2' y Ni1(N4N)Ni2' es 13,44° y 46,62°, respectivamente, y los de $\mu_{1,1,1}\text{-N}_3$ respecto a los planos Ni2(N4N)Ni2' y Ni1(N4N)Ni2 son 48,78° y 49,8°. Los fragmentos puente Ni1(O1A)(N4N) Ni2 y Ni1(N4N)(N1N)Ni2' no son planos, sino ligeramente plegados, con ángulos diedros de 21,17° y 10,03°, respectivamente. En cada clúster las distancias Ni2...Ni2', Ni1...Ni2 y Ni1...Ni2' son, respectivamente, de 3,09, 3,202 y 3,320 Å. La distancia inter-clúster más corta Ni...Ni es de 8,368 Å. Hay que destacar que existe una interacción de enlaces de hidrógeno intramolecular moderada que implica a la molécula de metanol coordinada y al átomo de oxígeno fenólico monocoordinado con una distancia O...O de 2,568 Å.

El compuesto **54** muestra una estructura hexanuclear lineal centrosimétrica (Na₂Ni₄), en la que los átomos de Na están situados en los extremos de la molécula (Figura 54). Esta estructura hexanuclear, única, está compuesta de dos unidades trinucleares NaNi₂ conectadas por un doble grupo $\mu_{1,1}\text{-N}_3$. Dentro de cada unidad trinuclear, los átomos Ni(II) están unidos por un triple puente fenoxo/ $\mu_{1,1}\text{-N}_3$ /syn-syn acetato. El ligando, totalmente desprotonado, actúa en forma de puente hexadentado mostrando una coordinación 1k-O_{2A}, 1k-O_{1A}: 2k-O_{1A}, 2l-N, N', 2k-O_{3A}: 3k_{3A}, 3k-O_{4A} (modo *f* del Esquema 1.2).

Ambos átomos Ni(II), cristalográficamente independientes, exhiben una esfera de coordinación NiN₃O₃. En el caso del átomo de Ni1 está formada por los dos átomos de nitrógeno del ligando, los átomos de oxígeno O1A y O3A pertenecientes a los dos grupos fenoxo-puente, el átomo de oxígeno O1B del grupo acetato syn-syn y el átomo de nitrógeno N1N del puente $\mu_{1,1}$ -azida. Los átomos de N y, en consecuencia, los átomos de O, se encuentran en disposición *mer*. Por su parte el átomo de Ni2 está rodeado por el átomo de oxígeno de un grupo fenoxo O3A, por el átomo de oxígeno metoxo (O4A) y por el átomo de oxígeno O2B perteneciente al grupo carboxilato, los cuales se encuentran en disposición *fac*, mientras que los átomos de nitrógeno N1N, N4N y N4N' pertenecientes a los tres puentes- $\mu_{1,1}$ azida ocupan las restantes posiciones, lógicamente también en disposición *fac*. En este compuesto el fragmento puente Ni2(N4N)(N4N')Ni2' es plano, pero el fragmento puente Ni1(O3A)(N1N)Ni2 se pliega con un ángulo diedro entre los planos formados por los átomos N1N(Ni2)O3A y O3A(Ni1)N1N, de 28,59°. Los ángulos en el puente Ni1(O3A)Ni2 y Ni2(N1N)Ni1 son de 95,55° y 92,6°, respectivamente, mientras que la distancia Ni1...Ni2 es de 3,04 Å. El

valor medio de los desplazamientos fuera de plano de los enlaces O-C que pertenecen a los grupos fenoxo puente con respecto al plano Ni1(O3A)Ni2 es $61,29^\circ$, mientras que la desviación del grupo puente *end-on* con respecto al plano Ni1(N1N)Ni2 es de $42,91^\circ$. El ángulo puente Ni2(N4N)Ni2 y la distancia Ni2...Ni2' son, respectivamente, $101,1^\circ$ y $3,198 \text{ \AA}$.

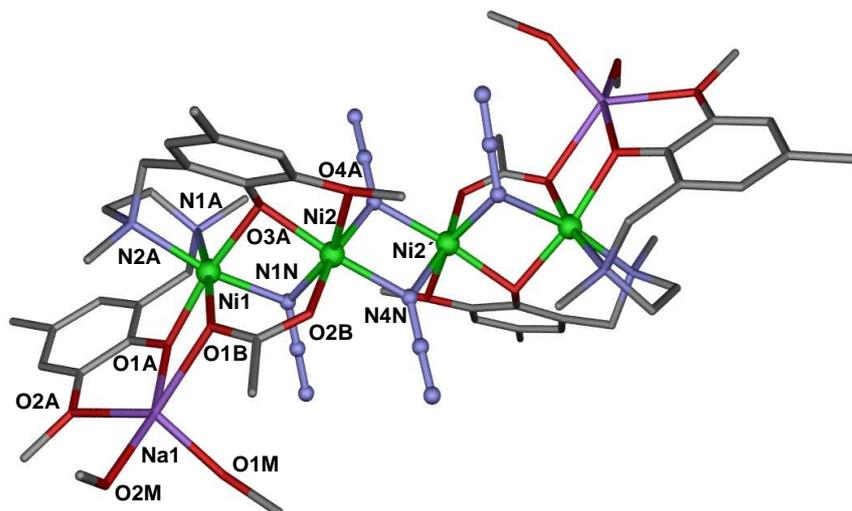


Figura 5.4- Vista en perspectiva de la estructura molecular de **54**. Átomos de níquel, sodio, oxígeno, nitrógeno y carbono son de color verde claro, violeta, rojo, azul claro y gris, respectivamente. Los átomos de hidrógeno y moléculas de disolvente se omiten en aras de la claridad.

En lo que respecta al átomo de Na(I) podemos indicar que muestra un entorno de coordinación NaO_5 con una geometría de pirámide de base cuadrada distorsionada. En esta geometría el plano basal está formado por los átomos de oxígeno del ligando que pertenecen al grupo puente fenoxo (O1A) y al grupo metoxo (O2A), por el átomo de oxígeno de la molécula de metanol (O2M) y por el átomo de oxígeno del grupo puente de acetato (O1B). La posición axial está ocupada por el átomo de oxígeno de la otra molécula de metanol (O1M). La distancia media en el plano basal es $2,325 \text{ \AA}$, mientras que la distancia apical es $2,172 \text{ \AA}$. Indicar que la desviación del átomo de sodio del plano basal es $0,511 \text{ \AA}$ y que la distancia intermolecular más corta Ni...Ni es $9,963 \text{ \AA}$.

La estructura del complejo **55** se representa en la Figura 5.5, mientras que las distancias y los ángulos de enlace seleccionados se enumeran en la Tabla 5.1. Como ya se observó en el compuesto **53**, la estructura del compuesto **55** se compone de moléculas neutras, centrosimétricas y con estructura tipo dicubano defectuoso en la

que se comparte una cara. Se pueden observar dos tipos de átomos de Ni, octaédricamente coordinados: Ni1 y Ni2. Los átomos Ni1 y Ni1', cristalográficamente relacionados por un centro de simetría, ocupan dos vértices de la cara común de la unidad dicubano y están conectados por dos ligandos cloruro puente (μ_3 -cloro) con ángulos puente Ni1(Cl1)Ni1' de $90,27^\circ$ y una distancia Ni1...Ni1' de $3,531 \text{ \AA}$. Los átomos de níquel Ni2 y Ni2', que ocupan la parte exterior de la molécula Ni₄, están conectados con los iones centrales Ni1 y Ni1' a través de dos puentes dobles no equivalentes μ -fenoxo/ μ_3 -Cl, con ángulos puente Ni2(Cl)Ni1 y Ni2(O)Ni1 de $86,06^\circ$ y $113,4^\circ$ para un fragmento puente y $85,01^\circ$ y $112,6^\circ$ para el otro. Las distancias Ni1...Ni2 para estos fragmentos puente, casi planos, son $3,372 \text{ \AA}$ y $3,352 \text{ \AA}$, respectivamente. El ligando totalmente desprotonado exhibe un modo de coordinación hexadentado puente simétrico $2k-O_{4A}, 2k-O_{1A}, 1k-O_{1A}, 2k^2-N, N', 2k-O_{3A}, 3k-O_{3A}, 1k-O_{4A}$ (modo *d* en el Esquema 1.2). Además de la presencia de grupos μ_3 -azida, que conectan los iones del fragmento puente central de Ni, la diferencia más significativa entre **53** y **55** es la existencia de puentes dobles μ -X/ μ -fenoxo y μ_3 -X/ μ -fenoxo que conectan los iones Ni, centrales y exteriores, (X = azida), en lugar de los dos μ_3 -X/ μ -fenoxo (X = cloruro). Los átomos centrales de Ni1 muestran un entorno de coordinación octaédrico distorsionado NiN₂O₂Cl₂, que está formado por cuatro átomos de un ligando (L²⁻), dos átomos de nitrógeno en posición *cis* y dos átomos de oxígeno pertenecientes a los grupos fenoxo puentes en posición *trans*, y también por dos ligandos monoatómicos μ_3 -Cl en posición *cis*. Los átomos exteriores Ni2 muestran una esfera de coordinación NiO₄Cl₂ que se forma con cuatro átomos de oxígeno, dos de ellos pertenecientes a grupos fenoxo puente (de dos ligandos) y los otros dos pertenecientes a grupos monocoordinados metoxi, también de dos ligandos diferentes, adoptando ambas parejas de átomos una disposición *cis*. Las dos posiciones restantes están ocupadas por un ligando μ_3 -Cl y un ligando monocoordinado Cl. Las distancias de enlace Ni-O, Ni-N y Ni-Cl se encuentran en los rangos $1,989 - 2,347 \text{ \AA}$, $2,105 - 2,132 \text{ \AA}$ y $2,278 - 2,501 \text{ \AA}$, respectivamente. Los valores medios de los desplazamientos fuera de plano de los enlaces O-C que pertenecen a los grupos fenoxo puente con respecto al plano Ni1(O)Ni2 son $29,66^\circ$ y $33,1^\circ$. Las agrupaciones tetranucleares del compuesto **55** están bien aisladas en la estructura cristalina, de tal manera que la distancia más corta entre los átomos de Ni(II) de dos cluster diferentes (Ni...Ni interclúster) es de $7,622 \text{ \AA}$.

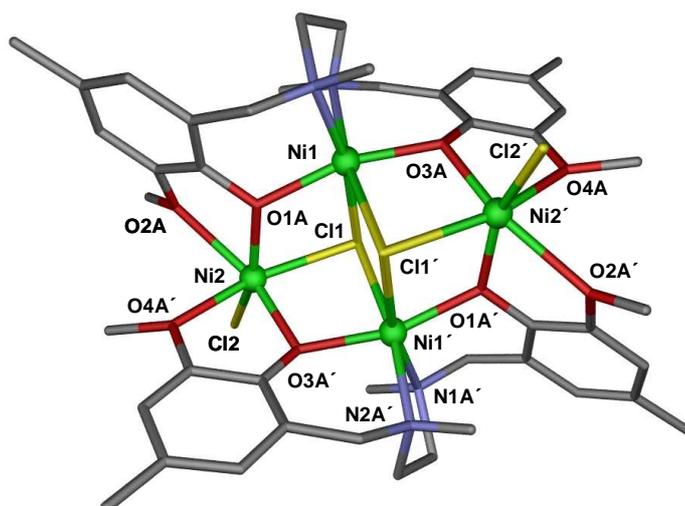


Figura 5.5- Vista en perspectiva de la estructura molecular de (55). Átomos de níquel, cloro, oxígeno, nitrógeno y carbono son de color verde claro, amarillo, rojo, azul claro y gris, respectivamente. Los átomos de hidrógeno se han omitido en aras de la claridad.

El compuesto **56** consta de entidades trinucleares con simetría C_2 , desconocida hasta ahora, en las que el ión Ni(II) central y los iones Ni(II) externos están conectados por grupos fenoxo puente simples (Figura 5.6). El ligando, totalmente desprotonado (L^{2-}), adopta un modo de coordinación pentadentado $2\kappa-O_{2A}: 2\kappa-O_{1A}: 1\kappa-O_{1A}, 2\kappa^2-N, N', 1\kappa-O_{3A}$, con grupos fenoxo monocoordinados de un solo puente y grupos metoxi no coordinados y monocoordinados.

El átomo central de Ni2 exhibe una esfera de coordinación octaédrica distorsionada de tipo NiO_6 , que está formada por dos moléculas de agua coordinadas en disposición *cis*, por dos átomos oxígeno del grupo metoxido y dos átomos de oxígeno del grupo fenoxo-puente (en disposición *trans*) pertenecientes a dos ligandos diferentes (L^{2-}).

El átomo Ni1 presenta un entorno de coordinación NiN_2O_4 , octaédricamente distorsionado, constituido por dos átomos de nitrógeno de los grupos amino, un átomo de oxígeno fenoxo monocoordinado (O3A) y el átomo de oxígeno fenoxo-puente (O1A) del ligando desprotonado (L^{2-}), mientras que las otras dos posiciones restantes están ocupadas por los átomos de oxígeno de un ligando acetilacetonato quelato bidentado.

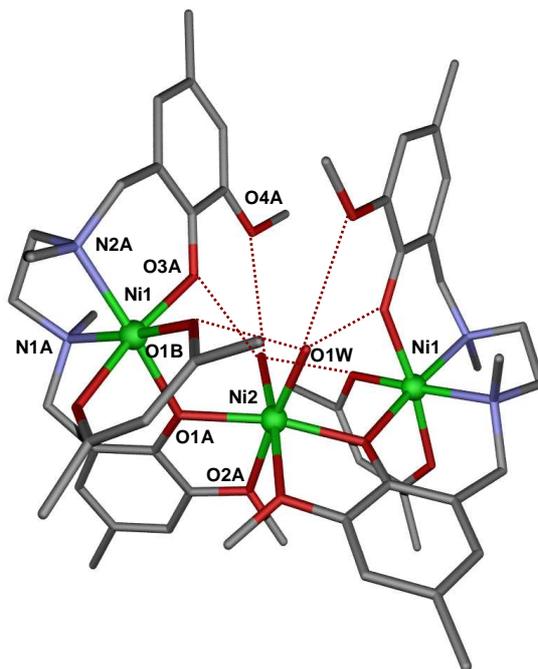


Figura 5.6- Vista en perspectiva de la estructura molecular de **56**. Átomos de níquel, oxígeno, nitrógeno y carbono son de color verde claro, rojo, azul claro y gris, respectivamente. Los átomos de hidrógeno se han omitido en aras de la claridad.

Las distancias de enlace Ni-O obtenidas se encuentran en los rangos de 2,015 - 2,110 para Ni1 y 2,018 - 2,090 Å para Ni2, (los ángulos de enlace seleccionados se indican en la Tabla 5.2). El valor medio del desplazamiento fuera del plano Ni1(O1A)Ni2 de los enlaces O-C que pertenecen a los grupos fenoxo puente es 18,13°.

Debe tenerse en cuenta que cada molécula de agua forma parte de un enlace de hidrógeno trifurcado de cuatro centros con los átomos de oxígeno que pertenecen al grupo metoxo no coordinado, al grupo fenoxo monocoordinado y a uno de los átomos de oxígeno del ligando bidentado acetilacetonato con distancias dador-receptor O...O de 2,843 Å, 2,727 Å y 2,699 Å, respectivamente (Figura 5.6). Estas interacciones moderadas de enlace de hidrógeno intramoleculares son las responsables de la conformación doblada de las moléculas Ni₃. Las moléculas Ni₃ están bien aisladas en la estructura, siendo la distancia intertrinuclear más corta de Ni...Ni de 8,973 Å.

5.4.- PROPIEDADES MAGNÉTICAS

Para el estudio de las propiedades magnéticas de los compuestos **51-56** se han utilizado muestras policristalinas en forma de polvo. La dependencia de las propiedades magnéticas con la temperatura, bajo un campo magnético aplicado constante de 0,1 T y en el intervalo de temperatura de 2 a 300 K, se representa en la forma $\chi_M T$ vs T (siendo χ_M la susceptibilidad molar paramagnética del compuesto) y se muestra en las gráficas de las Figuras 5.7 a 5.12.

Los valores del producto $\chi_M T$ obtenidos a temperatura ambiente para los compuestos **51**, **52**, **53** y **54** de $2,65 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$, $5,23 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$, $5,88 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ y $5,35 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ respectivamente, son significativamente mayores a los esperados para iones Ni^{2+} desacoplados ($S = 1$) con $g = 2,0$. Estos valores esperados serían $2,0 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ para **51** y $4,0 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ para **52**, **53** y **54**. La diferencia observada es debida, principalmente, a la contribución orbital de los iones Ni(II) .

Cuando se baja la temperatura, el producto $\chi_M T$ aumenta de manera constante alcanzando máximos a 25 K ($3,48 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$), 15 K ($6,91 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$), 10 K ($11,48 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$) y 9 K ($\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$), para los complejos **51**, **52**, **53** y **54** respectivamente. Por debajo de la temperatura del máximo, la $\chi_M T$ disminuye hasta 2 K para llegar a valores de $2,95 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$, $5,84 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, $8,78 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ y $9,36 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ para los compuestos **51**, **52**, **53** y **54**, respectivamente. Este comportamiento confirma la existencia de acoplamiento ferromagnético intramoleculares significativos entre los iones Ni(II) , los cuales conducen a un estado fundamental $S = 2$ en **51**, dos estados fundamentales $S = 2$ en **52** y un estado fundamental $S = 4$ para **53** y **54**.

La disminución del producto $\chi_M T$ a bajas temperaturas es probable que sea debido a los efectos de ZFS del estado fundamental y/o a las posibles débiles interacciones antiferromagnéticas intermoleculares.

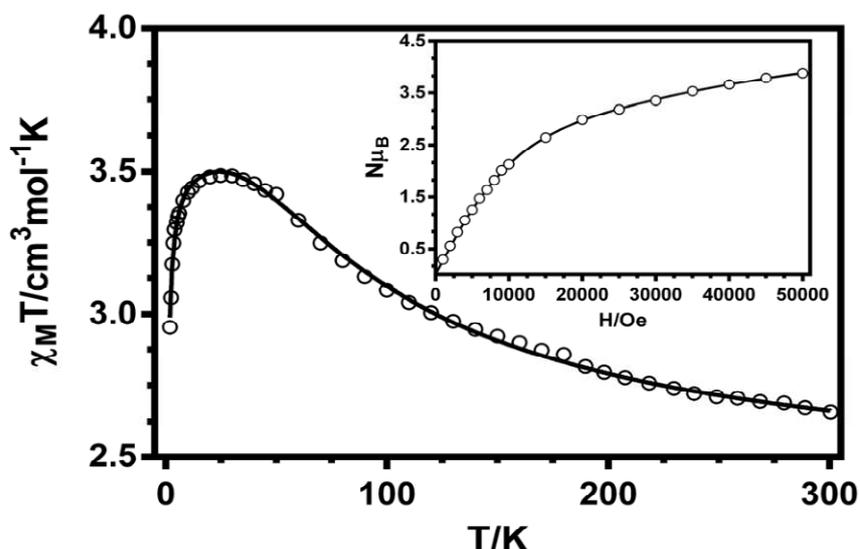


Figura 5.7- Dependencia con la temperatura del producto $\chi_M T$ del compuesto **51**. La línea continua se genera a partir del mejor ajuste de los parámetros magnéticos. Recuadro interior: dependencia la magnetización para el compuesto **51**. La línea sólida negra representa una simulación con los parámetros extraídos del mejor ajuste de los datos de susceptibilidad magnética.

Las propiedades magnéticas del compuesto **51** han sido modeladas, analizadas, utilizando el siguiente Hamiltoniano:

$$H = -JS_{Ni1}S_{Ni2} + \sum_{i=1}^2 D_{Ni} S_{Niz}^2$$

Ecuación 5.1.

donde J representa el acoplamiento magnético entre los iones Ni(II) y D_{Ni} representa el valor del desdoblamiento axial a campo cero de los iones Ni(II). Se supone que D_{Ni} es el mismo para ambos de iones Ni(II).

El ajuste de los datos experimentales de susceptibilidad molar con el Hamiltoniano anterior, usando la diagonalización de matriz completa del programa PHI⁶, conduce al siguiente conjunto de parámetros: $J = 46,9 \text{ cm}^{-1}$, $D = 4,9 \text{ cm}^{-1}$ y $g = 2,16$ $\{R = 8,4 \times 10^{-7} (R = \Sigma [\chi_M T]_{\text{exp}} - (\chi_M T)_{\text{calc}}]^2 / \Sigma (\chi_M T)_{\text{exp}}^2)\}$. Como era de esperar, con valores negativos de D se obtuvieron resultados similares, pero la calidad del ajuste empeoró. Los valores D_{Ni} obtenidos están en concordancia con los valores descritos en la bibliografía⁷ para iones Ni(II).

Cuando D_{Ni} se fijó a cero y se introdujo en el Hamiltoniano un término que tuviera en cuenta las interacciones intermoleculares por medio de la aproximación de campo molecular, $-zJ' \langle S_z \rangle S_z$, el ajuste condujo a ligeras diferencias en los valores de los parámetros magnéticos: $J = 40,9 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,18$ y $ZJ' = -0,067 \text{ cm}^{-1}$ ($R=5,5 \times 10^{-7}$). Como de costumbre, el valor extraído de J , cuando $ZJ' = 0$, es mayor que el extraído cuando fijamos $D = 0$. Cabe señalar que los valores D_{Ni} obtenidos con $ZJ' = 0$ y los valores ZJ' obtenidos con $D_{Ni} = 0$ pueden ser considerados como los valores límite de estos parámetros, ya que ZJ' y D_{Ni} están fuertemente correlacionados y provocan el mismo resultado a bajas temperaturas en la curvas $\chi_M T$ vs T . Por lo tanto, estos parámetros no se pueden determinar con exactitud mediante el ajuste de los datos magnéticos. Por ello, de ahora en adelante, para todos los compuestos, los datos se ajustarán fijando $ZJ' = 0$ para fines comparativos y posteriores discusiones.

De acuerdo con la estructura del compuesto **52**, los datos de este compuesto se han analizado con el Hamiltoniano de la Ecuación 5.2.

$$H = -JS_{Ni1}S_{Ni2} - J_1S_{Ni3}S_{Ni4} + \sum_{i=1}^4 D_{Ni}S_{Ni_z}^2 - zJ' \langle S_z \rangle S_z$$

Ecuación 5.2.

donde J y J_1 representan las constantes de acoplamiento de canje magnético a través de los caminos de canje magnético doble puente (difenoxo/ $\mu_{1,1}$ - N_3) y doble puente ($\mu_{1,1}$ - N_3) correspondientes a las unidades Ni_2 y Na_2Ni_2 respectivamente. Por su parte ZJ' representa los valores de las interacciones intermoleculares que utilizan la aproximación de campo molecular. En este caso también se asume que D_{Ni} es el mismo para los dos tipos de iones Ni^{2+} que están presentes en la estructura.

Como se indicó anteriormente, D y ZJ' están estrechamente relacionados y sus contribuciones independientes no pueden determinarse con precisión a partir del ajuste de los datos magnéticos. Por lo tanto, hemos fijado a cero, tanto ZJ' como D . Cuando ZJ' se fija a cero, el ajuste de los datos experimentales de susceptibilidad molar con el hamiltoniano anterior (Ecuación 5.2) utilizando la diagonalización de matriz completa del programa PHI⁶, se obtiene el siguiente conjunto de parámetros: $J = 53,1 \text{ cm}^{-1}$, $J_1 = 26,5 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,16$ y $D = 5,07 \text{ cm}^{-1}$ con $R = 3,3 \times 10^{-6}$. Al igual que en el caso del compuesto **51**, con valores negativos de D se obtuvieron similares valores para las constantes, pero la calidad del ajuste empeoró.

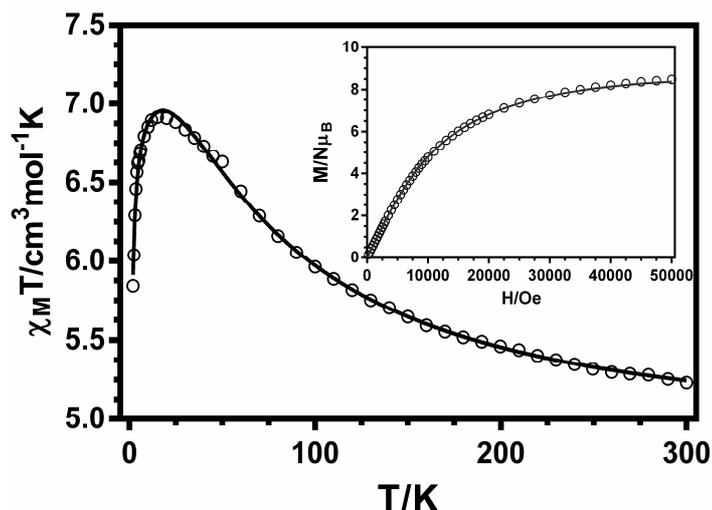


Figura 5.8- Dependencia con la temperatura del producto $\chi_M T$ para el compuesto **52**. La línea continua se genera a partir del mejor ajuste de los parámetros magnéticos. Recuadro interior: dependencia de la magnetización del compuesto **52**. La línea sólida negra representa una simulación con los parámetros extraídos del mejor ajuste de los datos de susceptibilidad magnética.

Por otra parte, y al analizar los datos de la magnetización molar, se observa que la dependencia con el campo de las magnetizaciones molares a 2 K para los compuestos **51** y **52**, representadas en los recuadros interiores de las Figuras 5.7 y 5.8, se ajustan perfectamente a las curvas generadas a partir de los valores de los parámetros magnéticos extraídos del mejor ajuste a los datos de susceptibilidad magnética.

El compuesto **53** presenta una estructura tipo dicubano defectuoso con una cara compartida centrosimétrica y exhibe tres formas de interacción magnética: (i) doble $\mu_{1,1}$ -azida (ii) doble $\mu_{1,1,1}$ -azida/ $\mu_{1,1}$ -azida (iii) μ - fenoxo/ $\mu_{1,1,1}$ -azida, por ello los datos experimentales de susceptibilidad molar se han modelado con siguiente Hamiltoniano en el que se incluyen tres valores de J (véase imagen inferior de la Figura 5.9):

$$H = -J_1(S_{Ni1}S_{Ni2} + S_{Ni1'}S_{Ni2'}) - J_2(S_{Ni1}S_{Ni2} + S_{Ni1'}S_{Ni2'}) - J_3(S_{Ni2}S_{Ni2'})$$

Ecuación 5.3.

donde J_1 , J_2 y J_3 representan las constantes de canje magnético a través de los puentes μ -fenoxo/ $\mu_{1,1,1}$ -azida, $\mu_{1,1}$ -azida/ $\mu_{1,1,1}$ -azida y $\mu_{1,1,1}$ -azida/ $\mu_{1,1,1}$ -azida, respectivamente. El parámetro D , que representa la anisotropía local de los iones Ni(II), no se ha incluido en el Hamiltoniano para evitar la sobreparametrización. En

consecuencia con lo indicado, con el Hamiltoniano anterior sólo se ajustaron los datos por encima de 25 K, donde los datos no se ven afectados por los efectos de D . El mejor ajuste obtenido condujo al siguiente conjunto de parámetros: $J_1 = 33,5 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = 2,0 \text{ cm}^{-1}$, $J_3 = 17,4 \text{ cm}^{-1}$ y $g = 2,23$ con $R = 2,1 \times 10^{-4}$.

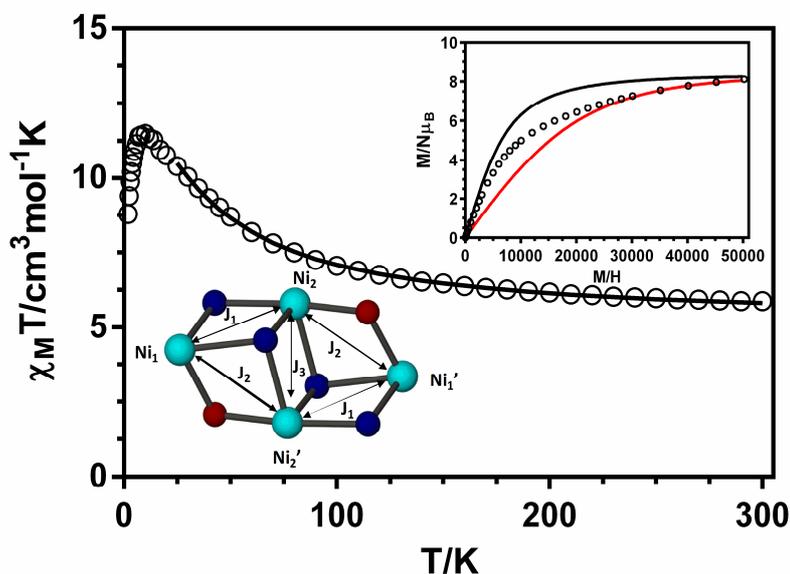


Figura 5.9- Dependencia con la temperatura del producto $\chi_M T$ para **53**. La línea continua se genera a partir del mejor ajuste de los parámetros magnéticos. Recuadro superior: dependencia de la magnetización con el campo para el compuesto **53**. Las líneas continuas negras y rojas representan las funciones de Brillouin para un estado fundamental $S = 4$ y para la suma de cuatro iones Ni(II) con $S = 1$, respectivamente. Inserción en la parte inferior: vías de interacción magnética en el compuesto **53**.

De acuerdo con la estructura del compuesto **54** (tetranuclear lineal), los datos de susceptibilidad (ver Figura 5.10) fueron modelados con dos valores de J en el siguiente Hamiltoniano:

$$H = -J_1 (S_{\text{Ni}1} S_{\text{Ni}2} + S_{\text{Ni}1'} S_{\text{Ni}2'}) - J_2 (S_{\text{Ni}2} S_{\text{Ni}2'})$$

Ecuación 5.4.

donde J_1 y J_2 , representan las constantes de interacción magnética a través de la vías triple puente μ -fenoxo/ $\mu_{1,1}$ -azida/ μ -syn-syn-acetato y doble puente $\mu_{1,1}$ -azida respectivamente. En este caso, al igual que en el compuesto anterior, y con el fin de evitar la sobreparametrización, se han ajustado los datos por encima de 20 K para eliminar el efecto de la anisotropía y las posibles interacciones intermoleculares. Los

parámetros obtenidos del mejor ajuste, con un R de 5×10^{-5} , fueron: $J_1 = 28,8 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = 81,9 \text{ cm}^{-1}$ y $g = 2,11$.

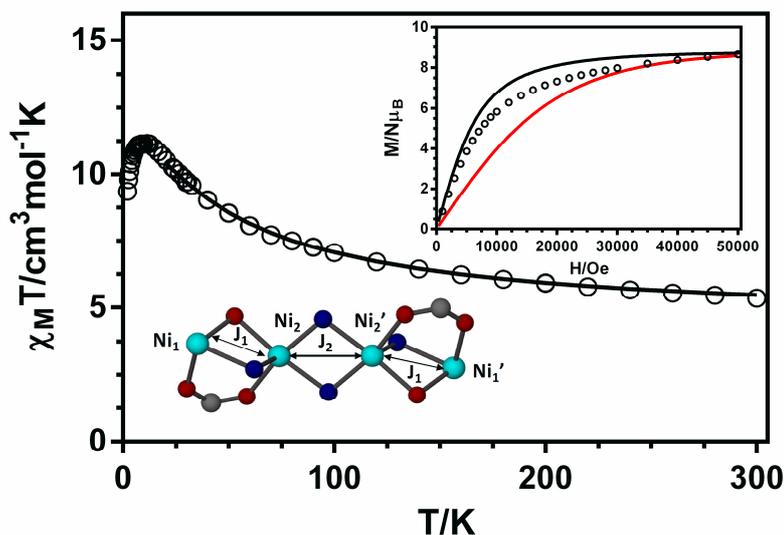


Figura 5.10 Dependencia del producto $\chi_M T$ con la T del compuesto **54**. La línea continua se genera a partir del mejor ajuste a los parámetros magnéticos. Recuadro superior: dependencia de magnetización con el campo del compuesto **54**. Las líneas continuas, negras y rojas, representan las funciones de Brillouin para un estado fundamental $S = 4$ y para la suma de cuatro iones Ni(II) con $S = 1$, respectivamente. Parte inferior de la figura: vías de interacción magnética en el compuesto **54**.

A la temperatura de 2 K, la dependencia de la magnetización molar respecto al campo aplicado para los compuestos **53** y **54** (interior Figuras 5.9 y 5.10) está por encima de la función de Brillouin para la suma de las contribuciones de los cuatro iones Ni(II) aislados (líneas rojas), lo que corrobora la existencia de interacciones ferromagnéticas entre los iones Ni(II) . Sin embargo, los datos experimentales están por debajo de la función de Brillouin para un estado fundamental $S = 4$, lo cual es debido a la presencia de anisotropía significativa y a posibles interacciones intermoleculares.

Para los compuestos **55** y **56** los valores del producto $\chi_M T$ a temperatura ambiente, que son de $4,76$ y $3,40 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente, están cerca de los valores esperados para cuatro y tres iones Ni(II) desacoplados ($S = 1$) cuando se considera un valor de $g = 2,0$ ($4,0 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ para **55** y $3,0 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ para **56**). Por otra parte, y como se puede observar en las Figuras 5.11 y 5.12, el producto $\chi_M T$ permanece casi constante hasta 40 K para el compuesto **55**, o bien disminuye levemente con el

descenso de la temperatura hasta, aproximadamente, 75 K para el compuesto **56**. Por debajo de estas temperaturas, en ambos casos, el producto $\chi_M T$ disminuye bruscamente hasta alcanzar un valor de $0,87 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ a 2 K para **55** y un nivel, casi plano a 5 K, de $1,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ para el compuesto **56**. Para este último complejo, por debajo de 5 K, el producto $\chi_M T$ disminuye de nuevo hasta un valor de $0,85 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ a 2 K (Figura 5.12). Este comportamiento sugiere la existencia, en ambos compuestos, de una interacción global antiferromagnética, de magnitud débil o moderada, lo que conduce a estados fundamentales respectivos de $S = 0$ y $S = 1$ para los compuestos **55** y **56**.

El hecho de que el valor del producto $\chi_M T$ para el compuesto **56**, a 2 K, sea inferior al esperado para un estado triplete (aproximadamente $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$) se debe a la existencia de efectos ZFS significativos, favorecidos por la anisotropía local de los iones Ni(II). Así pues, podemos indicar que estos efectos son los factores principales responsables de la disminución del producto $\chi_M T$ a temperaturas muy bajas.

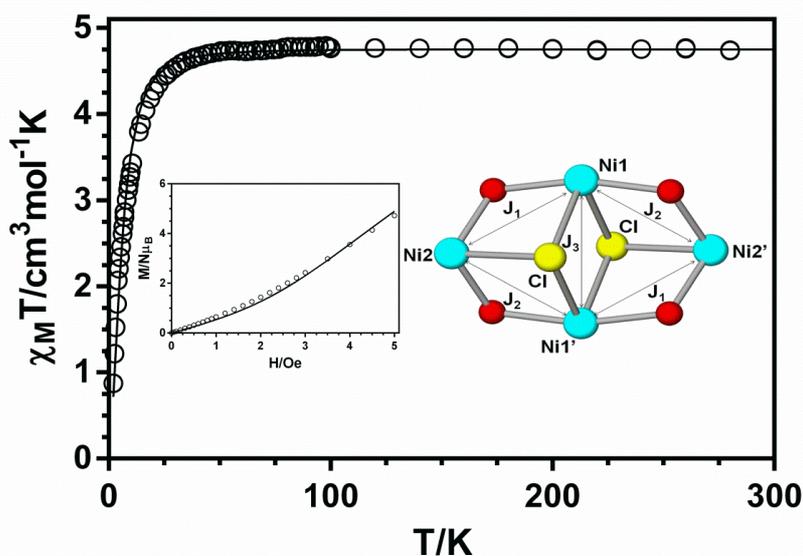


Figura 5.11.- Dependencia del producto $\chi_M T$ con la T para el compuesto **55**.
 Recuadro interior: dependencia de la magnetización con el campo del compuesto **55**.
 Las líneas continuas representan el mejor ajuste de los datos de susceptibilidad magnética. Figura interior: vías de interacción magnética en el compuesto **55**.

Con el fin de conocer la influencia de la anisotropía local del Ni(II) en las propiedades magnéticas del complejo **55** dicubano defectuoso Ni₄, hemos realizado simulaciones con el programa PHI, basadas en el modelo con tres J reflejado en el interior de la Figura 5.11, variando los valores absolutos de D entre 0 y 4 cm^{-1} . En todos los casos, los resultados de las simulaciones muestran claramente que la

influencia de D es un efecto muy débil y por lo tanto, muy difícil de evidenciar a partir de los ajustes de los datos de susceptibilidad magnética. Esto está en consonancia con los resultados previamente aportados para complejos cadena⁸ y complejos dinucleares Ni(II).⁹

Habida cuenta de las consideraciones anteriores y, para evitar sobreparametrización, los datos magnéticos se han analizado mediante el siguiente Hamiltoniano de espín isotrópico, en el que la anisotropía local de los iones Ni(II) no se tuvo en cuenta y J_1 y J_2 se consideran iguales:

$$H = -J_1 (S_{Ni1} S_{Ni2} + S_{Ni1} S_{Ni2'}) - J_2 (S_{Ni1'} S_{Ni2} + S_{Ni1'} S_{Ni2'}) - J_3 (S_{Ni1} S_{Ni1'})$$

Ecuación 5.5.

Del mejor ajuste de los datos experimentales con este Hamiltoniano se han obtenido los siguientes parámetros: $J_1 = -1,92 \text{ cm}^{-1}$, $J_3 = 7,2 \text{ cm}^{-1}$ y $g = 2,18$ con $R = 2,5 \times 10^{-6}$. Asumiendo que $J_1 = J_2$, la combinación de signos para J_1 y J_3 que encontramos en **55** (antiferromagnética y ferromagnética, respectivamente) no conduce a frustración de espín porque las interacciones no compiten. El estado fundamental es singlete para todas las relaciones J_1/J_3 y el primer estado triplete excitado se encuentra a $1,92 \text{ cm}^{-1}$ por encima del estado fundamental.

Finalmente, y como en los casos anteriores, el conocimiento de la estructura es fundamental para el análisis de los datos magnéticos del compuesto **56**. De acuerdo con la disposición no lineal de los iones Ni(II) en este compuesto trinuclear con simetría C_2 , (Figura 5.12) se han analizado los datos magnéticos utilizando el siguiente Hamiltoniano:

$$H = -J_1 (S_{Ni1} S_{Ni2} + S_{Ni1} S_{Ni2'}) + \sum_{i=1}^3 D_{Ni} S_{Ni}^2$$

Ecuación 5.6

donde J_1 representa los acoplamientos magnéticos entre los iones Ni(II) externos y el central. Como en la estructura las moléculas trinucleares están muy bien aisladas, para tener en cuenta la disminución del producto $\chi_M T$ a muy bajas temperaturas, hemos tomado en consideración la anisotropía local de los iones Ni(II), ahora bien suponiendo que D_{Ni} es el mismo para los dos tipos de iones Ni(II). El mejor ajuste de los datos experimentales condujo a los siguientes parámetros: $J_1 = -6,8 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,19$ y $D = 4,4 \text{ cm}^{-1}$ con un valor de $R = 8 \times 10^{-5}$. Con valores negativos de D se obtuvieron

valores similares pero, al igual que en los casos anteriores, la calidad del ajuste empeoró.

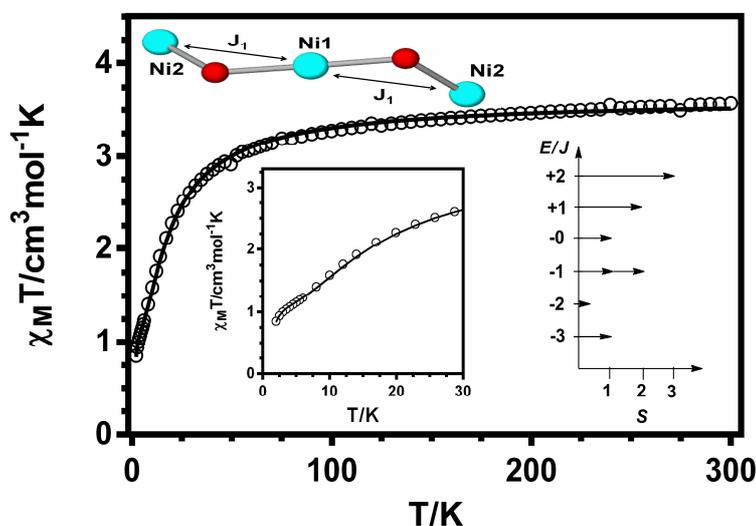


Figura 5.12.- Dependencia del producto $\chi_M T$ con la temperatura para **56**. La línea continua se genera a partir del mejor ajuste a los parámetros magnéticos. Margen superior: vías de interacción magnética en el compuesto **56**. Recuadro inferior izquierdo: lo más destacado de la parte de baja temperatura de la gráfica $\chi_M T$ vs T . Recuadro inferior derecho: diagrama de niveles de energía para el compuesto **56**.

Como puede apreciarse en la Figura 5.13 la dependencia de la magnetización molar con el campo, a 2 K, para el compuesto **56** está ligeramente por debajo de la función de Brillouin para un estado $S = 1$ y $g = 2,2$, corroborando así la naturaleza del estado fundamental.

La desviación del ajuste de los datos a la función de Brillouin es más que probable que se deba a efectos ZFS. En un campo magnético aplicado superior a 4 T, los puntos experimentales están por encima de la función de Brillouin y la magnetización no logra una saturación completa en 5 T. Este comportamiento sugiere la presencia de estados excitados de baja energía que están parcialmente poblados, térmicamente y a campo inducido

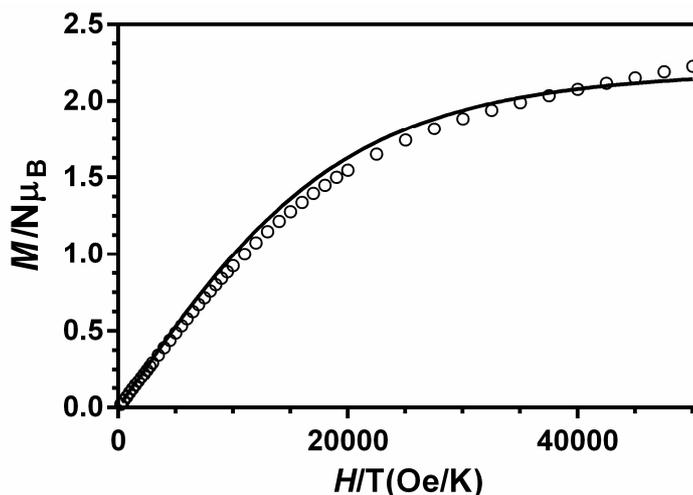


Figura 5.13- Dependencia de la magnetización con el campo, a 2 K, para **56**. Línea continua corresponde a la función de Brillouin para $S = 1$ y $g = 2,2$.

Con el fin de apoyar los valores de J encontrados experimentalmente en los compuestos **51-56**, se realizaron cálculos DFT. Dichos cálculos se llevaron a cabo sobre las estructuras de rayos X obtenidas en estado sólido utilizando aproximación *broken-symmetry* (BS). Los valores calculados se recogen en la Tabla 5.3 y como puede observarse en dicha tabla los valores calculados están de acuerdo con el signo y la magnitud de los obtenidos experimentalmente.

Tabla 5.3 Vías magnéticas y constantes de acoplamiento magnético para los complejos **51-56**.

Compuesto	Vías magnéticas	J_{exp} (cm ⁻¹)	J_{calc} (cm ⁻¹)
51	Di- μ -fenoxo/ $\mu_{1,1}$ -azido	46,9	53,3
52	Di- μ -fenoxo/ $\mu_{1,1}$ -azido Di- $\mu_{1,1,1}$ -azido	53,1 (J) 26,5 (J_1)	54,3 (J) 30,3 (J_1)
53	$\mu_{1,1}$ -azido/ $\mu_{1,1,1}$ -azido μ -fenoxo/ $\mu_{1,1,1}$ -azido Di- $\mu_{1,1,1}$ -azido	33,5 (J_1) 2,0 (J_2) 17,4 (J_3)	45,3 (J_1) 9,2 (J_2) 23,7 (J_3)
54	μ -fenoxo/(syn, syn) acetato de etilo/ $\mu_{1,1}$ -azido Di- $\mu_{1,1}$ -azido	28,8 (J_1) 81,9 (J_2)	37,1 (J_1) 83,7 (J_2)
55	μ -fenoxo/ μ_3 -cloruro μ -fenoxo/ μ_3 -cloruro	-1,92 (J_1) ^a	- 1,26 (J_1) -12,54 (J_2)
56	Di- μ_3 -cloruro μ -fenoxo	7,2 (J_3) -6,58 (J_1)	8,75 (J_3) -6,3 (J_1)

^a J_1 y J_2 se consideran iguales

5.5.- RACIONALIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES MAGNÉTICAS EXPERIMENTALES EN BASE A PARÁMETROS ESTRUCTURALES.

El acoplamiento ferromagnético exhibido por el complejo **51** se puede justificar mediante el análisis, por separado, de los efectos del puente difenoxo y del grupo puente $\mu_{1,1}$ -azida que conecta los iones Ni(II) octaédricos.

Comencemos con el fragmento puente difenoxo Ni(O)Ni. Las correlaciones magneto-estructurales experimentales y teóricas llevadas a cabo, tanto en nuestro grupo¹⁰ como por otros autores,¹¹ que se indicaron en la introducción de esta Memoria, han demostrado claramente, que el ángulo puente Ni-O-Ni (denominado θ) es el factor que más influye en la naturaleza y fortaleza de la interacción magnética en los complejos con sistemas Ni(O)₂Ni planos donde los átomos de oxígeno pertenecen a grupos hidroxilo, alcoxo o fenoxo. En estos compuestos para ángulos Ni-O-Ni próximos a 90°, se espera un acoplamiento ferromagnético y a medida que el ángulo Ni-O-Ni se desvía de 90°, el acoplamiento ferromagnético disminuye y se convierte en antiferromagnético a valores de θ , aproximadamente, de 96 - 98°, es decir el acoplamiento antiferromagnético se ve favorecido cuando θ aumenta.

A partir de estudios teóricos,¹⁰ también se ha demostrado que, por un lado, la interacción AF aumenta cuando el desplazamiento fuera de plano Ni₂O₂ del átomo de carbono del grupo fenilo unido al átomo de oxígeno puente (τ) disminuye, y por otro lado, que la interacción AF aumenta cuando β disminuye (ángulo bisagra entre los planos O-Ni-O en la región puente). En vista de esto, en los complejos de níquel(II) con puentes difenoxo es razonable suponer que ángulos θ pequeños (alrededor de 90 a 95°), combinados con mayores valores de τ (>30-40°) y de β (>20°) deben conducir a una interacción AF débil o, incluso, a interacciones F. Teniendo en cuenta estas correlaciones magneto-estructurales, el fragmento puente difenoxo plegado Ni(O)₂Ni en el complejo **51**, con una media de ángulos θ y τ de 86,7° y 28,6° y un valor de β de 50,5° debería transmitir interacciones F entre los iones Ni(II).

En relación al puente $\mu_{1,1}$ -azida- es bien sabido que este grupo puente, generalmente, transmite interacciones ferromagnéticas entre los iones¹² Ni(II) lo cual también ha sido demostrado a nivel teórico¹³ para complejos dinucleares de Ni(II) con dobles puentes $\mu_{1,1}$ -azida, de modo que la interacción ferromagnética alcanza un valor máximo para un valor de $\theta = 104^\circ$ y luego disminuye, progresivamente, con la disminución de θ . En vista de las consideraciones anteriores, podemos decir que, para

el compuesto **51**, la gran interacción ferromagnética observada entre los iones Ni(II) no es inesperada.

Aunque existen numerosos ejemplos de complejos dinucleares de Ni(II) con puentes mixtos, que han sido caracterizados estructural y magnéticamente, solo en uno de esos ejemplos los iones Ni(II) están conectados por dos grupos difenoxo y un grupo puente $\mu_{1,1}$ -azida.¹⁴ Este compuesto de fórmula $[\text{Ni}_2(\text{L}^2)_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)(\mu_{1,3}\text{-N}_3)]_n$, donde HL^2 es un ligando N_2O quelato tridentado tipo base de Schiff, presenta una estructura de cadena polimérica (1D), en la que las unidades difenoxo ($\mu_{1,1}\text{-N}_3$ puente diniquel(II)), $[\text{Ni}_2(\text{L}^2)_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)]$, están conectadas por grupos puente $\mu_{1,3}\text{-N}_3$. Por lo tanto, el complejo **51** representa el primer ejemplo de un auténtico complejo dinuclear Ni(II) que contiene un puente triple difenoxo- $(\mu_{1,1}\text{-N}_3)$. Desde el punto de vista magnético, el compuesto polimérico $[\text{Ni}_2(\text{L}^2)_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)(\mu_{1,3}\text{-N}_3)]_n$ es una cadena alterna F/AF con un valor de J para la interacción ferromagnética, transmitida por el puente triple difenoxo ($\mu_{1,1}\text{-N}_3$) de $+34,2 \text{ cm}^{-1}$, valor significativamente más pequeño que el obtenido en el compuesto **51**. Sin embargo, el valor de J calculado por DFT para un modelo dinuclear $[\text{Ni}_2(\text{L}^2)_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)(\text{N}_3)_2]$, construido a partir de la estructura cristalina del compuesto $[\text{Ni}_2(\text{L}^2)_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)(\mu_{1,3}\text{-N}_3)]_n$, pero que presenta dos ligandos azida terminales, fue de $+59 \text{ cm}^{-1}$, que es mayor, pero se aproxima al calculado para el compuesto **51** que es de $+53 \text{ cm}^{-1}$.

Con el fin de saber si, además del ángulo Ni-N-Ni (θ), otros parámetros estructurales del ligando puente $\mu_{1,1}$ -azida afectan a la magnitud del acoplamiento magnético en este tipo de unidad dinuclear Ni(II) con un, poco común, puente triple de di- μ -feno- $\mu_{1,1}$ -azida, hemos realizado cálculos DFT sobre un compuesto modelo en el que los átomos de nitrógeno dadores de los ligandos han sido sustituidos por moléculas de amoníaco (Figura 5.14). En particular, tomando como punto de partida la estructura de rayos X del compuesto **51**, hemos calculado el efecto de los siguientes factores estructurales: (i) la variación de la distancia Ni- N_{azida} con el correspondiente cambio del ángulo Ni- N_{azida} -Ni (θ), (ii) el movimiento en el plano (*rocking*) con θ constante, (iii) el movimiento fuera de plano (*wagging*) con θ constante, (iv) la transferencia directa de azida, en la que varía el ángulo $\text{N}_{\text{amoníaco}}\text{-Ni-}\text{N}_{\text{azida}}$, a la vez que varía una de las distancias Ni- N_{azida} , lo que da lugar a un modo puente azida asimétrico y (v) el mismo que (iv) pero con el cambio correspondiente del ángulo Ni- $\text{N}_{\text{azida}}\text{-}\text{N}_{\text{azida}}$ (transferencia compensada de azida).

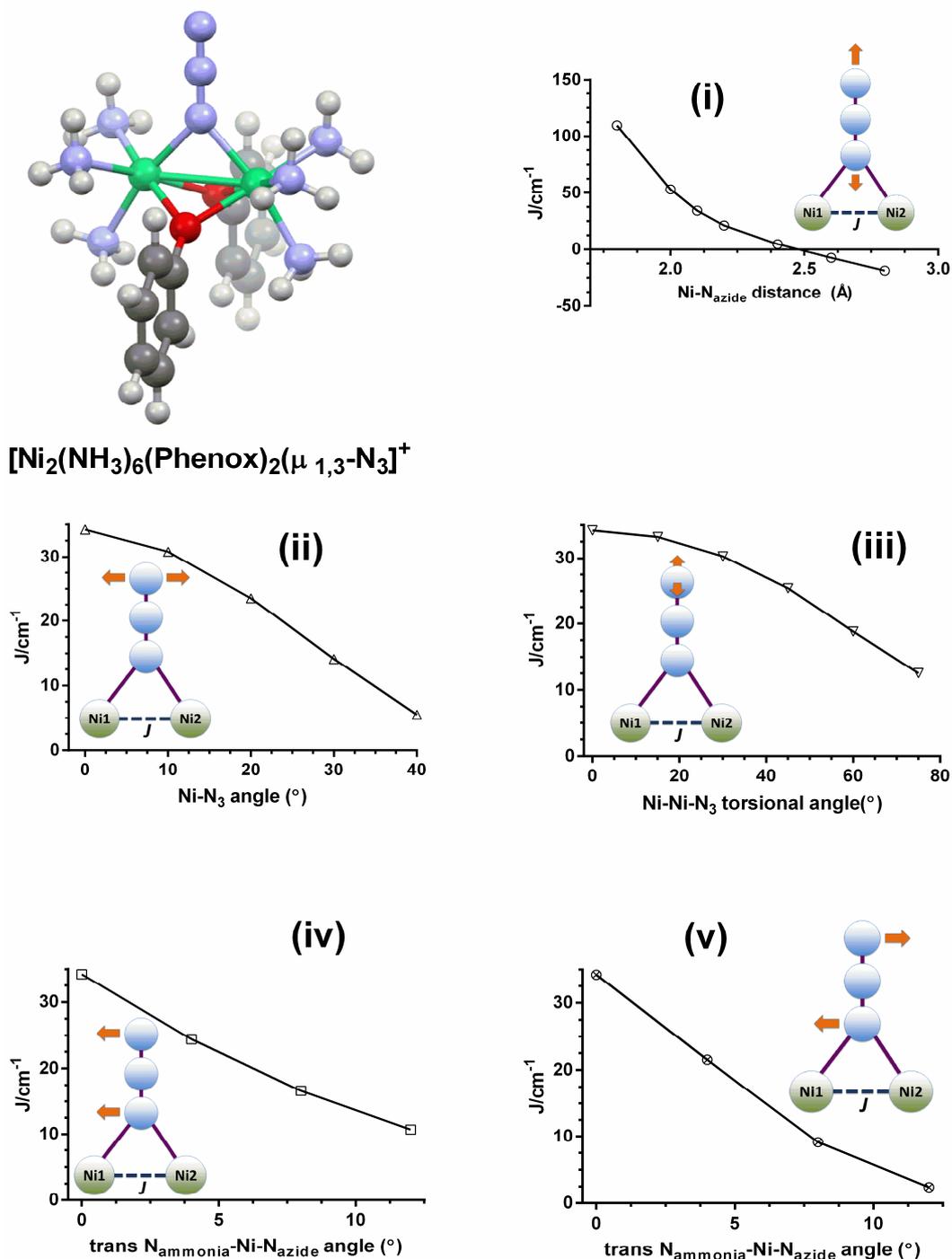


Figura 5.14- Parte superior izquierda: compuesto modelo. (i) Dependencia de J con la distancia $Ni-N_{azida}$. (ii) movimiento rocking, (iii) movimiento wagging, (iv) transferencia azida directa (el ligando azida se mantiene perpendicular al vector $Ni \cdots Ni$), (v) la transferencia azida compensada (en la posición final el ángulo $trans NH_3-Ni-N_{azida}$ es 180° y el grupo azida es colineal al eje NH_3-Ni-N_{azida}).

Como se ve en la Figura 5.14, el aumento de cualquiera de los parámetros estructurales $i-v$ provoca una disminución significativa en la magnitud de la interacción ferromagnética.

En comparación con el compuesto **51**, las unidades $\text{Ni}(\text{O})_2\text{Ni}$ del fragmento puente difenoxo/ $\mu_{1,1}$ -azida del complejo 1D $[\text{Ni}_2(\text{L}^2)(\mu_{1,1}\text{-N}_3)(\mu_{1,3}\text{-N}_3)]_n$ tienen, en promedio, un ángulo puente Ni-O-Ni (θ) más pequeño y ángulos τ y β más grandes, por lo que deberían provocar un acoplamiento ferromagnético mayor. Además de esto y con respecto al fragmento Ni-N₃-Ni, el complejo cadena 1D posee un ángulo puente Ni-N_{azida}-Ni (θ) = 86,11° y factores estructurales ($i-v$) que favorecen la existencia de una interacción ferromagnética más fuerte que en **51** (el complejo 1D tiene un fragmento simétrico de Ni-N₃-N, con un ángulo de torsión cero Ni-Ni-N₃ y una distancia Ni-N_{azida} de 2,092 Å que es menor que la de **51**), en consonancia con los resultados teóricos.

La razón por la cual el acoplamiento magnético-experimental para el compuesto $[\text{Ni}_2(\text{L}^2)(\mu_{1,1}\text{-N}_3)(\mu_{1,3}\text{-N}_3)]_n$ es más débil que para **51** puede encontrarse en el hecho de que el ajuste de los datos magnéticos para el primero, aunque bueno, se llevó a cabo sólo en el rango de 20 a 300 K y, además, no reproduce bien ni el máximo observado en la gráfica $\chi_M T$ vs T, ni los puntos experimentales por debajo de la temperatura del máximo. Esto puede representar un cierto grado de incertidumbre en el valor extraído de J que es, en última instancia, menor de lo esperado. Creemos, a la luz de los resultados obtenidos para **51** y **52** (ver a continuación), que el acoplamiento magnético en este tipo de entidad dinuclear de nickel(II) con triple puente difenoxo ($\mu_{1,1}\text{-N}_3$) debe estar por encima de +40 cm⁻¹.

A nuestro entender, el compuesto **52** representa el primer ejemplo de un compuesto en el que en la estructura cristalina coexisten dos unidades dinucleares diferentes de Ni(II) con puentes azida: una con difenoxo- $(\mu_{1,1}\text{-N}_3)$ y la otra con puentes dobles $\mu_{1,1,1}\text{-N}_3$. Dentro de la unidad dinuclear de nickel (II) con puente difenoxo- $(\mu_{1,1}\text{-N}_3)$ del compuesto **52**, los ángulos θ , τ y β presentan, respectivamente, valores de 85,83°, 31,02° y 51,27°, también indicar que el ángulo Ni-N_{azida}-Ni presenta un valor de 84,53°. Para esta unidad dinuclear todos estos valores favorecen una interacción ferromagnética ligeramente más fuerte en **52** que en **51**, lo que concuerda con los resultados experimentales y calculados.

En cuando a la unidad de doble puente ($\mu_{1,1,1}\text{-N}_3$), la naturaleza ferromagnética de la constante de acoplamiento magnético experimental no es inesperada, ya que es bien sabido que los puentes $\mu_{1,1,1}\text{-N}_3$ transmiten interacciones ferromagnéticas.

Aunque aún no se haya establecido una correlación experimental magneto-estructural para complejos dinucleares Ni(II) con doble puente ($\mu_{1,1}\text{-N}_3$), tal y como se indicó, los cálculos DFT¹³ prevén interacciones ferromagnéticas y una dependencia débil con el ángulo Ni-N_{azida}-Ni (θ), de tal manera que J aumenta con el incremento de θ hasta alcanzar su máximo a un valor de, aproximadamente, 104° . Las constantes de acoplamiento para el compuesto **52** se sitúan cerca del extremo más bajo del rango de valores observado habitualmente para este tipo de compuestos (aproximadamente 20 cm^{-1}).^{9,12,15} Hay que destacar que el complejo, estructuralmente análogo, $[\text{NiNa}(\mu_{1,1,1}\text{-N}_3)(\mu\text{-O-vainillina})_2(\text{DMF})]_2$ exhibe un ángulo Ni-N_{azida}-N ($100,63^\circ$). Este ángulo es muy similar al observado para la unidad Na_2Ni_2 presente en el compuesto **52** ($101,33^\circ$) y, como era de esperar, también lo es el valor de la constante de acoplamiento magnético ($J = 20,2\text{ cm}^{-1}$) que no está lejos del valor observado para **52**.¹⁶ El valor ligeramente más alto de J_1 observado en nuestro compuesto **52** en comparación con $[\text{NiNa}(\mu_{1,1,1}\text{-N}_3)(\mu\text{-O-vainillina})_2(\text{DMF})]_2$ se puede deber, entre otros factores, al mayor ángulo Ni-N_{azida}-N observado para **52** y a las diferencias en los ambientes de coordinación de los iones Ni(II) en ambos compuestos (NiN_4O_2 y NiN_2O_4). Sin embargo, los valores observados y calculados de J_1 para estos compuestos son, significativamente, más pequeños que los encontrados en otros complejos polinucleares Ni(II) con ángulos semejantes Ni-N-Ni pero con puentes dobles $\mu_{1,1}$ -azida coplanares que conectan los iones Ni(II). Esto podría ser debido a la desviación del ligando puente $\mu_{1,1,1}$ -azida respecto al plano $(\text{N Ni-azida})_2\text{Ni}$ que, según los cálculos DFT para el compuesto modelo del compuesto **51**, disminuye la magnitud de la interacción ferromagnética transmitida por el grupo puente $\mu_{1,1}$ -azida. De todos modos, hemos realizado cálculos DFT en los compuestos modelo $[\text{Ni}_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_8]^{2+}$ (Figura 5.15), en los que el fragmento puente $\text{Ni}(\text{N}_{\text{azida}})_2\text{Ni}$ y los ligandos $\mu_{1,1}$ -azida son coplanares, el ángulo $\theta = 100^\circ$ y la distancia Ni-N_{azida} de $2,1\text{ \AA}$. El ángulo τ (desplazamiento de los grupos $\mu_{1,1}$ -azida) se varió entre 0 y 30° con respecto al plano $\text{Ni}(\text{N}_{\text{azida}})_2\text{Ni}$. Como se puede observar en la Figura 5.15, la desviación del grupo $\mu_{1,1}$ -azida del plano $\text{Ni}(\text{N}_{\text{azida}})_2\text{Ni}$ provoca una disminución ligera pero significativa de las interacciones ferromagnéticas. Estos resultados teóricos justifican el valor relativamente pequeño de J para la interacción transmitida a través del puente doble $\mu_{1,1}\text{-N}_3$ en el compuesto **52**.

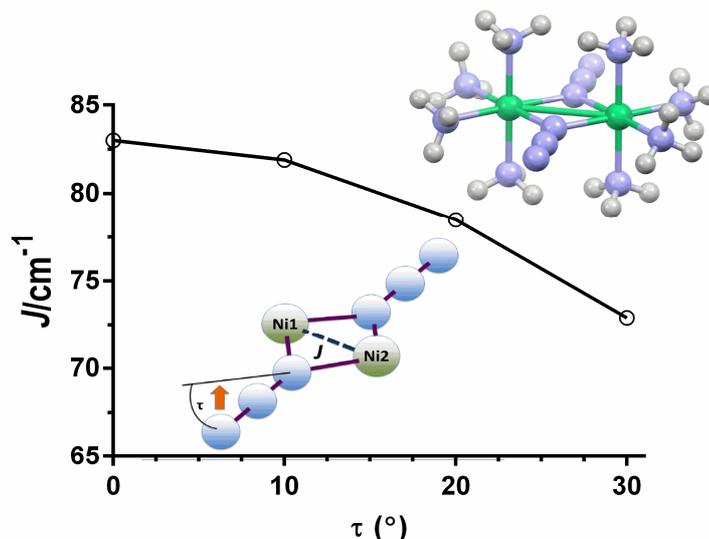


Figura 5.15- Dependencia de J con el ángulo τ (abajo) para el doble puente $\mu_{1,1}$ -azida en el compuesto modelo $[\text{Ni}_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_8]^{2+}$ (Arriba a la derecha)

Aunque hay algunos ejemplos de complejos polinucleares Ni_6 que contienen una unidad tipo dicubano defectuosa N_4 como la observada en el compuesto **53**,¹⁷ a nuestro entender, este complejo es el primer ejemplo de un compuesto tetranuclear Ni_4 con una estructura de este tipo. El núcleo tipo dicubano defectuoso del compuesto **53** exhibe tres vías diferentes de interacción magnética entre los iones $\text{Ni}(\text{II})$: (i) doble puente $\mu_{1,1,1}$ -azida, (ii) doble puente $\mu_{1,1}$ -azida/ $\mu_{1,1,1}$ -azida y (iii) doble puente μ -fenoxo/ $\mu_{1,1,1}$ -azida, que se describen con las constantes de acoplamiento J_3 , J_1 y J_2 , respectivamente. Como en el caso del compuesto **52**, las interacciones ferromagnéticas encontradas para el compuesto **53** a través de las vías de interacción (i) y (ii) son relativamente pequeñas. Esto es debido a que los ligandos puente μ -azida están desviados respecto al plano $(\text{N Ni}_{\text{-azida}})_2\text{-Ni}$, sobre todo en el caso de los grupos $\mu_{1,1}$ -azida. Así, no es sorprendente el hecho de que la vía (i), teniendo dos grupos puente $\mu_{1,1,1}$ -azida (que muestran la mayor desviación del plano $(\text{NiN}_{\text{-azida}})_2\text{-Ni}$), transmita una interacción ferromagnética más débil que la vía (ii), que contiene sólo un grupo puente $\mu_{1,1,1}$ -azida. En cuanto a (iii), por lo que sabemos, hasta el momento sólo se han publicado¹⁸ cinco complejos dinucleares que contienen una vía mixta fenoxo/ $\mu_{1,1}$ -azida. Estos complejos presentan interacciones de naturaleza ferromagnética con valores de la constante J comprendidos entre $5,7 \text{ cm}^{-1}$ y $51,2 \text{ cm}^{-1}$. Recientes estudios teóricos DFT^{18d} han pronosticado que la interacción de intercambio ferromagnético depende, principalmente, de los valores de las relaciones $\text{Ni-O}_{\text{fenoxo}}\text{-Ni}/\text{Ni-O}_{\text{fenoxo}}$ y $\text{Ni-N}_{\text{azida}}\text{-N}/\text{Ni-N}_{\text{azida}}$, así como de la asimetría de las dos

distancias Ni-N_{azida}. Parece ser que la interacción ferromagnética aumenta con el aumento de la razón Ni-N_{azida}-N/Ni-N_{azida} y la asimetría de las dos distancias Ni-N_{azida}, y que disminuye con la disminución del cociente Ni-O_{fenoxo}-Ni/Ni-O_{fenoxo}. Por lo tanto, los puentes fenoxo y $\mu_{1,1}$ -azida tienen efectos contracomplementarios en el acoplamiento de canje magnético.

El compuesto **53** tiene el fragmento puente fenoxo/ $\mu_{1,1,1}$ -azida con el ángulo puente Ni-N_{azida}-Ni más bajo (92,88°), la distancia Ni-N_{azida} más larga y la mayor desviación respecto al plano Ni-N_{azida}-Ni del ligando $\mu_{1,1,1}$ -azida y, por tanto, se espera una interacción ferromagnética muy débil, lo que coincide con los resultados experimentales.

El complejo **54**, tetranuclear (Ni₄), tiene dos vías diferentes de canje magnético entre los iones Ni(II): (i) un triple puente mixto μ -fenoxo/*syn-syn* acetato/ $\mu_{1,1}$ -azida y (ii) un doble puente coplanar $\mu_{1,1}$ -azida, que son descritos por los parámetros del canje magnético J_1 y J_2 , respectivamente. Cabe señalar que el compuesto **54** es solo el segundo ejemplo de un complejo polinuclear Ni(II) caracterizado estructural y magnéticamente, en el que está presente el triple puente mixto μ -fenoxo/*syn-syn* acetato/ $\mu_{1,1}$ -azida. El primer ejemplo es el complejo trinuclear plegado [Ni₃(L³)₂(OAc)₂($\mu_{1,1}$ -N₃)₂(H₂O)₂] (L³ = 2-[3-dimethylaminopropylimino)-metil]-fenol),¹⁴ que presenta un acoplamiento de canje ferromagnético a través de este puente triple mixto con un valor de $J = 16,51 \text{ cm}^{-1}$. Sin embargo, este acoplamiento magnético es significativamente más débil que el que se encuentra en el compuesto **54** ($J_1 = 28,8 \text{ cm}^{-1}$). Esto puede ser debido al hecho de que se espera que el ángulo Ni-O_{fenoxo}-Ni de 95,53° transmita acoplamiento ferromagnético, mientras el mismo puente en [Ni₃(L³)₂(OAc)₂($\mu_{1,1}$ -N₃)₂(H₂O)₂] con un ángulo Ni-O_{fenoxo}-Ni de 99,50° se espera que transmita acoplamiento antiferromagnético. Por lo tanto, en el compuesto **54** ambos fenoxo y $\mu_{1,1}$ -azida transmiten acoplamiento ferromagnético, mientras que en el compuesto [Ni₃(L³)₂(OAc)₂($\mu_{1,1}$ -N₃)₂(H₂O)₂] solo el último tipo de puente transmite acoplamiento ferromagnético, lo que conduce a un acoplamiento ferromagnético más fuerte para el compuesto **54**.

Por otra parte hay que indicar que, aunque es bien sabido que el puente *syn-syn* acetato transmite acoplamiento antiferromagnético, cuando están presentes otros puentes, como en el caso del compuesto **54**, el acoplamiento ferromagnético se puede producir a través del fenómeno de la contracomplementariedad.¹⁹ De hecho, los cálculos DFT sobre compuestos dinucleares de Ni(II) con puentes difenoxo-acetato,¹⁰ donde el grupo acetato *syn-syn* se ha sustituido por dos moléculas de agua, muestran

claramente que el puente de acetato *syn-syn* proporciona una contribución ferromagnética para el canje magnético, a través de un mecanismo de contracomplementariedad, de, aproximadamente, $+10 \text{ cm}^{-1}$.

Como era de esperar, el doble puente coplanar $\mu_{1,1}$ -azida provoca un fuerte acoplamiento ferromagnético ($J_2 = 81,9 \text{ cm}^{-1}$). Por lo que sabemos, esta es la mayor interacción ferromagnética observada hasta el momento, transmitida por este tipo de puente entre iones Ni(II). Sin embargo, esta fuerte interacción ferromagnética, mediada por el puente $\mu_{1,1}$ -azida, en el compuesto **54** no se puede justificar solamente por la magnitud del ángulo puente Ni-N_{azida}-Ni, ya que compuestos con ángulos puentes similares exhiben valores de J mucho más bajos. Debe ser, pues, también una consecuencia de los otros ligandos coordinados a los iones Ni(II). De hecho, la influencia de los ligandos no-puente sobre la magnitud de J se ha demostrado ampliamente en la bibliografía.²⁰

Vale la pena mencionar que se han realizado medidas dinámicas de susceptibilidad magnética (ac), en función de la temperatura y a diferentes frecuencias sobre los compuestos **53** y **54**, pero, desgraciadamente, estas medidas demuestran que ninguno de los dos compuestos, ambos con un estado fundamental $S = 4$, exhiben relajación lenta de la magnetización y, por consiguiente, tampoco comportamiento de SMM, incluso en presencia de un pequeño campo externo dc de 1000 G, que suprime total o parcialmente la posible relajación de la magnetización por el proceso de túnel cuántico.

El siguiente complejo, denominado compuesto **55**, tiene dos tipos diferentes de vías de canje entre los iones Ni(II): cloro/fenoxo (descrito por J_1 y J_2) y di- μ_3 -cloro (descrito por J_3). Comencemos con la vía de intercambio di- μ_3 cloro. Aunque en la bibliografía se haya publicado la caracterización estructural y magnética de un cierto número de complejos de Ni(II) con puentes dicloro,²¹ todavía no se han establecido correlaciones magneto-estructurales claras para este tipo de compuestos. No obstante, los datos magneto-estructurales experimentales para este tipo de complejos Ni(II) indican que los complejos pentacoordinados suelen presentar interacciones antiferromagnéticas, mientras que los iones Ni(II) hexacoordinados, octaédrica o pseudooctaédricamente, muestran interacciones ferromagnéticas con valores de J entre $+5$ y $+15 \text{ cm}^{-1}$. Sin embargo, si los iones Ni(II) están distorsionados tetragonalmente, el acoplamiento tiende a ser antiferromagnético. Por otra parte, también se debe indicar que la estructura simétrica de tipo cubo, que se ha publicado recientemente²² $[\text{Ni}(\mu_3\text{-Cl})\text{Cl}(\text{HL}^4)]_4$ ($\text{HL}^4 = 2\text{-metil-1-(piridin-2-il)propano-2-ol}$), y que solo contiene vías de

intercambio tipo di- μ_3 -cloro entre los iones Ni(II), presenta un acoplamiento ferromagnético con $J = +11,5 \text{ cm}^{-1}$.

En nuestro complejo **55** los iones Ni(II), conectados por puentes di- μ_3 -cloro, presentan una geometría octaédrica distorsionada y, por lo tanto, se debe esperar interacción ferromagnética para este tipo de canje, lo que, junto con los resultados teóricos, corroboraría el conjunto experimental de los valores de J donde J_3 es ferromagnético.

Por otra parte, para las vías fenoxo/cloro descritas por J_1 y J_2 , podemos indicar que se espera que la interacción magnética, a través de la vía de canje correspondiente al puente fenoxo, sea antiferromagnética y de magnitud media a fuerte, ya que el ángulo Ni-O-Ni es de, aproximadamente, 114° . Esta interacción puede ser compensada por la interacción ferromagnética débil que se espera a través del puente cloro simple. Este efecto de contrabalance magnético se ha observado, por ejemplo, en dos complejos dinucleares de Ni(II) con puentes fenoxo/cloro publicados anteriormente^{18c,23}. Estos dos complejos son, por una parte $[\text{Ni}_2(\text{L})(\mu\text{-Cl})(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (L = 2,6-bis[*N*-(2-hydroxibencil)-*N'*-{2-(dimetilamino)etil}aminometil]-4-metilfenol,) y por otra, el complejo $[\text{Ni}_2(\text{L})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]2\text{H}_2\text{O} \cdot 0,4(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ (L = 2,6-bis(*N,N'*-dimetiletilenaminoformidoil)-4-metilfenol), en los que encontramos unos ángulos Ni-O-Ni y Ni-Cl-Ni de 105° y $85,35^\circ$, respectivamente junto a una constante de acoplamiento magnético $J = -1,17 \text{ cm}^{-1}$, para el primero de ellos mientras que en el segundo, con ángulos Ni-O-Ni y Ni-Cl-Ni de $103,6^\circ$ y $83,78^\circ$, respectivamente, el parámetro de acoplamiento magnético es $J = +5,0 \text{ cm}^{-1}$. En este último caso, el descenso de la interacción antiferromagnética a través del puente fenoxo (Ni-O-Ni) se debe a que comienza a predominar una interacción ferromagnética a través del puente Ni-Cl-Ni. En el caso de nuestro compuesto (**55**), con un mayor ángulo Ni-O-Ni (aproximadamente 114°), se espera una interacción antiferromagnética más fuerte para el acoplamiento magnético transmitido por los puentes fenoxo/cloro, lo que está en consonancia con los valores teóricos de J .

Por último, comentar que los complejos de Ni(II), con, únicamente, un puente fenoxo entre los iones metálicos, son raros,²⁴ y que muestran ángulos Ni-O-Ni mayores de 100° . En consecuencia, muestran interacciones AF entre los iones Ni(II). A nuestro parecer, el compuesto **56** es el primer ejemplo presentado hasta la fecha de un sistema trinuclear de Ni(II) con solo un tipo de puente de esta naturaleza. Por lo tanto, no sorprende la interacción AF observada para el compuesto **56** a través de la vía de intercambio formada por un grupo fenoxo puente simple con un ángulo Ni-O-Ni de, aproximadamente, 119° .

5.6.- CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO 5

1.- El ligando politópico flexible y versátil N, N'-dimetil-N, N'-bis (2-hidroxi-3-metoxi-5-metilbencil) etilendiamina ha permitido la preparación de seis nuevos complejos polinucleares de Ni(II) con estructuras poco comunes, o al menos singulares, y con diferente nuclearidad, desde dinucleares (Ni₂) a tetranucleares (Ni₄), en las que el ligando adopta variedad de modos de coordinación de tipo puente entre diferentes centros metálicos.

2. Hemos observado que los coligandos aniónicos (azida, cloruro, acetato y acetilacetato) y las condiciones de reacción desempeñan un papel decisivo en la determinación de la estructura final de estos compuestos y, por lo tanto, en sus propiedades magnéticas.

3.- El compuesto **51** contiene una unidad catiónica Ni₂ con puentes mixtos triples di-μ-fenoxo/μ_{1,1}-azida, que son muy poco comunes, mientras que el compuesto **52** está formado a partir de la misma unidad catiónica Ni₂ presente en el compuesto **51**, cocrystalizada con unidades neutras Na₂Ni₂, en las que puentes μ_{1,1,1}-azida dobles, conectan los iones Ni(II), y además también están presentes los contraaniones azida. Los compuestos **53** y **54** son complejos tetranucleares Ni₄ con estructuras tipo dicubano defectuoso (*defective dicubane*) y lineal, respectivamente. Por lo que respecta al complejo **53** podemos indicar que tiene dos tipos distintos de puentes mixtos, μ-fenoxo/μ_{1,1,1}-azido y μ_{1,1}-azido/μ_{1,1,1}-azido y un doble puente di-μ_{1,1,1}-azido, que conecta las caras que comparten los iones Ni(II). En el complejo **54**, los triples puentes mixtos μ-fenoxo/μ_{1,1}-azida/syn-syn acetato, que son muy inusuales, conectan los átomos centrales y terminales Ni(II), mientras que un fragmento de doble puente plano μ_{1,1,1}-azido conecta los iones centrales Ni(II). El complejo **55** tiene una estructura tipo dicubano defectuoso con puentes mixtos dobles μ-fenoxo/μ_{1,1}-cloro y puentes di-μ_{1,1,1}-cloro. Por último el complejo **56** tiene una estructura trinuclear no lineal con puentes individuales μ-fenoxo muy poco comunes.

4.- Los compuestos **52**, formado por dos unidades dinucleares diferentes de Ni₂ y Na₂Ni₂ cocrystalizadas en la estructura, **53**, con estructura tetranuclear Ni₄ de dicubano defectuoso, el **54** con una estructura hexanuclear lineal Na₂Ni₄ y el **56** con una estructura trinuclear doblada, teniendo en cuenta los tipos de puentes que poseen, son únicos y se describen por primera vez.

5.- El análisis de las propiedades magnéticas revela que en los complejos **51-54** todas las especies magnéticas transmiten interacciones ferromagnéticas que conducen a diferentes estados fundamentales, $S = 2$ para los compuestos **51** y **52** y $S = 4$ en el caso de los compuestos **53** y **54**. En el complejo **55**, los puentes dobles mixtos μ -fenoxo/ μ_3 -cloro y los puentes di- μ_3 -cloro provocan interacciones antiferro- y ferromagnéticas, respectivamente, dando lugar a un estado fundamental $S = 0$. El complejo **56** muestra una interacción antiferromagnética entre los iones Ni(II) que se transmite a través de grupos fenoxo puente simples y que conduce a un estado fundamental $S = 1$. Los cálculos DFT, basados en las estructuras obtenidas a partir de la DRXM, muestran que los valores de J calculados están de acuerdo en signo y magnitud con los obtenidos experimentalmente.

6.- Los valores de las distintas constantes de acoplamiento para los compuestos 51-56 se han justificar mediante las correlaciones magneto-estructurales, teóricas y experimentales, disponibles para complejos dinucleares de Ni(II) y por la establecidas en este trabajo.

7.- Las medidas en campo alterno demuestran que los complejos que tienen un estado fundamental $S = 4$ no presentan comportamiento de SMM.

5.7- BIBLIOGRAFÍA

¹ (a) A.K. Boudalis, M. Pissas, C.P. Raptopoulou, V. Psycharis, B. Abarca, R. Ballesteros, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 10674-10681; (b) A. Ferguson, J. Lawrence, A. Parkin, J. Sánchez-Benítez, K.V. Kamenev, E.K. Brechin, W. Wernsdorfer, S. Hill, M. Murrie. *Dalton Trans.*, **2008**, 6409; (c) A. Bell, G. Aromi, S.J. Teat, W. Wernsdorfer, R.E.P. Winpenny. *Chem. Commun.*, **2005**, 2808; (d) D. Alexandropoulos, C. Papatriantafyllopoulou, G. Aromi, O. Roubeau, S.J. Teat, S.P. Perlepes, G. Christou, T.C. Stamatou. *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 3962-3964; (e) S. Petit, P. Neugebauer, G. Pilet, G. Chastanet, AL Barra, A.B. Antunes, W. Wernsdorfer, D. Luneaus. *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 6645 y sus referencias; (f) R. Biswas, Y. Ida, M.L. Baker, S. Biswas, P. Kar, H. Nojiri, T. Ishida, A. Ghosh. *Chem.- Eur. J.*, **2013**, 19, 3943; (g) H. Andrés, R. Basler, A.J. Blake, C. Cadiou, G. Chaboussant, C.M. Grant, H.U. Güdel, M. Murrie, S. Parson, C. Paulsen, F. Semadini, V. Villar, W. Wernsdorfer, R.E.P. Winpenny. *Chemistry*, **2002**, 8, 4867; (h) R.T.W. Scott, L.F. Jones, I. Tidmarsh, S.B. Breeze, R.H.

Layes, J. Wolowska, D.J. Stone, A. Collins, S. Parsons, W. Wernsdorfer, G. Aromi, E.J.L. McInnes, E.K. Brechin. *Chem.- Eur. J.*, **2009**, 15, 12389.

² (a) A.K. Boudalis, M. Pissas, C.P. Raptopoulou, V. Psycharis, B. Abarca, R. Ballesteros, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 10674-10681; (b) A. Ferguson, J. Lawrence, A. Parkin, J. Sánchez-Benítez, K.V. Kamenev, E.K. Brechin, W. Wernsdorfer, S. Hill, M. Murrie. *Dalton Trans.*, **2008**, 6409; (c) A. Bell, G. Aromi, S.J. Teat, W. Wernsdorfer, R.E.P. Winpenny. *Chem. Commun.*, **2005**, 2808; (d) D. Alexandropoulos, C. Papatriantafyllopoulou, G. Aromi, O. Roubeau, S.J. Teat, S.P. Perlepes, G. Christou, T.C. Stamatou. *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 3962-3964; (e) S. Petit, P. Neugebauer, G. Pilet, G. Chastanet, AL Barra, A.B. Antunes, W. Wernsdorfer, D. Luneau. *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 6645 y sus referencias; (f) R. Biswas, Y. Ida, M.L. Baker, S. Biswas, P. Kar, H. Nojiri, T. Ishida, A. Ghosh. *Chem.- Eur. J.*, **2013**, 19, 3943; (g) H. Andrés, R. Basler, A.J. Blake, C. Cadiou, G. Chaboussant, C.M. Grant, H.U. Güdel, M. Murrie, S. Parson, C. Paulsen, F. Semadini, V. Villar, W. Wernsdorfer, R.E.P. Winpenny. *Chemistry*, **2002**, 8, 4867; (h) R.T.W. Scott, L.F. Jones, I. Tidmarsh, S.B. Breeze, R.H. Layes, J. Wolowska, D.J. Stone, A. Collins, S. Parsons, W. Wernsdorfer, G. Aromi, E.J.L. McInnes, E.K. Brechin. *Chem.- Eur. J.*, **2009**, 15, 12389.

³ O. Kahn. *Molecular Magnetism*, VCH, Weinheim, Germany, **1993**.

⁴ (a) D. Gatteschi, O. Kahn, J.S. Miller, F. Palacio (eds). *Magnetic Molecular Materials*, Kluwer Academic, Dordrecht, **1991**; (b) E. Coronado, P. Delhaes, D. Gatteschi, J.S. Miller J.S (eds). *Magnetic Molecular Materials: From Molecular Assemblies to the Devices*, Kluwer, Dordrecht, **1996**; (c) O. Kahn, *Magnetism: A Supramolecular Function*, Kluwer, Dordrecht, **1996**; (d) J.S. Miller, M. Drillon (eds). *Magnetism: Molecules to Materials* vol. I-V, Wiley-VCH, Weinheim, **2001-2005**; (e) Y.-F. Song, G. A. van Albada, J. Tang, I. Mutikainen, U. Turpeinen, C. Massera, O. Roubeau, J. Sanchez Costa, P. Gamez, J. Reedijk. *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 4944.

⁵ (a) L.K. Das, A. Biswas, C.J. Gómez-García, M.G.B. Drew, A. Ghosh. *Inorg. Chem.*, **2014**, 53, 434; (b) P. Mukherjee, M.G.B. Drew, C.J. Gómez-García, A. Ghosh. *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 4817.

⁶ N.F. Chilton, R.P. Anderson, L.D. Turner, A. Soncini, K.S. Murray. *J. Comput. Chem.*, 2013, **34**, 1164.

⁷ R. Boca. *Coord. Chem. Rev.*, 2004, **248**, 757.

⁸ A.J. Mota, A. Rodríguez-Diéguez, M.A. Palacios, J.M. Herrera, D. Luneau, E. Colacio. *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 8986.

- ⁹ P. Mukherjee, M.G.B. Drew, C.J. Gómez-García, A. Ghosh. *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 5848.
- ¹⁰ M.A. Palacios, A.J. Mota, J.E. Perea-Buceta, F.J. White, E.K. Brechin, E. Colacio. *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 10156-10165.
- ¹¹ (a) R. Biswas, S. Giri, S.K. Saha, A. Ghosh. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 2916–1927; (b) K.K. Nanda, L.K. Thompson, J.N. Bridson, K. Nag. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1994**, 1337; (c) M.A. Halcrow, J.S. Sun, J.C. Huffman, G. Christou. *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 4167-4177; (d) J.M. Clemente-Juan, B. Chansou, B. Donnadiou, J.P. Tuchagues. *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 5515; (e) X.H. Bu, M. Du, L. Zhang, D.Z. Liao, J.K. Tang, R.H. Zhang, M. Shionoya. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2001**, 593.
- ¹² J. Ribas, A. Escuer, M. Montfort, R. Vicente, R. Cortes, L. Lezama, T. Rojo. *Coord.Chem. Rev.*, **1999**, 193-195, 1027-1068.
- ¹³ E. Ruiz, J. Cano, S. Alvarez, P. Alemany. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 11122.
- ¹⁴ R. Biswas, S. Mukherjee, P. Kar, A. Ghosh. *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 8150.
- ¹⁵ A. Solanki, M. Monfort, S.B. Baran Kuma. *J. Mol. Struct.*, **2013**, 1050, 197.
- ¹⁶ S.H. Zhang, N. Li, C.M. Ge, C. Feng, L.F. Ma. *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 3000.
- ¹⁷ (a) A. Escuer, G. Aromí. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 472; (b) S. Tandon, S.D. Bunge, R. Rakosi, Z. Xu, L.K. Thompson. *Dalton, Trans.*, **2009**, 6536; (c) X.-T. Wang, B.W. Wang, Z.M. Wang, W. Zheng, S. Gao. *Inorg. Chim. Acta*, **2008**, 361, 3895.
- ¹⁸ (a) R. Koner, S. Hazra, M. Fleck, A. Jana, C.R. Lucas, S. Mohanta. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 4982; (b) S.K. Dey, N. Mondal, M.S.E. Fallah, R. Vicente, A. Escuer, X. Solans, M. Font-Bardía, T. Matsushita, V. Gramlich, S. Mitra. *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 2427; (c) A. Banerjee, R. Singh, D. Chopra, E. Colacio, K.K. Rajak, *Dalton Trans.*, **2008**, 6539; (d) S. Sasmal, S. Hazra, P. Kundu, S. Dutta, G. Rajaraman, C. Sañudo, S. Mohanta. *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 7257.
- ¹⁹ (a) P. Mukherjee, M.G.B. Drew, V. Tangoulis, M. Estrader, C. Diaz, A. Ghosh. *Inorg. Chem. Commun.*, **2009**, 12, 929; (b) J. Ruiz, A.J. Mota, A. Rodríguez-Diéguez, I. Oyarzabal, J.M. Seco, E. Colacio. *Dalton Trans.*, **2012** 41, 14265.
- ²⁰ P. Román, C. Guzmán-Miralles, A. Luque, J.L. Beitia, J. Cano, F. Lloret, M. Julve, S. Alvarez. *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 3741.
- ²¹ (a) B. Tong, S.C. Chang, E.E. Carpenter, C.J. O'Connor, J.O. Lay Jr., J.O.R.E. Norman. *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, 302, 855; (b) G.A. van Albada, J.J.A. Kolnaara, W.

J.J. Smeets, A.L. Spek, J. Reedijk. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 1337; (c) E. Viñuelas-Zahinos, F. Luna-Giles, P. Torres-García, A. Bernalte-García. *Polyhedron*, **2009**, 28, 1362.

²² S. Hameury, L. Kayser, R. Pattacini, G. Rogez, W. Wernsdorfer, P. Braunstein. *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 5013.

²³ E.R. Quijano, E.D. Stevens, C.J. O'Connor. *Inorg. Chim. Acta*, **1990**, 177, 267.

²⁴ S. Mandal, V. Balamurugan, F. Lloret, R. Mukherjee. *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 7544.

CAPÍTULO 6

IMÁN MOLECULAR Ni-Dy

CAPÍTULO 6- IMÁN MOLECULAR Ni-Dy

6.1- INTRODUCCIÓN

La mayoría de los nanoimanes son complejos de metales de transición 3d, pero recientemente ha surgido una nueva generación de SMMs que se basan en compuestos de coordinación (3d-4f). De hecho, los primeros SMMs 3d-4f fueron sintetizados por el grupo de Osa y colaboradores en 2004¹¹. Se trataba de complejos de Cu(II) con Dy o Tb. Desde entonces el número de compuestos con estas características ha ido en aumento, por lo que se ha ido creando una amplia bibliografía al respecto.

En la mayoría de los casos una forma de sintetizar estos compuestos es emplear ligandos que poseen dos cavidades: una interna, que es ocupada por el metal de transición, generalmente con una coordinación N_2O_2 y una externa, que es ocupada por el metal lantánido que, al ser un ácido más duro, según la terminología de Pearson, posee un carácter más oxofílico y se coordina de forma O_2-O_2 y O_2-O_3 .

En este capítulo se describen la estructura y el comportamiento magnético de un complejo Ni-Dy que posee propiedades de molécula imán, el cual ha sido sintetizado a partir del ligando H_2L y cuya fórmula es $[(NO_3)NiDy(\mu-L)(NO_3)_2(H_2O)] \cdot CH_3OH$.

6.2- SÍNTESIS DEL COMPUESTO $[(NO_3)NiDy(\mu-L)(NO_3)_2(H_2O)] \cdot CH_3OH$

Una suspensión que contiene 0,038 g (0,1 mmol) del ligando H_2L en 5 ml de metanol se añade a una disolución de 0,028 g (0,1 mmol) de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ en 5 ml del mismo disolventel Se obtiene una disolución verde clara a la cual, bajo agitación suave, se le añade una disolución de $Dy(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (0,1 mmol, 0,045 g). La disolución resultante se agita durante 1 hora y se filtra sobre papel, para eliminar impurezas o reactivos que no han reaccionado. Se deja a temperatura ambiente y, al cabo de unos días, aparecen unos cristales de color verde claro que son caracterizados por DRXM, IR, AE. Rendimiento: 72 %. Análisis Elemental. Calculado para $C_{23}H_{36}N_5O_{15}DyNi$; C, 32,74; H, 4,30; N, 8,30. Experimental: C, 33,02; H, 4,74; N, 8,08. IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(NO_3^-)$ 1383 (vs), 831 (w), 734 (vw).

6.3- DESCRIPCIÓN DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA

Los parámetros cristalográficos y una selección de longitudes y ángulos de enlace para el complejo de este capítulo se recogen en el apéndice, Tabla Ap.7.

El complejo **61** está formado por entidades neutras dinucleares $[(\text{NO}_3)\text{NiDyL}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (Figura 6.1), en las que los átomos de Ni(II) y Dy(III) están unidos por medio de los oxígenos O(1) y O(3) pertenecientes a los grupos fenólicos del ligando desprotonado (L^{-2}). El átomo de Ni(II) ocupa el lugar interno de coordinación N_2O_2 del ligando y el Dy(III) se sitúa en el lugar externo de coordinación O_4 . Por lo tanto, podemos indicar que el ligando presenta el modo de coordinación *c* de la Figura 1.2, es decir, utiliza los 6 átomos dadores para coordinarse a ambos metales, los dos átomos de oxígeno desprotonados de los grupos fenólicos actúan de mapuente y los otros cuatro de forma monodentada.

El Ni(II), hexacoordinado, presenta una coordinación octaédrica N_2O_4 muy distorsionada. Por una parte se coordina con 4 átomos del ligando; los dos átomos de nitrógeno N(1) y N(2), con distancias de enlace respectivas de 2,07 y 2,08 Å, y los dos átomos de oxígeno, O(1) y O(3) de los grupos fenólicos con distancias de enlace 1,99 Å y 2,05 Å. Por otra parte, y para completar la hexacoordinación, se encuentra unido a dos átomos de oxígeno O(5) y O(6) de un grupo nitrato coordinado de modo quelato bidentado. Estos átomos, O(5) y O(6), se encuentran a una distancia ligeramente superior a los dos oxígenos fenólicos, siendo las distancias respectivas de 2,157 y 2,190 Å. La coordinación modo quelato del nitrato es la responsable de la gran distorsión octaédrica que presenta el átomo de Ni(II) ya que el ángulo de los dos átomos oxígeno y el átomo de níquel (O-Ni-O) tiene un valor de 59,17°.

El Dy(III) presenta una coordinación O_9 con geometría de prisma trigonal triapicado, formada por los cuatro átomos de oxígeno del ligando (los dos átomos de oxígeno de los grupos fenólicos O(1) y O(3), y los dos átomos de oxígeno de los grupos metoxi O(2) y O(4) con distancias de enlace de $\approx 2,28$ Å y $\approx 2,50$ Å respectivamente), cuatro átomos de oxígeno de dos grupos nitrato coordinados de modo quelato bidentados (O8, O9, O10 y O11) y, para completar la nonacoordinación, un átomo de oxígeno de una molécula de agua coordinada (O1W) (Figura 6.1).

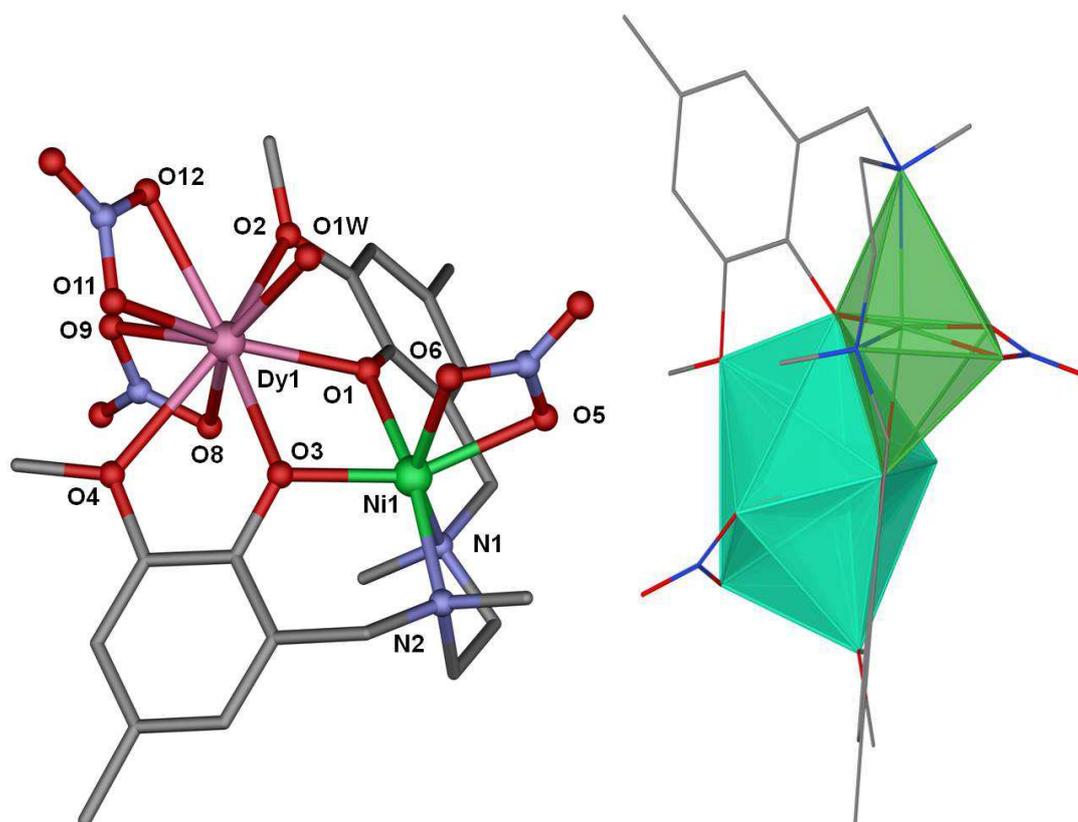


Figura 6.1- Izquierda: vista del complejo **61**. Los átomos de hidrógeno y el disolvente de cristalización se han omitido por claridad. Código de colores: C, gris; O, rojo; N, azul claro; Ni, verde; Dy, rosa. Derecha: poliedros de coordinación de los átomos metálicos.

Tal y como se puede apreciar en la Figura 6.2, en este complejo el fragmento puente $\text{Dy}(\text{O})_2\text{Ni}$ es prácticamente plano, ya que los ángulos diedros entre los planos DyO1O3 y NiO1O3 (ángulo bisagra respecto al eje O1O3) o bien entre los planos DyO3Ni y DyO1Ni (ángulo bisagra respecto al eje DyNi) son de $9,59^\circ$ y $12,74^\circ$ respectivamente.

Es de destacar que dentro de la red cristalina la distancia intermolecular más corta, entre iones metálicos del mismo tipo, es de $6,889 \text{ \AA}$ para los iones $\text{Ni}(\text{II})$ y de $8,512 \text{ \AA}$ para los iones $\text{Dy}(\text{III})$.

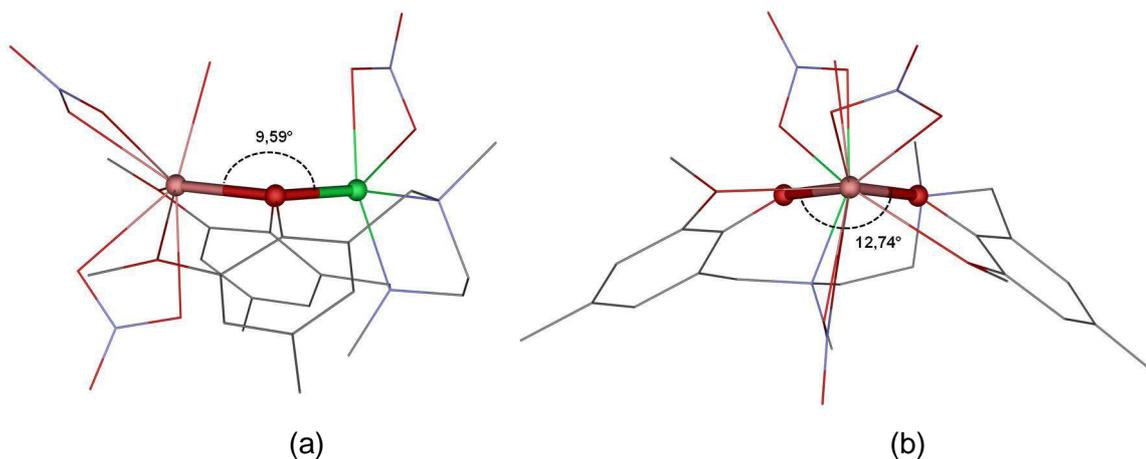


Figura 6.2- (a) Vista del complejo **61** en la dirección del eje O-O y valor del ángulo diedro entre los planos O1DyO3 y O1NiO3. (b) Vista en la dirección del eje Dy-Ni y valor del ángulo diedro entre los planos DyO3Ni y DyO1Ni.

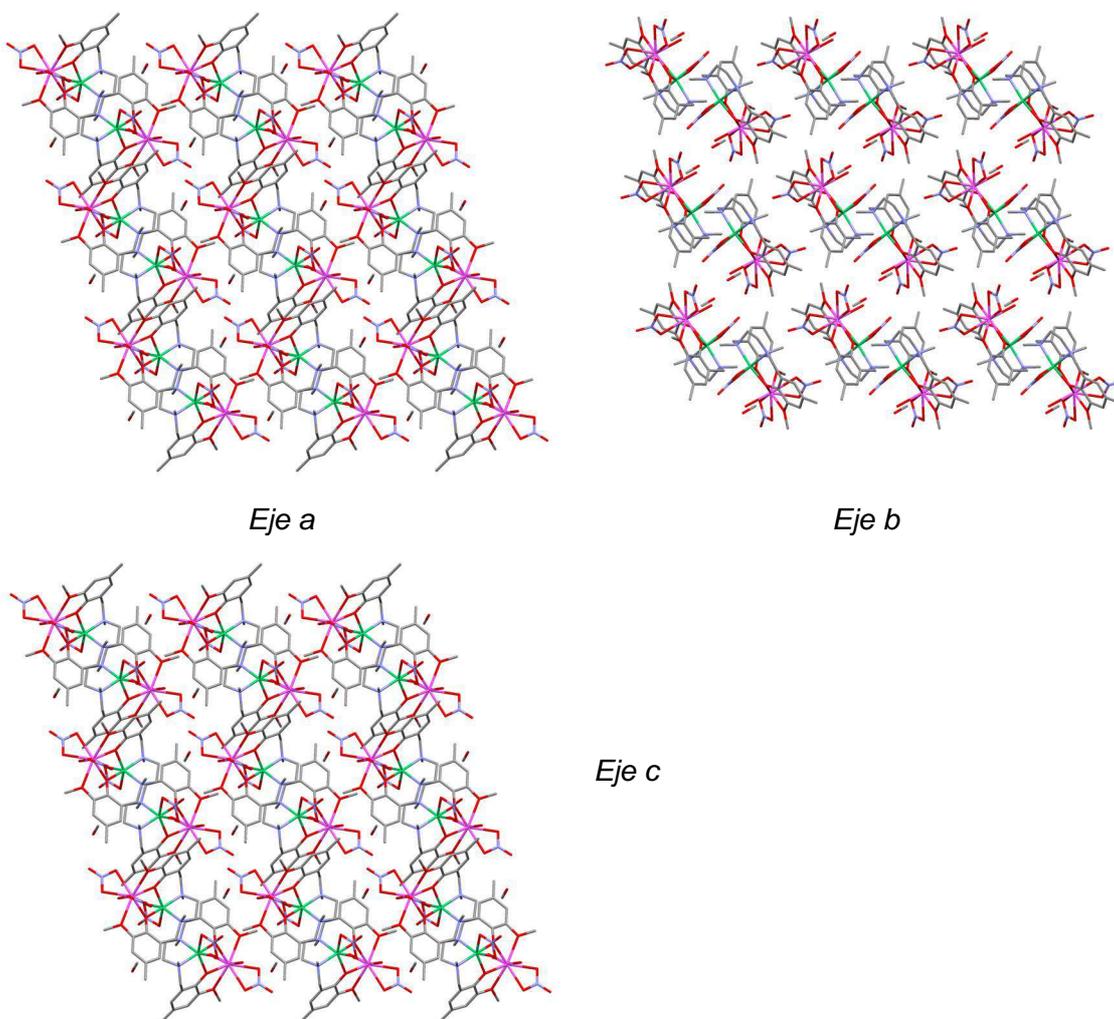


Figura 6.3- Empaquetamientos del complejo **61** en la dirección del eje a (arriba izquierda), eje b (arriba derecha) y eje c (abajo izquierda).

6.4.- PROPIEDADES MAGNÉTICAS DEL COMPLEJO 61

Las propiedades magnéticas del compuesto **61** se recogen en la Figura 6.4 en la forma $\chi_M T$ vs T (donde χ_M es la susceptibilidad magnética del compuesto).

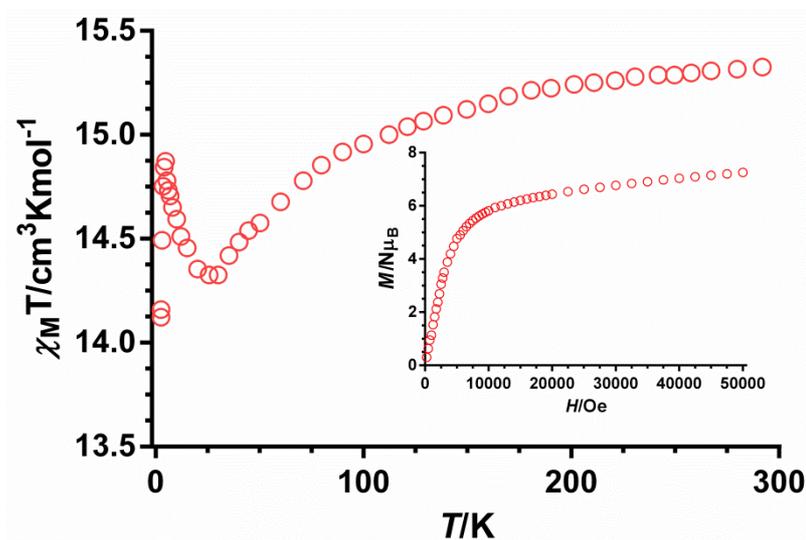


Figura 6.4.- Dependencia de $\chi_M T$ con la temperatura para el complejo **61**. Interior Dependencia con el campo de la magnetización.

A temperatura ambiente, el producto $\chi_M T$ ($15,32 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$), está en buen acuerdo con el esperado para un ión Dy(III) ($4f^9$, $J = 15/2$, $S = 5/2$, $L = 5$, $g = 4/3$, ${}^6H_{15/2}$) en la aproximación del ión libre y un ión Ni(II) ($S = 1$ con $g = 2$) de $15,32 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. Al disminuir la temperatura, el producto $\chi_M T$, primero disminuye hasta alcanzar un mínimo a 30 K ($14,32 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$), posteriormente aumenta hasta alcanzar un máximo a 4,5 K ($14,87 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$) y finalmente disminuye bruscamente hasta un valor de $14,12 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ a 2 K. La disminución de $\chi_M T$ a alta temperatura se debe a la despoblación de los niveles M_J del ión lantánido, que se originan a consecuencia del desdoblamiento del término de acoplamiento espín-órbita $J = 15/2$ por efecto del campo de los ligandos. El aumento de $\chi_M T$ por debajo de 40 K se debe a la interacción ferromagnética entre los iones Ni(II) y Dy(III) y, finalmente, el descenso brusco a muy baja temperatura se debe esencialmente al efecto de interacciones intermoleculares y/o del desdoblamiento a campo cero del ión Ni(II). Hay que señalar que la inmensa mayoría de compuestos Ni(II) Dy(III) con doble puentes fenóxido entre estos iones, presentan interacción ferromagnética entre Ni(II) y Dy(III).^{2,3}

Con objeto de comprobar si el complejo **61** presenta comportamiento de molécula imán, se han llevado a cabo medidas de susceptibilidad magnética, en función tanto de la temperatura como de la frecuencia, en campo alterno.

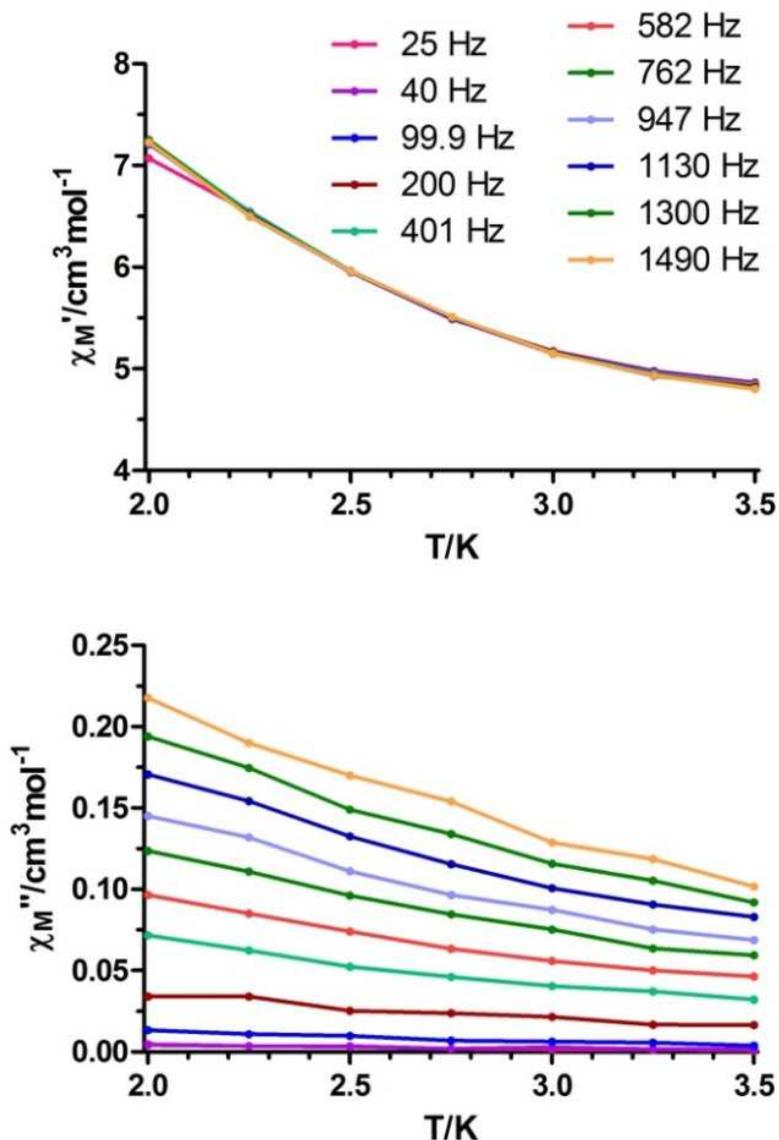


Figura 6.5.- Dependencia con la temperatura de la susceptibilidad ac en fase, χ_M' (arriba) y fuera de fase χ_M'' (abajo) a las frecuencias indicadas en ausencia de campo para el complejo **61**.

Desafortunadamente, como se puede ver en la Figura 6.5, la señal fuera de fase de dicho complejo sólo muestra una ligera dependencia de la frecuencia en ausencia de campo externo, sin máximo alguno por encima del límite del aparato.

Este comportamiento puede ser debido a que el complejo **61** no presenta comportamiento de molécula imán significativo, o bien, debido a una relajación rápida

de la magnetización a través de un túnel cuántico. Sin embargo, cuando las medidas se realizan en presencia de un pequeño campo externo dc de 1000 Oe con objeto de suprimir el efecto túnel, el complejo **61** muestra relajación lenta de la magnetización por debajo de 6 K, con máximos en la señal fuera de fase (χ_M'') en el rango 2,25 K (150 Hz) – 3,5 K (1488 Hz), Figura 6.6.

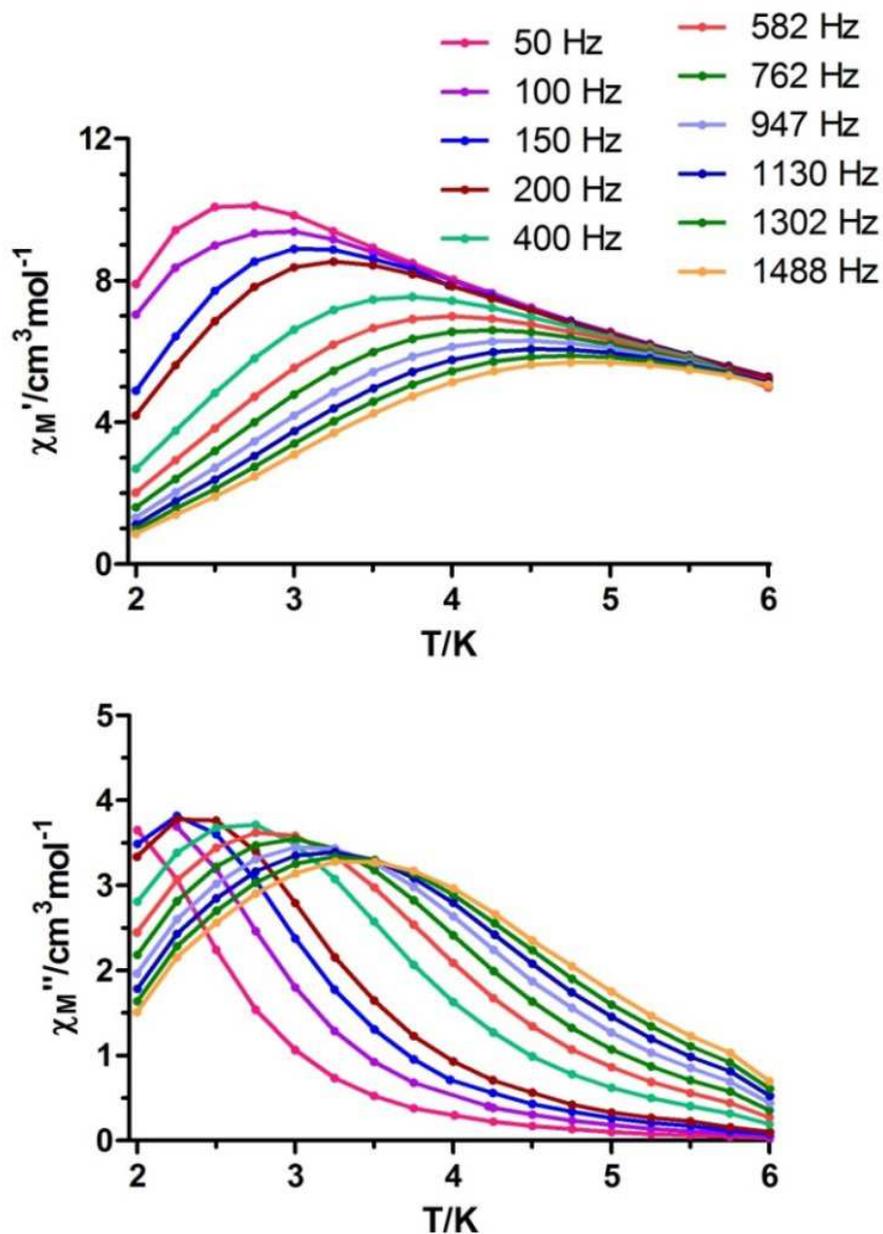


Figura 6.6.- Dependencia con la temperatura de la susceptibilidad ac en fase, χ_M' (arriba) y fuera de fase, χ_M'' (abajo), a las frecuencias indicadas en presencia de un campo $H_{dc} = 1000$ Oe para el complejo **61**.

A partir de las temperaturas y frecuencias en las que se obtiene el valor máximo de la susceptibilidad fuera de fase en el complejo **61** y utilizando la ecuación de Arrhenius ($\tau = \tau_0 e^{(\Delta/k_B T)}$), se estima que la barrera de activación térmica de este compuesto es de 14,47 K y que la velocidad de cambio de la magnetización si no hubiese barrera de activación (τ_0) es de $1,32 \cdot 10^{-6}$ s (Figura 6.7).

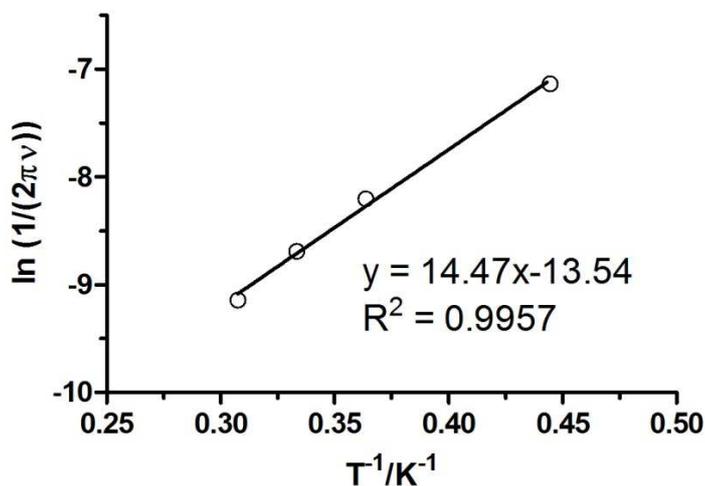


Figura 6.7.- Gráfica de Arrhenius para el complejo **61**.

Estos valores se han comprobado a partir de los tiempos de relajación. Para ello, primero se ha representado la susceptibilidad fuera de fase frente a la frecuencia (ν) y las curvas obtenidas se han ajustado a la ecuación Casimir-Du Prè⁴, logrando así el valor del tiempo de relajación (τ) a diferentes temperaturas (Figura 6.8, Tabla 6.1).

Tabla 6.1.- Tiempos de relajación para el complejo **61**.

T (K)	τ (s)
2,25	0,000942
2,5	0,000546
2,75	0,000358
3	0,000251
3,25	0,000187
3,5	0,000147
3,75	0,000118
4	0,000095

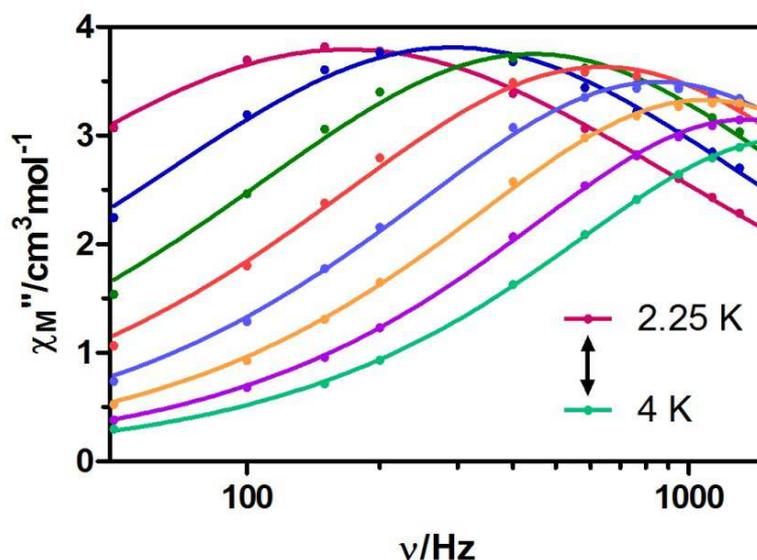


Figura 6.8.- Variación de la susceptibilidad ac fuera de fase en función de la frecuencia a diferentes temperaturas para el complejo **61**. Las líneas sólidas representan el mejor ajuste correspondiente a la ecuación de Casimir-Du Prè.

Los tiempos de relajación muestran dependencia con la temperatura, lo que nos permite construir la gráfica Arrhenius. El ajuste lineal lleva a unos valores del término pre-exponencial (τ_0) y de energía de activación (U_{eff}) de $5,14 \cdot 10^{-6}$ s y 11,69 K, que concuerdan con los valores obtenidos anteriormente (Figura 6.9).

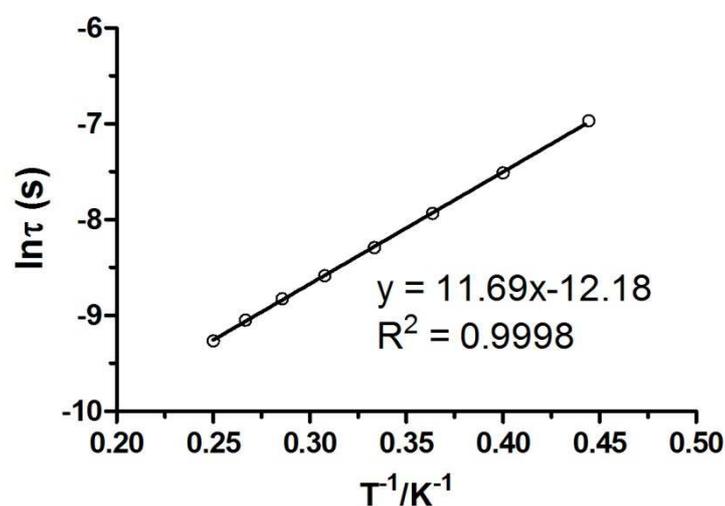


Figura 6.9.- Gráfica de Arrhenius para el complejo **61**.

Cabe destacar que los valores de τ_0 obtenidos son mayores que los esperados para SMMs en los que sólo tiene lugar el proceso de relajación Orbach, lo que sugiere que la relajación a través del túnel cuántico, a muy baja temperatura, no ha sido suprimida

completamente mediante la aplicación del campo. De hecho, los valores del parámetro α obtenidos a partir de las gráficas Cole-Cole y del ajuste al modelo de Debye (Figura 6.10, Tabla 6.2),⁵ que varían entre 0,34 (2,25 K) y 0,09 (4 K), indican la presencia de más de un proceso de relajación. Dicho parámetro determina la anchura de la distribución de los tiempos de relajación, de manera que $\alpha = 1$ indica la presencia de varios procesos de relajación, mientras que $\alpha = 0$ representa un único proceso de relajación.

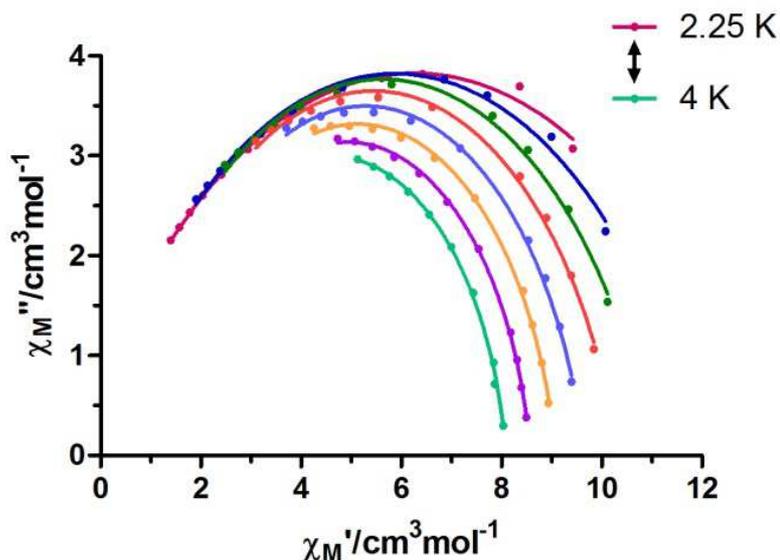


Figura 6.10.- Gráficas Cole-Cole para el complejo 61.

Tabla 6.2.- Tiempos de relajación para el complejo 61.

T (K)	α
2,25	0,34
2,5	0,28
2,75	0,23
3	0,18
3,25	0,14
3,5	0,11
3,75	0,09
4	0,09

El valor de la barrera de activación térmica obtenida para este complejo es similar a los observados en sistemas Ni(II)-Ln(III) que contienen un único ion lantánido (Tabla 6.3), aunque se encuentra en la parte baja del intervalo de valores observados para los SMMs. Este hecho se puede deber a los dos siguientes factores:

- Los electrones 4f de los iones lantánido están protegidos por los electrones 5s y 5p y, por lo tanto, las interacciones de canje entre iones 3d y 4f suelen ser muy débiles. Dicha debilidad hace que la separación entre el nivel fundamental y los niveles excitados degenerados sea relativamente pequeña, lo que disminuye la barrera de energía para la reorientación de la magnetización y por lo tanto, empeora las propiedades de molécula imán.
- Los iones 3d pueden crear un campo transversal para los iones lantánido, lo que favorece el túnel cuántico.

En vista de los resultados obtenidos, una estrategia para mejorar las propiedades de SMM sería la de sustituir los iones paramagnéticos por iones diamagnéticos, tales como Zn(II) o iones Ni(II) con geometría plano cuadrada, dado que de este modo se eliminarían las interacciones débiles de canje entre los iones M(II) y Ln(III). Además, la presencia de los iones diamagnéticos mitigaría las interacciones intermoleculares, reduciendo así el túnel cuántico. De este modo, el valor más alto de barrera energética obtenida en sistemas Ni(II)-Ln(III), con iones Ni(II) plano cuadrados, es de 85 K (en ausencia de campo externo) y corresponde a un sistema pentanuclear $\{\text{Ni}_2\text{Dy}_3\}$.⁶ Los complejos trinucleares Zn(II)-Dy(III)-Zn(II) preparados en nuestro grupo han demostrado tener barreras energéticas más altas (de entre 140 y 268 K sin campo externo aplicado),⁷ por lo que en un futuro se intentará sustituir los iones Cu(II) y Ni(II) de los complejos dinucleares presentados en este trabajo por iones diamagnéticos Zn(II).

Tabla 6.3.- Barreras de energía observados en sistemas Ni(II)-Ln(III) con un único ion Ln(III).

Complejo	U_{eff} (K)	τ_0 (s)	Ref.
$[Ni^{II}Dy^{III}(L^1)](ClO_4) \cdot 2CHCl_3 \cdot 2H_2O \cdot MeOH$	10,8 (3500 Oe)	$2,3 \cdot 10^{-5}$	8
$[Ni^{II}_3Dy^{III}(L^2)_6](ClO_4)_3$	a	a	9
$[Ni^{II}Dy^{III}(L^3)(NO_3)(H_2O)_4(MeCN)](NO_3)_2 \cdot MeCN \cdot H_2O$	a	a	10
$[Ni^{II}Tb^{III}(L^3)(NO_3)(H_2O)_4(MeCN)](NO_3)_2 \cdot MeCN \cdot H_2O$	a	a	10
$[Ni^{II}Dy^{III}(L^4)(NO_3)_3]$	7,6 / 19,1 (1000 Oe)	$7,2 \cdot 10^{-6}$ / $7,2 \cdot 10^{-7}$	11
$[Ni^{II}Dy^{III}(L^4)(OAc)(NO_3)_2]$	a	a	11
$[Ni^{II}Dy^{III}(L^4)(OBz)(NO_3)_2]$	9,2	$4,4 \cdot 10^{-6}$	12
$[Ni^{II}Dy^{III}(L^4)(9-An)_2(NO_3)]$	10,1	$3,4 \cdot 10^{-6}$	12
$[Ni^{II}Dy^{III}(L^5)(H_2O)_2(NO_3)_3]$	21,0 (1000 Oe)	$8,77 \cdot 10^{-8}$	13
$[Ni^{II}Tb^{III}(L^5)(H_2O)_2(NO_3)_3]$	13,0 (1000 Oe)	$1,38 \cdot 10^{-6}$	13
$[Ni^{II}Er^{III}(L^5)(H_2O)_2(NO_3)_3]$	20,1 (1000 Oe)	$7,13 \cdot 10^{-9}$	13
$[Ni^{II}Yb^{III}(L^5)(H_2O)_2(NO_3)_3]$	20,8 (1000 Oe)	$4,5 \cdot 10^{-9}$	13
$[Ni^{II}Dy^{III}(L^6)(OAc)(HFac)_2(MeOH)]$	a	a	14
$[Ni^{II}Tb^{III}(L^6)(OAc)(HFac)_2(MeOH)]$	14,9 (1000 Oe)	$2,1 \cdot 10^{-7}$	14
$[Ni^{II}Dy^{III}(L^7)(NO_3)_3]$	29,12	$3,21 \cdot 10^{-9}$	15
$[Ni^{II}Tb^{III}(L^7)(NO_3)_3]$	18,40	$7,39 \cdot 10^{-6}$	15

^a El máximo de la señal fuera de fase está por debajo del límite del aparato;

$H_3L^1 = (S)P[N(Me)N=CH-C_6H_3-2-OH-3-OMe]_3$;

$HL^2 = (py)_2C(H)(OH)$;

$H_2L^3 = 1,3$ -propanodilbis(2-iminometilen-6-metoxifenol);

$H_2L^4 = N,N',N''$ -trimetil- N,N'' -bis(2-hidroxi-3-metoxi-5-metilbencil)dietilentriamina

OBz = benzoato;

9-An = 9-antracencarboxilato;

$H_2L^5 = N,N'$ -2,2'-dimetilpropilendi(3-metoxisalicil-ideniminato);

$H_2L^6 = N,N'$ -bis(3-metoxi-2-oxibenciliden)-1,3-propanodiaminato;

HFac = hexafluoroacetilacetato;

$H_2L^7 = (R,R)$ - N,N' -bis(3-metoxisaliciliden)ciclohexano-1,2-diamina.

6.5.- CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO 6

1.- Se ha preparado un compuesto dinuclear NiDy de fórmula $[(\text{NO}_3)\text{NiDyL}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ por la reacción, en un solo paso, entre el ligando H_2L , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**61**) en metanol y utilizando una relación molar 1:1:1.

2.- El complejo **61** está formado por entidades neutras dinucleares Ni-Dy, en las que los átomos de Ni(II) y Dy(III) están unidos por medio de los oxígenos de los grupos fenólicos del ligando desprotonado (L^{2-}). El átomo de Ni(II) ocupa el lugar interno y el Dy(III) se sitúa en el lugar externo de coordinación del ligando, el cual utiliza los 6 átomos dadores para coordinarse a ambos metales (los dos oxígenos de los grupos fenólicos actúan de puente y los otros cuatro, dos nitrógenos y dos oxígenos, de manera monodentada. El Ni(II), presenta un poliedro de coordinación NiN_2O_4 octaédrico muy distorsionado, mientras que el Dy(III) posee una esfera de coordinación DyO_9 con geometría de prisma trigonal triapicado. El fragmento puente $\text{Dy}(\text{O})_2\text{Ni}$ es prácticamente plano.

3.- La interacción de canje magnético entre los iones de Ni(II) y Dy(III), a través de los átomos de oxígeno de los grupos fenoxo puente, es ferromagnética.

4.- Las medidas de susceptibilidad en campo alterno sobre el compuesto **61** muestran que la señal fuera de fase presenta una ligera dependencia de la frecuencia en ausencia de campo externo, sin máximo por encima de 2 K. Sin embargo, cuando las medidas se realizan en presencia de un pequeño campo externo dc de 1000 Oe se observa relajación lenta de la magnetización por debajo de 6 K, con máximos en la señal fuera de fase (χ_M'') en el rango 2,25 K (150 Hz) – 3,5 K (1488 Hz), que indica el comportamiento SMM de este compuesto. A partir de la frecuencia y temperatura de los máximos se obtuvo una barrera de activación térmica de 14,5 K y una velocidad de cambio de la magnetización, si no hubiese barrera de activación, (τ_0) de $1,32\cdot 10^{-6}$ s. El valor de la barrera de activación térmica obtenido para este complejo es similar a los observados en sistemas Ni(II)-Dy(III) que contienen un único ión lantánido.

5.- Los valores del parámetro α obtenidos a partir de las gráficas Cole-Cole y del ajuste al modelo de Debye que varían entre 0,34 (2,25 K) y 0,09 (4 K), indican la presencia de más de un proceso de relajación.

6.6.- BIBLIOGRAFÍA

- ¹ S. Osa, T. Kido, N. Matsumoto, N. Re, A. Pochaba, J. Mrozinski. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 2, 420.
- ² E. Colacio, J. Ruiz-Sanchez, F.J. White, E.K. Brechin. *Inorg Chem.* **2011**, 50, 7268.
- ³ E. Colacio, J. Ruiz, A.J. Mota, M.A. Palacios, E. Cremades, E. Ruiz, F.J. White, E.K. Brechin. *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 5857
- ⁴ H.B.G. Casimir, D. Bijl, F.K. du Pré. *Physica (The Hague)*, **1941**, 8, 449.
- ⁵ K.S. Cole, H.R. Cole. *J. Chem. Phys.*, **1941**, 9, 341
- ⁶ V. Chandrasekhar, P. Bag, W. Kroener, K. Gieb, P.Müller. *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 13078.
- ⁷ a) I. Oyarzabal, J. Ruiz, J.M. Seco, M. Evangelisti, A. Camón, E. Ruiz, D. Aravena, E. Colacio. *Chem. Eur. J.*, **2014**, 20, 14262; b) I. Oyarzabal, J. Ruiz, E. Ruiz, D. Aravena, J. M. Seco, E. Colacio. *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 12353.
- ⁸ V. Chandrasekhar, B. M. Pandian, R. Boomishankar, A. Steiner, J.J. Vittal, A. Hourii, R. Clérac. *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 4918.
- ⁹ C. G. Efthymiou, T. C. Stamatatos, C. Papatriantafyllopoulou, A.J. Tasiopoulos, W. Wernsdorfer, S.P. Perlepes, G. Christou. *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 9737.
- ¹⁰ T.D. Pasatoiu, J.-P. Sutter, A.M. Madalan, F.Z.C. Fellah, C. Duhayon, M. Andruh. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 5890.
- ¹¹ E. Colacio, J. Ruiz, F.J. White, E.K. Brechin. *Inorg Chem.* **2011**, 50, 7268.
- ¹² E. Colacio, J. Ruiz, A.J. Mota, M.A. Palacios, E. Cremades, E. Ruiz, F.J. White, E.K. Brechin. *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 5857
- ¹³ F. Cimpoesu, F. Dahan, S. Ladeira, M. Ferbinteanu, J.-P. Costes. *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 11279.
- ¹⁴ M Towatari, K. Nishi, T. Fujinami, N. Matsumoto, Y. Sunatsuki, M. Kojima, N. Mochida, T. Ishida, N. Re, J. Mrozinski. *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 6160.
- ¹⁵ H.-R. Wen, S.-J. Liu, X.-R. Xie, J. Bao, C.-M. Liu, J.-L. Chen. *Inorg. Chim. Acta*, **2015**, 435, 274.

CONCLUSIONES

Antes de proceder a enumerar las conclusiones finales hay que señalar que parte del trabajo ha servido para la publicación de los dos artículos científicos que se detallan en las líneas siguientes.

Título: *Influence of the anions on the structure and magnetic properties of a series of bis(μ -diphenoxo)-bridged linear trinuclear copper(II) complexes: an experimental and theoretical study.*

Autores: Luis Botana Salgueiros; Jose Ruiz Sanchez; José Manuel Seco Botana; Antonio J Mota Avila; Antonio Rodriguez Dieguez; Reijo Sillanpää; Enrique Colacio Rodriguez.

Revista: Dalton Transaction. Año: 2011. Vol.:40. Páginas: 12462 -12471.

Título: *Anion Controlled Structural and Magnetic Diversity in unusual mixed-bridged Polynuclear Ni^{II} Complexes with a versatile bis(2-methoxy phenol)diamine hexadentate ligand. An Experimental and Theoretical Magneto-Structural Study.*

Autores: Luis Botana Salgueiros; Jose Ruiz Sanchez; Antonio José Mota Avila; Antonio Rodríguez Diéguez; José Manuel Seco Botana; Itziar Oyarzabal Epelde; Enrique Colacio Rodriguez.

Revista: Dalton Transaction. Año: 2014. Vol.:43. Páginas: 13509 -13524.

Las conclusiones finales que se destacan de este trabajo son las que se enumeran a continuación.

1.- El ligando N,N'-dimetil-N,N'-bis(2-hidroxi-3-metoxi-5-metilbencil)etilendiamina (H₂L) fue preparado mediante la reacción de Mannich, con un buen rendimiento y caracterizado por IR, ¹H-NMR, AE y DRXM

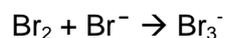
2.- Los análisis de IR, ¹H-NMR y AE concuerdan con la estructura obtenida por DRXM, la cual indica que se trata de un ligando flexible, geoméricamente apropiado para introducir iones metálicos en su cavidad interna y capaz de formar puentes fenoxo.

3.- En estado sólido, las moléculas centrosimétricas de H₂L presentan una estructura abierta con disposición *trans*, con el centro de simetría situado en la mitad del enlace C-C del fragmento de etilendiamina. Esta conformación se estabiliza por la formación de dos enlaces de hidrógeno entre los grupos fenólicos y los átomos de nitrógeno de los grupos amino, los cuales poseen una alta densidad electrónica.

4.- La reacción del ligando H_2L (N,N'-dimetil- N,N' -bis(2-hidroxi-3-metoxi-5-metilbencil)-etilendiamina) con diferentes sales de Cu(II) conduce a una serie de complejos trinucleares lineales (**21-28**), en los que dos unidades CuL (L^{2-} es el ligando desprotonado) se unen al átomo de Cu(II) central a través de puentes bis- μ -difenoxy en los que el ligando actúa de modo tetradentado N_2O_2 puente de tipo $1\kappa-O_{3A}:2\kappa-O_{3A}$, $1\kappa^2-N, N', 1\kappa-O_{1A}:2\kappa-O_{1A}$. Estos compuestos se pueden obtener a partir del bloque CuL, previamente preparado, al ensamblarlo con la correspondiente sal de Cu(II).

5.- En los compuestos **21-28**, los iones Cu(II) terminales presentan una estructura con forma de pirámide de base cuadrada, mientras que el ión Cu(II) central presenta una geometría octaédrica alargada tetragonalmente (excepto en **24** que es plano-cuadrada). Por su parte, el fragmento puente $Cu(\mu-O)_2Cu$ no es plano debido al impedimento estérico de los grupos metoxi de los anillos fenilo.

6.- En el compuesto **23** se ha producido una muy interesante coordinación de aniones tribromuro no añadidos al medio de la reacción. Esta coordinación imprevista puede ser debida a formación de Br_2 en el medio de reacción (probablemente debido a la descomposición del $CuBr_2$ en $CuBr$ y Br_2) y su posterior unión con el anión bromuro para formar el tribromuro.



7.- La forma de las gráficas obtenidas al realizar el análisis termogravimétrico en los complejos **21-24** es, como cabría esperar, muy similar en todos ellos. En un primer paso se observa la pérdida de moléculas de disolvente, en un segundo paso, la pérdida de peso correspondiente a fragmentos del ligando y finalmente se observa un residuo correspondiente, posiblemente, a alguna sal u óxido de Cu(II). La comparación de la estabilidad térmica entre el ligando (H_2L) y los complejos estudiados muestra un aumento de la estabilidad del ligando cuando se encuentra formando parte del complejo. La estabilidad, o el intervalo de estabilidad, de los complejos puede variar desde 250 °C hasta 550 °C en el caso del complejo **22** y entre 250 °C y 750 °C en el caso de los complejos **21**, **23** y **24**. Esta variación puede corresponder con la presencia del anión perclorato en el compuesto **22**.

8.- Los complejos Cu_3 muestran una interacción antiferromagnética fuerte entre los átomos de Cu(II) externos y el Cu(II) central, a través de los puentes bis(μ -fenoxy) que forma el ligando.

9.- Para los compuestos **21-28**, los cálculos DFT de la constante de acoplamiento magnético entre los átomos de Cu(II) más próximos, J_1 , predicen valores similares a los de otros complejos encontrados en la literatura. Estos valores son de similar naturaleza y magnitud que los obtenidos a partir de los ajustes de los datos experimentales de la susceptibilidad magnética. Los cálculos teóricos muestran que la constante de acoplamiento entre los dos átomos de cobre de los extremos, J_2 , no es nula.

10.- En los compuestos estudiados, semejantes a los del Capítulo 3 (**21-28**), los valores, experimentales y calculados, de la constante J_1 indican que el acoplamiento AF disminuye a medida que lo hace el ángulo θ , pero no sigue una dependencia lineal. En contraste, en la familia de compuestos **21-25**, en los que la estructura es muy similar, se puede obtener una correlación lineal del valor de la constante J_1 con el ángulo θ , tanto con los datos experimentales como con los calculados. El punto de cambio de interacción AF a interacción F se puede situar en el rango de ángulos de $91,2^\circ$ (valores experimentales) a 94° (valores teóricos).

11.- Los datos calculados para la constante J_2 indican la misma tendencia que los de J_1 , ya que, al representar gráficamente J_1 frente a J_2 se observa un comportamiento lineal. Debido a esto podemos indicar que los factores estructurales que afectan a ambas constantes son los mismos.

12.- Los cálculos DFT sobre el modelo con amoníaco muestran que las interacciones AF se reducen con el incremento del ángulo γ (ángulo diedro entre el plano de coordinación del cobre terminal y el plano de coordinación del cobre central). Los datos teóricos muestran que la distorsión de SPY-5 hacia TBPY-5 (aumento del parámetro δ) reduce la interacción AF.

13.- Se han sintetizados seis compuestos trinucleares heterometálicos lineales Cu-M-Cu, cinco de ellos siguiendo la estrategia de utilizar el complejo CuL como ligando frente al ión Cu(II), mientras que para preparar el compuesto Cu-Dy-Cu se siguió una reacción en un solo paso, en el que los átomos dadores del ligando discriminan entre Cu(II) y Dy(III) para ocupar los sitios internos y externos del ligando.

14.- Las estructuras de todos estos compuestos, las cuales se resolvieron por difracción de RX, están formadas fundamentalmente por una unidad trímica catiónica, que presenta una fórmula general $[\{Cu(S)(\mu-L)\}_2M(H_2O)_{2n}]^{k+}$ ($M(II) = Co, Ni, Mn, Zn$ y $M(III) = Cr$ y Dy) y los correspondientes contra-aniones para equilibrar la carga del compuesto. En el interior de la unidad trinuclear Cu_2M , dos fragmentos $[Cu(L)]$ se

conectan a través de los grupos fenoxo del ligando, que actúan como puentes, al ión metálico central. En los compuestos **31**, **32**, **33** y **36** los átomos exteriores de Cu muestran una geometría de pirámide de base cuadrada y en **34** y **35** plano cuadrada.

El ion metálico central (M) presenta una geometría octaédrica, tetragonalmente alargada, en los compuestos **31**, **32** y **33**, una geometría de antiprisma cuadrado, en los compuestos **34**, **35** y una geometría de prisma trigonal esférico triapicado para **36**. En los compuestos **34** y **35**, isoestructurales entre sí, se observa que junto a la unidad trinuclear catiónica existe otra unidad dímica CuM en la que el M tiene un factor de ocupación del 50 %. Una diferencia importante entre estos compuesto trinucleares a nivel estructural es que en la unidad trinuclear de los compuestos **31-33** los dos ligandos se encuentran girados sobre el eje virtual que pasa por los átomos de oxígeno de los grupo fenoxo del mismo ligando, haciendo que los anillos de los grupos fenilo de un ligando estén orientados sobre el plano ecuatorial MO₄ del ion metálico central mientras los del otro ligando estén orientados bajo ese plano, de modo que los ligandos son casi paralelos. En los compuestos **34-36** los ligandos se encuentran colocados perpendicularmente entre sí, de tal manera que los cuatro átomos de oxígeno de cada ligando se encuentran prácticamente en el mismo plano. El ligando, por tanto, utiliza los cuatro átomos dadores para coordinarse a ambos metales en los complejos **31-33** (los grupos metoxi no se coordinan) y seis átomos dadores (dos nitrógenos de los grupos amino, dos oxígeno de los grupos fenoxo que actúan de puente y los átomos de oxígeno de los grupos metoxo que se coordinan en forma monodentada). En la unidad dímica de **34** y **35**, cuando el manganeso o cinc no están presentes la unidad que se forma es [Cu(L)(NO₃)], y cuando está presente [(H₂O)₃M(μ-L)Cu(NO₃)]⁺. En ambas el átomo de cobre muestra una coordinación N₂O₃ con una configuración de octaedro defectuoso y el otro metal una configuración de bipirámide pentagonal.

15.- El estudio de las propiedades magnéticas de estos compuestos indican que **32**, **33** y **34** presentan una interacción antiferromagnética de moderada a fuerte entre los correspondientes iones metálicos. La magnitud y signo de la interacción magnética en estos compuestos está de acuerdo con las datos magneto-estructurales existentes en bibliografía para compuestos similares y con los valores de *J* calculados mediante métodos DFT a partir de sus estructuras cristalinas. El compuesto **31**, por lo que nosotros conocemos, representa el primer ejemplo de compuesto Cu(II)-Cr(III)-Cu(II) sintetizado y caracterizado estructural y magnéticamente. La interacción entre los iones Cu(II) y Cr(III) es ferromagnética, como era de esperar de la ortogonalidad entre el orbital magnético del cobre de tipo σ y los orbitales magnéticos del Cr(III) que son

de tipo π . Dicha ortogonalidad entre los orbitales magnéticos da lugar a un solapamiento cero y a una nula contribución antiferromagnética, de modo que la contribución ferromagnética resulta predominante.

16.- La interacción entre los iones Cu(II) y el ión Dy(III) en el compuesto **36** es también ferromagnética. A partir de las correlaciones magneto-estructurales existentes en bibliografía para compuestos similares, se ha estimado que el valor de la constante de acoplamiento J debe estar comprendida entre 1,5 y 2 cm^{-1} . Este compuesto presenta una dependencia muy débil con la frecuencia de la señal ac fuera de fase, tanto a 0 Oe como a 1000 Oe, lo que sugiere que este compuesto podría comportarse como imán monomolecular, pero por debajo de 2K. Este hecho puede deberse a que, a pesar de la gran anisotropía magnética del ión Dy(III), la pequeña constante de acoplamiento entre los iones Cu(II) y Dy(III) da lugar a que los niveles del compuesto se encuentren separados por una energía muy pequeña, lo que hace que la barrera de activación térmica para la reorientación de la magnetización también lo sea, de modo que dicha reorientación es muy rápida, observándose comportamiento SMM solo a temperaturas por debajo de 2K. Otra razón para la ausencia de comportamiento SMM por encima de 2K puede ser la existencia de relajación rápida a través de túnel cuántico promovido por interacciones intermoleculares o interacciones hiperfinas.

17.- Se han sintetizado 9 compuestos dínucleares heterometálicos mediante diferentes métodos. La combinación de nitrato de cobre, nitrato de lantánido y ligando en proporción 1:1:1 y utilizando etanol absoluto como disolvente conduce a compuestos que responden a la fórmula $[\text{Cu}(\mu\text{-L})\text{Ln}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para los iones Ln = Nd (**42**), Eu (**43**), Gd (**44**) y Dy (**45**), mientras que para el lantano el compuesto tiene la fórmula $[\text{Cu}(\mu\text{-L})\text{La}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (**41**). En las mismas condiciones de reacción, pero utilizando acetato de lantánido en vez de nitrato se obtienen compuestos que presentan una fórmula general $[\text{Cu}(\mu\text{-L})(\mu\text{-OAc})\text{Ln}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)]\text{NO}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, Ln = Gd (**46**), Dy (**47**). Por último, si junto al correspondiente nitrato de lantánido, y en proporción 1:1, se utiliza el compuesto precursor CuL como fuente de cobre y ligando, y metanol como disolvente, se obtienen compuestos que muestran la fórmula $[\text{Cu}(\text{NO}_3)(\mu\text{-L})\text{Ln}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot (\text{NO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Ln = Ho (**48**), Er (**49**).

18.- En función de las estructuras observadas estos 9 compuestos se pueden dividir en 4 grupos: (i) cadena neutra de unidades dinucleares cobre-lantano (**41**), (ii) cadenas catiónicas de unidades dinucleares Cu-Ln (**42-45**) (iii) compuestos catiónicos dinucleares Cu-Ln con puente acetato adicional (**46-47**) y (iv) compuestos dinucleares

catiónicos Cu-Ln sin puente adicional (**48-49**). En el interior de la unidad dinuclear Cu-Ln los dos iones metálicos están conectados a través de los grupos fenoxo del ligando que actúan como puentes. Los átomos de Cu muestran una geometría de pirámide de base cuadrada, cuya base está formada por 4 átomos del ligando (N_2O_2) y la quinta posición está ocupada por un átomo de oxígeno de un coligando aniónico. El ión lantánido muestra una coordinación 11 en el compuesto **41**, coordinación 10 en los compuestos **42 a 46** y coordinación 9 en los compuestos **47 a 49**. En los compuestos **41 a 45**, las unidades dinucleares forman cadenas al polimerizarse a través de un grupo nitrato que hace de puente entre las unidades al estar coordinado a un lantánido de una unidad dímera y al cobre de otra unidad. En el compuesto **41** el lantano tiene coordinados tres nitratos bidentados y forma cadenas neutras, mientras que en los compuestos **42-45**, al disminuir el tamaño del ión lantánido, solo hay dos nitratos coordinados al mismo, por lo que las cadenas son catiónicas. Los compuestos **46 y 47**, dinucleares catiónicos, tienen un puente acetato adicional entre los dos iones metálicos que da lugar a un mayor plegamiento del fragmento puente entre los centros metálicos Cu-O-O-Ln.

19.- El compuesto **44** presenta una interacción ferromagnética entre los iones Cu(II) y Gd(III) a través de los grupos fenoxo puente y e interacciones intermoleculares ferromagnéticas a través del ión nitrato puente. Los datos magneto-estructurales para este compuesto concuerdan muy bien con una correlación magneto-estructural teórica obtenida previamente para un compuesto modelo CuGd con grupos puente difenoxo.

20.- El compuesto **47** también presenta interacciones ferromagnéticas entre los iones Cu(II) y Dy(III). A pesar de la fuerte anisotropía del ion Dy(III) este compuesto no presenta comportamiento SMM, lo cual puede ser debido a las mismas razones esgrimidas en el capítulo anterior para el compuesto trinuclear **36** de dicho capítulo.

21.- El ligando politóxico flexible y versátil N, N'-dimetil-N, N'-bis (2-hidroxi-3-metoxi-5-metilbencil) etilendiamina ha permitido la preparación de seis nuevos complejos polinucleares de Ni(II) con estructuras poco comunes, o al menos singulares, y con diferente nuclearidad, desde dinucleares (Ni_2) a tetranucleares (Ni_4), en las que el ligando adopta variedad de modos de coordinación de tipo puente entre diferentes centros metálicos.

22.- Hemos observado que los coligandos aniónicos (azida, cloruro, acetato y acetilacetato) y las condiciones de reacción desempeñan un papel decisivo en la determinación de la estructura final de estos compuestos y, por lo tanto, en sus propiedades magnéticas.

23.- El compuesto **51** contiene una unidad catiónica Ni_2 con puentes mixtos triples di- μ -fenoxo/ $\mu_{1,1}$ -azida, que son muy poco comunes, mientras que el compuesto **52** está formado a partir de la misma unidad catiónica Ni_2 presente en el compuesto **51**, cocrystalizada con unidades neutras Na_2Ni_2 , en las que puentes $\mu_{1,1,1}$ -azida dobles, conectan los iones $Ni(II)$, y además también están presentes los contraaniones azida. Los compuestos **53** y **54** son complejos tetranucleares Ni_4 con estructuras tipo dicubano defectuoso (*defective dicubane*) y lineal, respectivamente. Por lo que respecta al complejo **53** podemos indicar que tiene dos tipos distintos de puentes mixtos, μ -fenoxo/ $\mu_{1,1,1}$ -azido y $\mu_{1,1}$ -azido/ $\mu_{1,1,1}$ -azido y un doble puente di- $\mu_{1,1,1}$ -azido, que conecta las caras que comparten los iones $Ni(II)$. En el complejo **54**, los triples puentes mixtos μ -fenoxo/ $\mu_{1,1}$ -azida/syn-syn acetato, que son muy inusuales, conectan los átomos centrales y terminales $Ni(II)$, mientras que un fragmento de doble puente plano $\mu_{1,1,1}$ -azido conecta los iones centrales $Ni(II)$. El complejo **55** tiene una estructura tipo dicubano defectuoso con puentes mixtos dobles μ -fenoxo/ $\mu_{1,1}$ -cloro y puentes di- $\mu_{1,1,1}$ -cloro. Por último el complejo **56** tiene una estructura trinuclear no lineal con puentes individuales μ -fenoxo muy poco comunes.

24.- Los compuestos **52**, formado por dos unidades dinucleares diferentes de Ni_2 y Na_2Ni_2 cocrystalizadas en la estructura, **53**, con estructura tetranuclear Ni_4 de dicubano defectuoso, el **54** con una estructura hexanuclear lineal Na_2Ni_4 y el **56** con una estructura trinuclear doblada, teniendo en cuenta los tipos de puentes que poseen, son únicos y se describen por primera vez.

25.- El análisis de las propiedades magnéticas revela que en los complejos **51-54** todas las especies magnéticas transmiten interacciones ferromagnéticas que conducen a diferentes estados fundamentales, $S = 2$ para los compuestos **51** y **52** y $S = 4$ en el caso de los compuestos **53** y **54**. En el complejo **55**, los puentes dobles mixtos μ -fenoxo/ μ_3 -cloro y los puentes di- μ_3 -cloro provocan interacciones antiferro- y ferromagnéticas, respectivamente, dando lugar a un estado fundamental $S = 0$. El complejo **56** muestra una interacción antiferromagnética entre los iones $Ni(II)$ que se transmite a través de grupos fenoxo puente simples y que conduce a un estado fundamental $S = 1$. Los cálculos DFT, basados en las estructuras obtenidas a partir de la DRXM, muestran que los valores de J calculados están de acuerdo en signo y magnitud con los obtenidos experimentalmente.

26.- Los valores de las constantes de acoplamiento para los compuestos **51-56** se han de justificar mediante las correlaciones magneto-estructurales, teóricas y experimentales, disponibles para complejos dinucleares de $Ni(II)$ y por las establecidas en este trabajo.

27.- Las medidas en campo alterno demuestran que los complejos que tienen un estado fundamental $S = 4$ no presentan comportamiento de SMM.

28.- Se ha preparado un compuesto dinuclear NiDy de fórmula $[(\text{NO}_3)_2\text{NiDyL}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ por la reacción, en un solo paso, entre el ligando H_2L , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**61**) en metanol y utilizando una relación molar 1:1:1.

29.- El complejo **61** está formado por entidades neutras dinucleares Ni-Dy, en las que los átomos de Ni(II) y Dy(III) están unidos por medio de los oxígenos de los grupos fenólicos del ligando desprotonado (L^-). El Ni(II) ocupa el lugar interno y el Dy(III) se sitúa en el lugar externo de coordinación del ligando, el cual utiliza los 6 átomos dadores para coordinarse a ambos metales (los dos oxígenos de los grupos fenólicos actúan de puente y los otros cuatro, dos nitrógenos y dos oxígenos, de manera monodentada. El Ni(II), presenta un poliedro de coordinación NiN_2O_4 octaédrico muy distorsionado, mientras que el Dy(III) posee una esfera de coordinación DyO_9 con geometría de prisma trigonal triapicado. El fragmento puente $\text{Dy}(\text{O})_2\text{Ni}$ es prácticamente plano.

30.- La interacción de canje magnético entre los iones de Ni(II) y Dy(III), a través de los átomos de oxígeno de los grupos fenoxo puente, es ferromagnética.

31.- Las medidas de susceptibilidad en campo alterno sobre el compuesto **61** muestran que la señal fuera de fase presenta una ligera dependencia de la frecuencia en ausencia de campo externo, sin máximo por encima de 2 K. Sin embargo, cuando las medidas se realizan en presencia de un pequeño campo externo dc de 1000 Oe se observa relajación lenta de la magnetización por debajo de 6 K, con máximos en la señal fuera de fase (χ_M'') en el rango 2,25 K (150 Hz) – 3,5 K (1488 Hz), que indica el comportamiento SMM de este compuesto. A partir de la frecuencia y temperatura de los máximos se obtuvo una barrera de activación térmica de 14,5 K y una velocidad de cambio de la magnetización, si no hubiese barrera de activación, (τ_0) de $1,32 \cdot 10^{-6}$ s. El valor de la barrera de activación térmica obtenido para este complejo es similar a los observados en sistemas Ni(II)-Dy(III) que contienen un único ión lantánido.

32.- Los valores del parámetro α obtenidos a partir de las gráficas Cole-Cole y del ajuste al modelo de Debye que varían entre 0,34 (2,25 K) y 0,09 (4 K), indican la presencia de más de un proceso de relajación.

APÉNDICES

APENDICE 1: MATERIALES Y MEDIDAS FÍSICAS

MATERIALES.

Todos los reactivos se han utilizado tal y como se han recibido de las fuentes comerciales, sin posterior purificación, excepto el ligando N,N'-dimetil-N,N'-bis(2-hidroxi-3-metoxi-5-metilbencil-etilendiamina, H₂L que ha sido preparado siguiendo la receta descrita en el capítulo 1.

MEDIDAS FÍSICAS.

A lo largo de la realización de esta Tesis Doctoral, se han utilizado diversas Técnicas Instrumentales con el objetivo de llevar a cabo una caracterización completa de los compuestos de coordinación sintetizados. Además se ha utilizado la teoría del funcional de la densidad (DFT) para llevar a cabo cálculos computacionales sobre algunos compuestos de la presente Tesis Doctoral.

Análisis Elemental

Con el empleo de esta técnica se ha determinado el porcentaje de carbono, hidrógeno y nitrógeno existente en las muestras. Para ello se ha empleado bien un Analizador Elemental FISIONS CARLO ERBA EA 1108 CHNS O, utilizándose para la pesada del compuesto una microbalanza de precisión METTLER M-3 el cual se encuentra en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada. O bien en un Microanalizador LECO CHNS-932 utilizando, en este caso, una microbalanza de precisión SARTORIUS.

Espectroscopía IR.

Los espectros de IR se han registrado en la región 400-4000 cm⁻¹ en un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier modelo TERMO-NICOLET 6700 FTIR o bien en uno modelo TERMO-NICOLET IR-1200 en el que las muestras se han procesado en pastillas utilizando KBr como dispersante. Ambos equipos equipados con el paquete de software OMNIC v 1.1.

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Con esta técnica se ha determinado el porcentaje de cada metal existente en muestras bimetálicas en las que podía existir algún tipo de duda debido a la similitud entre los radios iónicos de algunos centros metálicos en los complejos. Para ello, se ha utilizado un Microscopio Electrónico de Barrido DSM-950 de Zeiss, que lleva acoplado un sistema de microanálisis por energía dispersiva (EDX) LINK ISIS de Oxford con un detector de EDX.

Medidas magnéticas

Para determinar las propiedades magnéticas de las muestras se han realizado medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura y medidas de magnetización. Ambas han sido realizadas utilizando un magnetómetro Quantum Design SQUID MPMS XL5 disponible en la UGR, o bien en un SQUID MPMS-7T Modelo 6000 PPMS disponible en la UPV/EHU y en ambos casos utilizando helio líquido como refrigerante. Las correcciones diamagnéticas se han estimado teniendo en cuenta las constantes de Pascal¹.

Difracción de Rayos X en Monocristal

En la síntesis de los compuestos expuestos en esta tesis, se ha conseguido obtener monocristales de los distintos complejos para llevar a cabo su caracterización estructural mediante el uso de difractómetros de monocristal BRUKER SMART APEXII CCD equipado con un monocromador de grafito Mo K α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) del Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada, y también los equipos de los servicios generales de la Universidad del País Vasco- Euskal Herriko Unibertsitatea (SGIKER) como son:

Difractómetro Agilent Technologies SuperNova (mirror-monochromated Mo K α radiation, $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$) equipado con un Eos CCD detector.

Difractómetro Agilent Technologies SuperNova (mirror-monochromated Cu K α radiation, $\lambda = 1,54180\text{-}4 \text{ \AA}$) equipado con un Atlas CCD detector

Difractómetro Oxford Difracción Xcalibur (mirror-monochromated Mo K α radiation, $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$) equipado con un Eos CCD detector

Para la reducción de datos, tomados en el difractor de la UGR, se ha usado el programa "Bruker Saint Plus". Los datos se han corregido para Lorentz y efectos de polarización, y se han aplicado correcciones de absorción empíricas (SADABS). Las estructuras se han resuelto empleando métodos directos (SIR97) y se han refinado mediante técnicas de mínimos cuadrados empleando para ello el programa SHELX-97,² incorporado en el paquete cristalográfico WinGX 1.64.³

Para la reducción de los datos tomados en los difractómetros del SGIKER también se han corregido los datos para Lorentz y efectos de polarización y se han aplicado correcciones de absorción empíricas utilizando el paquete CrysAlis Pro software⁴. Las estructuras se han resuelto utilizando OLEX⁵ y refinado mediante técnicas de mínimos cuadrados con SHELX. Para los cálculos geométricos finales se ha utilizado el programa integrado en WinGX.

En general la calidad de los cristales ha sido buena y se han asignado factores de temperatura anisotrópicos para todos los átomos excepto para los átomos de hidrógeno y en algunos átomos de algún compuesto que se especifica en el fichero CIF correspondiente. Cuando ha habido problemas de desorden se ha aplicado el procedimiento *SQUEEZE* implantado en PLATON-94.⁶

Detalles Computacionales.

Todos los cálculos teóricos fueron llevados a cabo a nivel DFT (del Inglés Density Functional Theory), Dicha teoría es un procedimiento variacional en el que el parámetro a optimizar es el funcional que relaciona la distribución de densidad electrónica con la energía del sistema.

Para ello se ha usado el funcional híbrido B3LYP⁷ según está implementado en el software Gaussian.⁸ Para proceso de convergencia del SCF (del Inglés self consistent-field), se empleó un método de convergencia cuadrática⁹. Se empleó la base de calidad triple-zeta propuesta por Ahlrichs y colaboradores¹⁰ para todos los átomos. Los cálculos fueron llevados a cabo tanto sobre las geometrías experimentales como sobre modelos construidos a partir de las mismas. Las configuraciones electrónicas iniciales fueron creadas por medio del software Jaguar¹¹7.9. Las aproximaciones utilizadas en este trabajo para determinar las constantes de acoplamiento magnético para complejos polinucleares son las descritas previamente.¹²

APENDICE 2: ESPECTROSCOPIA IR

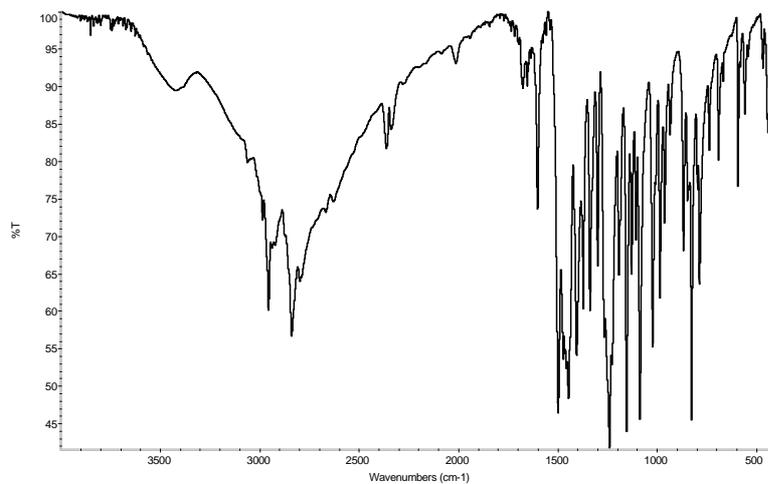


Figura Ap.1- Espectro infrarrojo del ligando H₂L

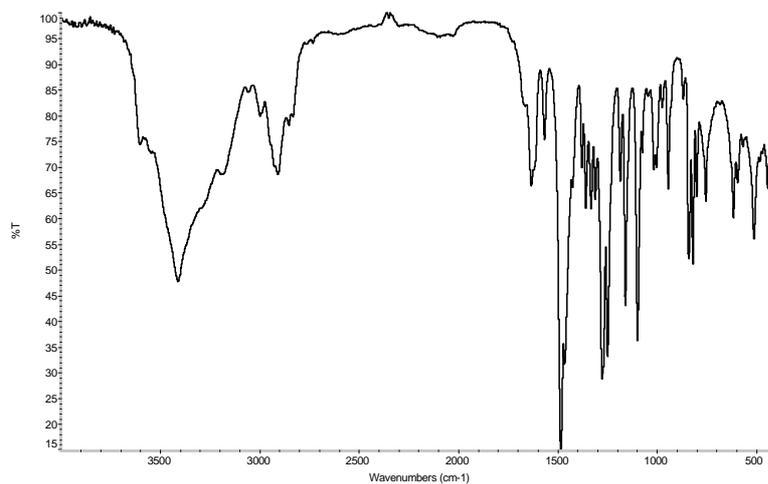


Figura Ap.2- Espectro infrarrojo del compuesto precursor 20

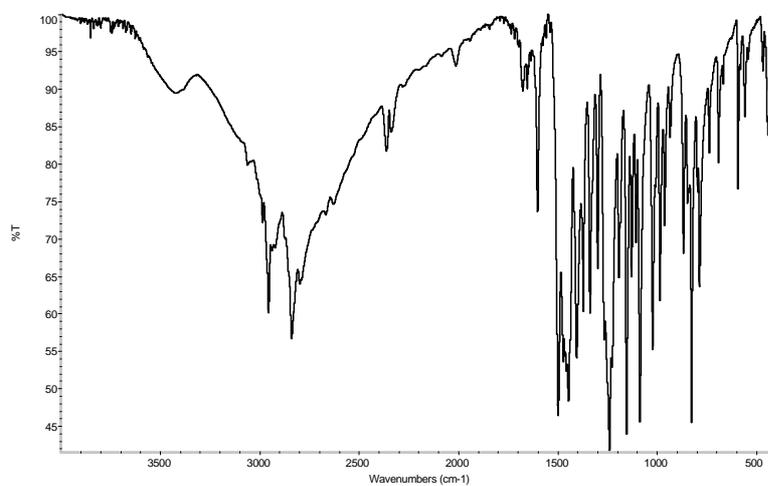


Figura Ap.3- Espectro infrarrojo del compuesto 21

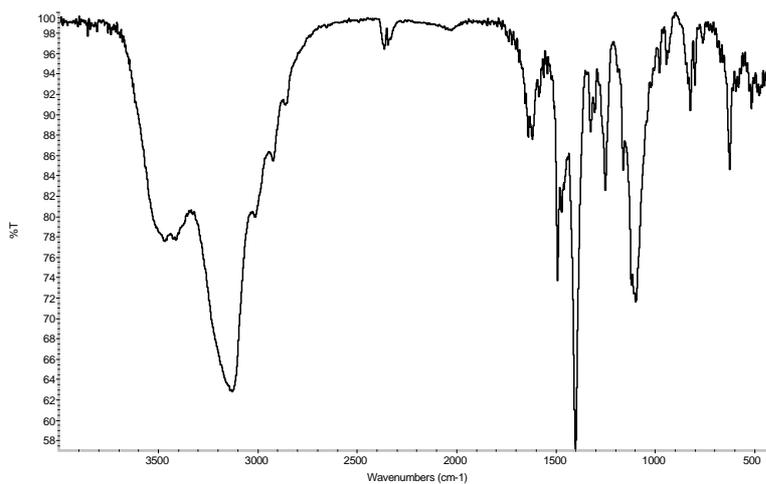


Figura Ap.4- Espectro infrarrojo del compuesto 22

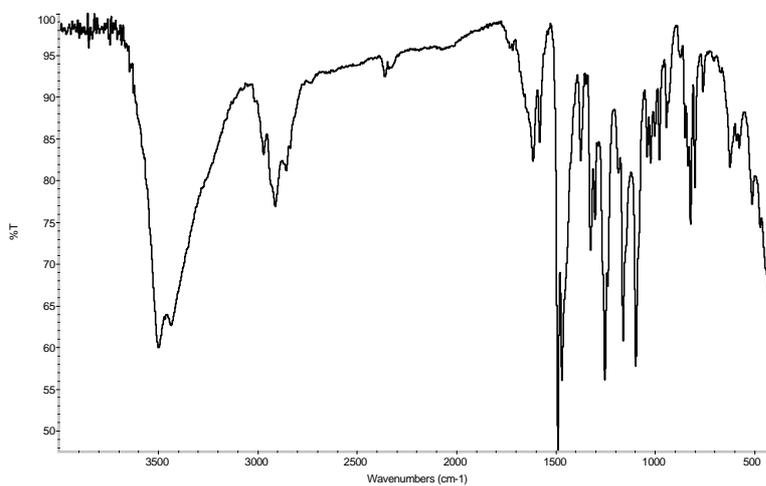


Figura Ap.5- Espectro infrarrojo del compuesto 23

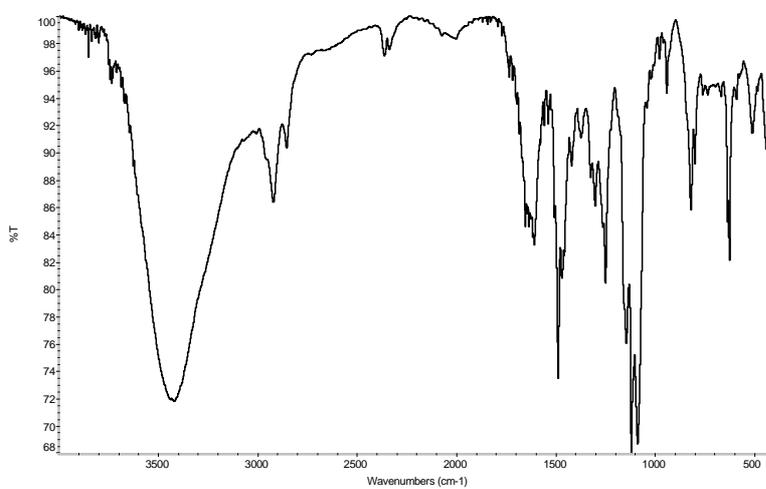


Figura Ap.6- Espectro infrarrojo del compuesto 24

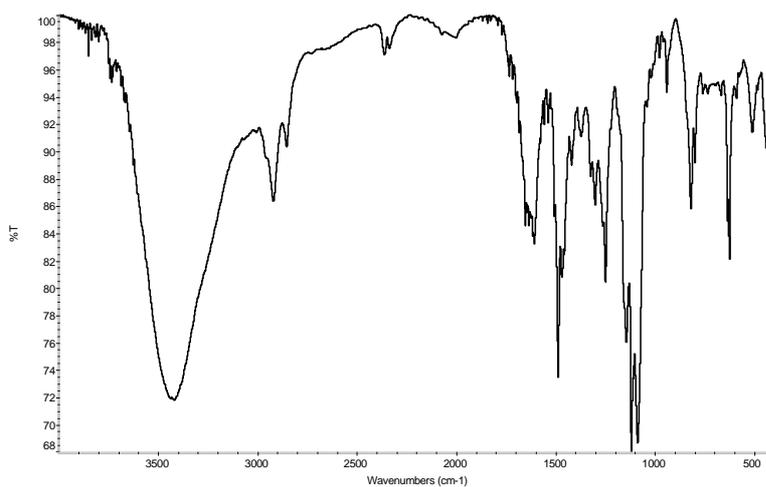


Figura Ap.7- Espectro infrarrojo del compuesto 25

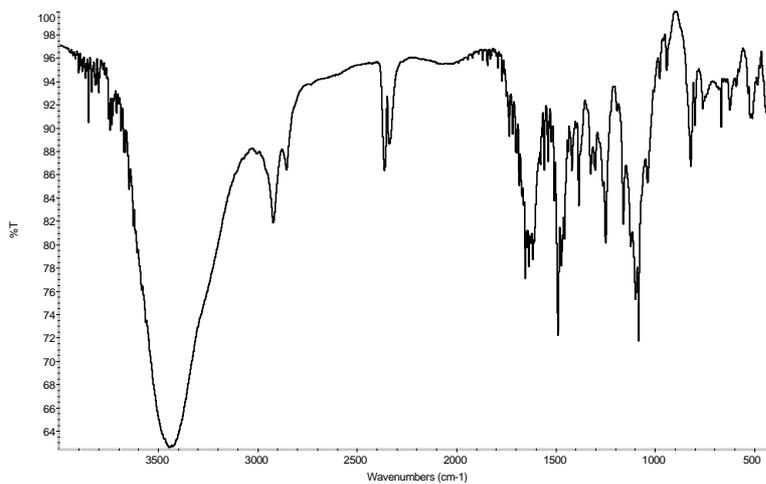


Figura Ap.8- Espectro infrarrojo del compuesto 26

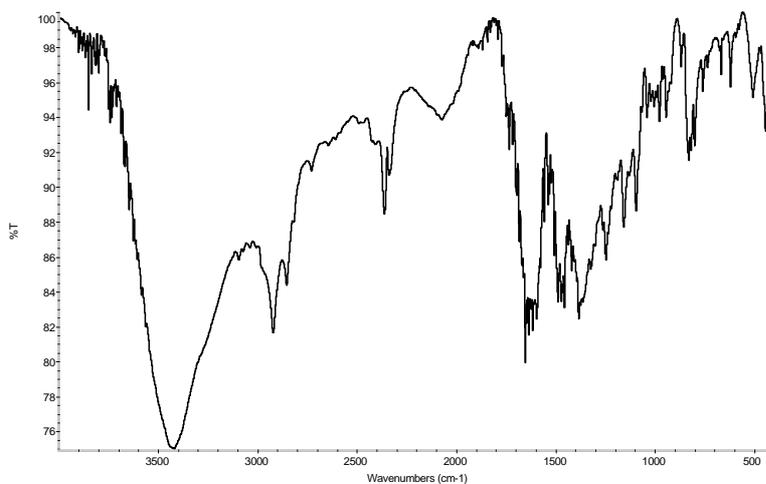


Figura Ap.9- Espectro infrarrojo del compuesto 27

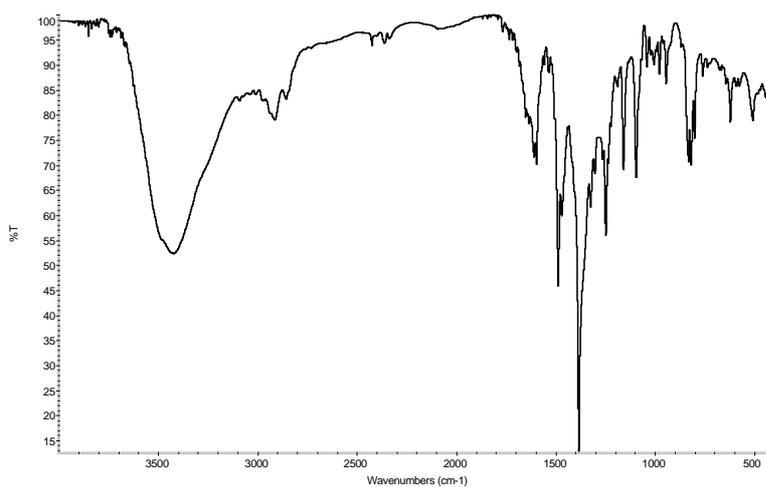


Figura Ap.10- Espectro infrarrojo del compuesto 28

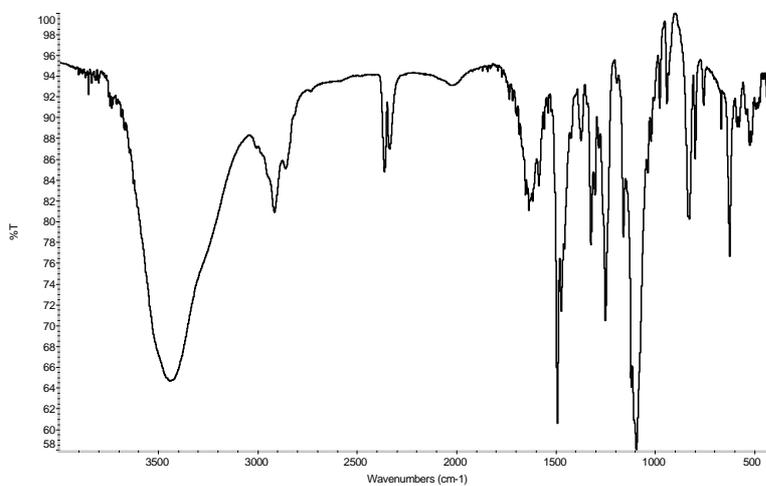


Figura Ap.11- Espectro infrarrojo del compuesto 31

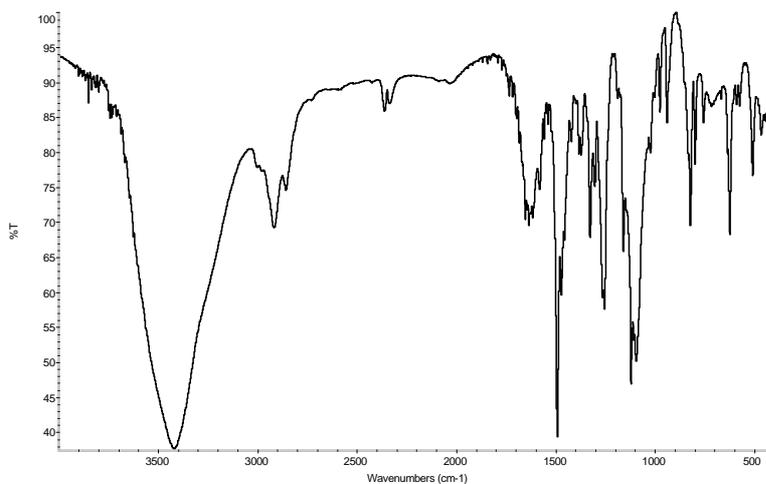


Figura Ap.12- Espectro infrarrojo del compuesto 32

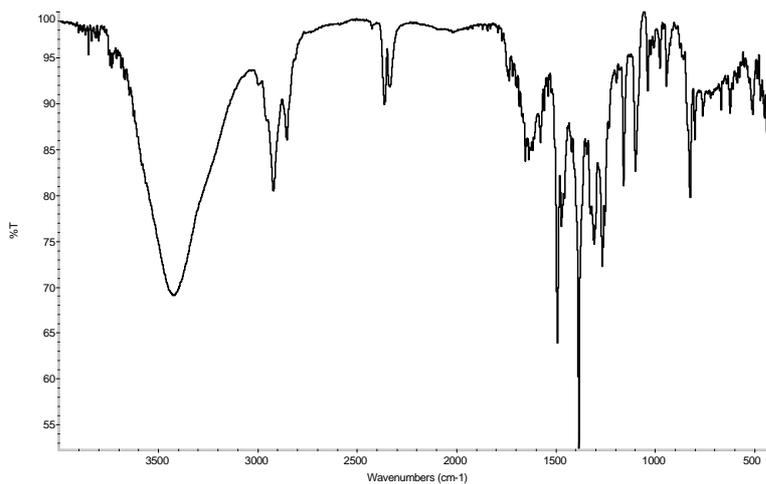


Figura Ap.13- Espectro infrarrojo del compuesto **33**

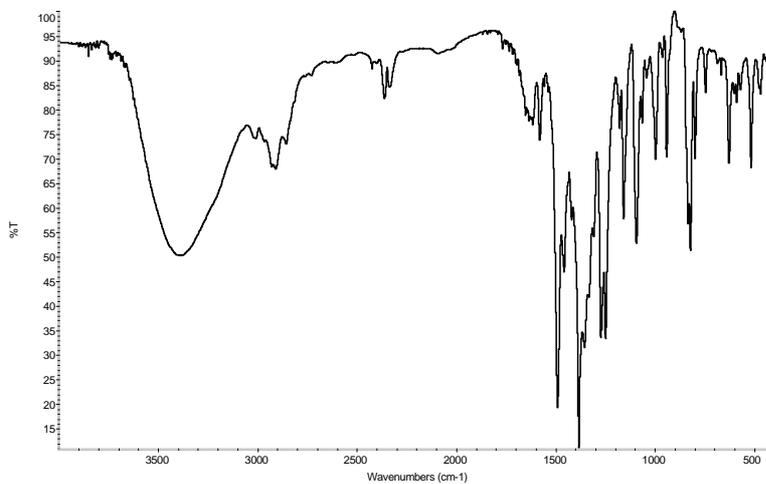


Figura Ap.14- Espectro infrarrojo del compuesto **34**

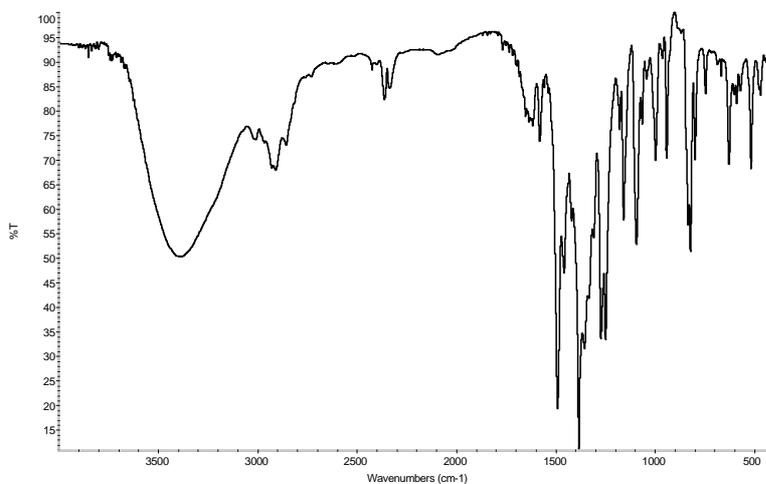


Figura Ap.15- Espectro infrarrojo del compuesto **35**

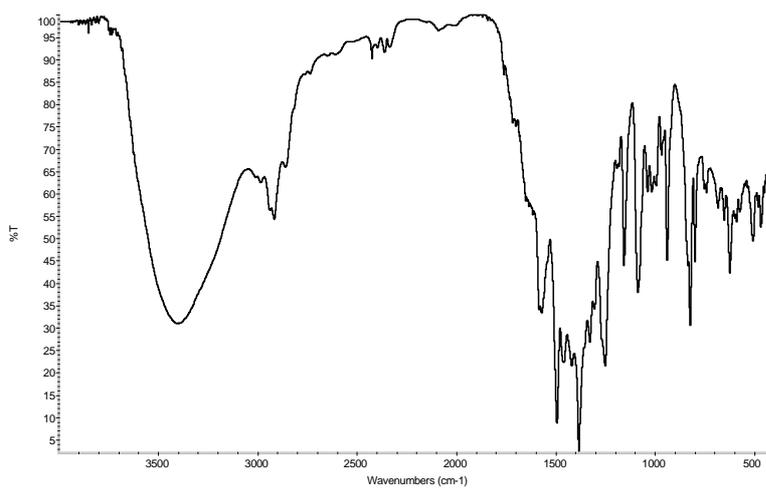


Figura Ap.16- Espectro infrarrojo del compuesto **36**

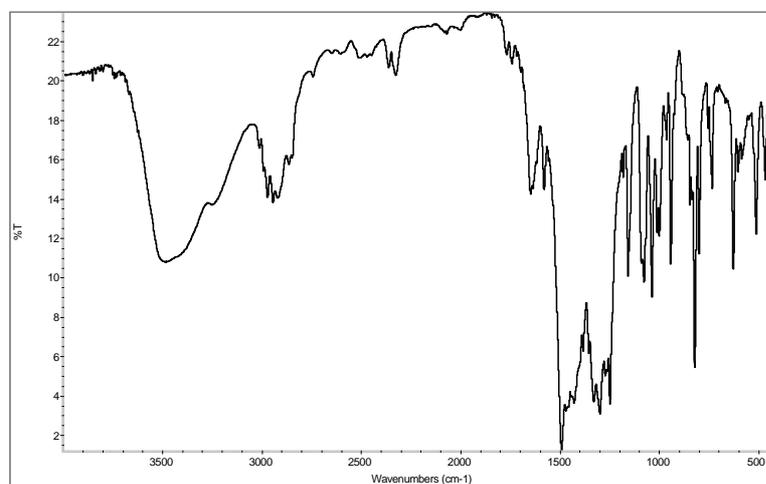


Figura Ap.17- Espectro infrarrojo del compuesto **41**

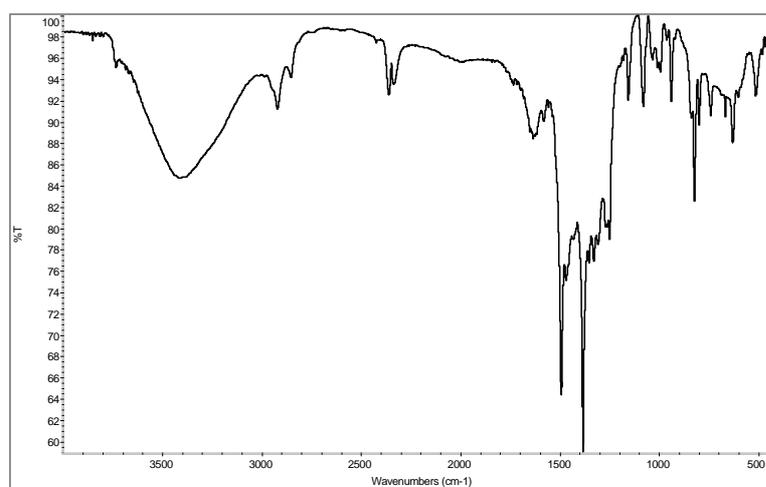


Figura Ap.18- Espectro infrarrojo del compuesto **42**

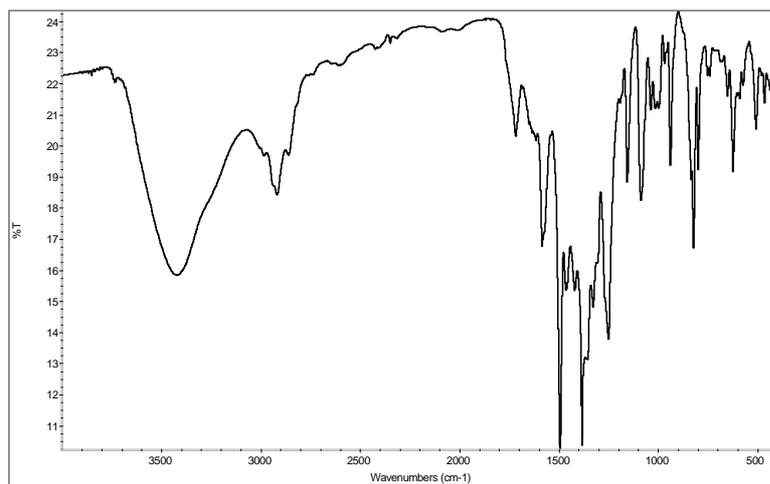


Figura Ap.19- Espectro infrarrojo del compuesto **46**

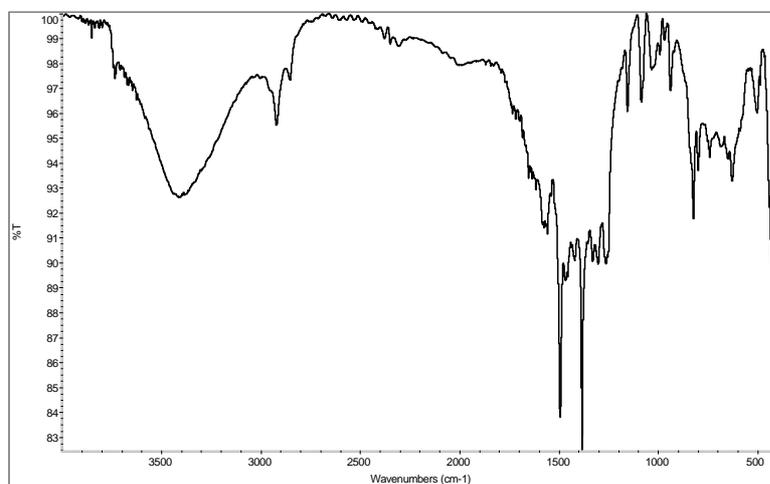


Figura Ap.20- Espectro infrarrojo del compuesto **48**

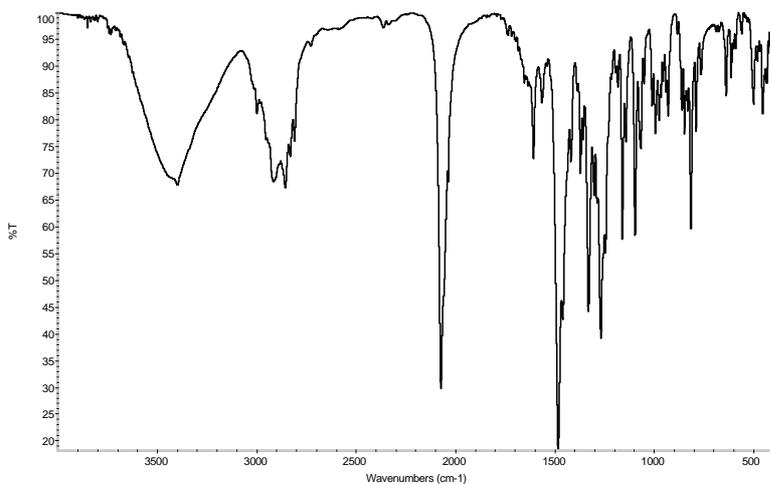


Figura Ap.21- Espectro infrarrojo del compuesto **51**

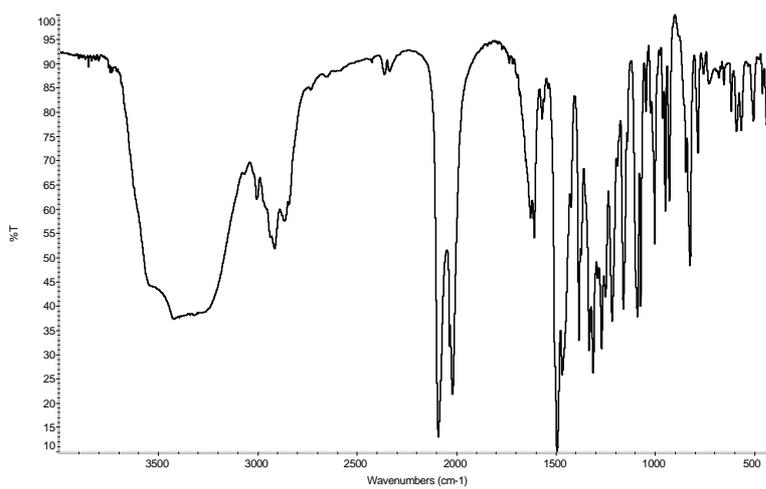


Figura Ap.22- Espectro infrarrojo del compuesto **52**

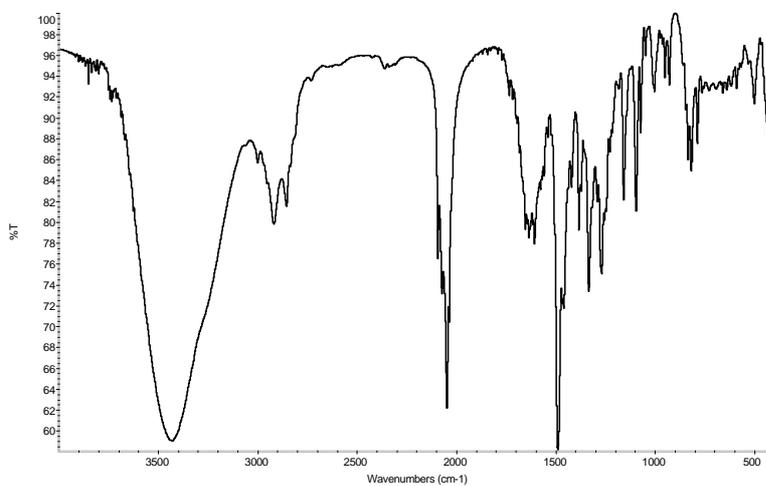


Figura Ap.23- Espectro infrarrojo del compuesto **53**

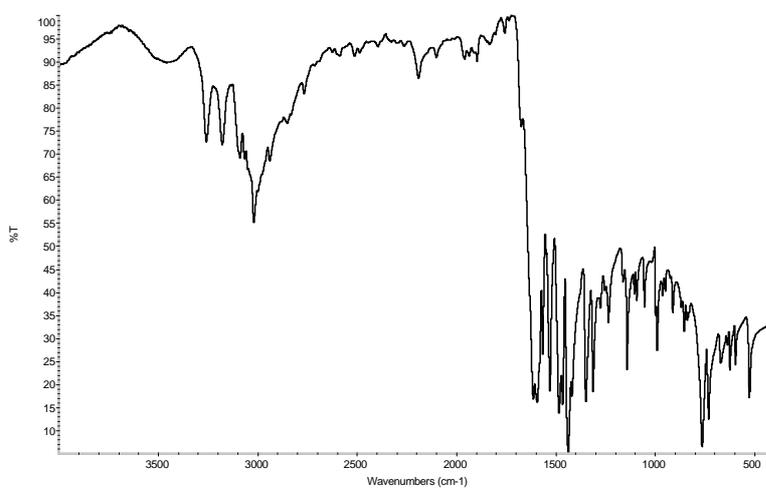


Figura Ap.24- Espectro infrarrojo del compuesto **54**

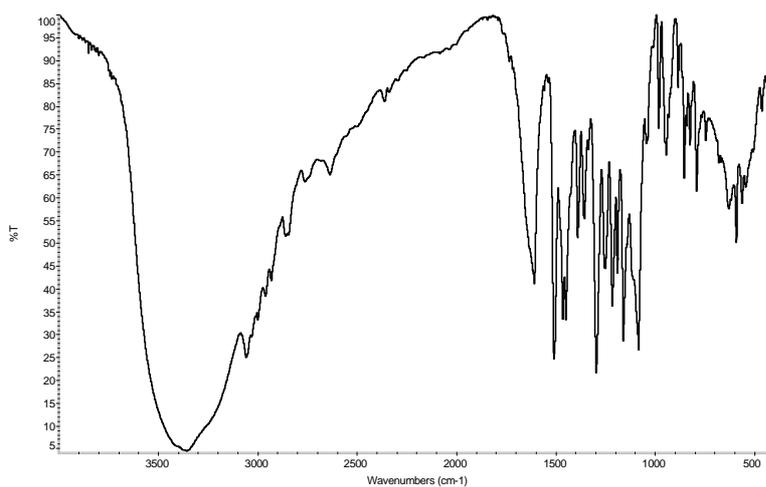


Figura Ap.22- Espectro infrarrojo del compuesto **55**

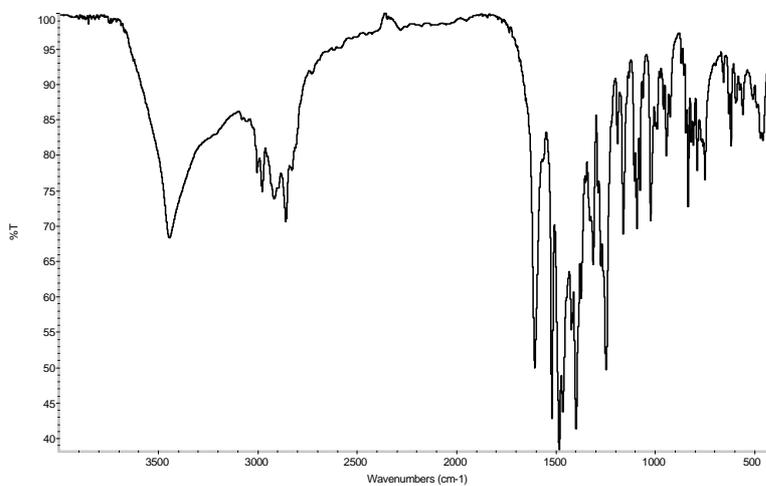


Figura Ap.23- Espectro infrarrojo del compuesto **56**

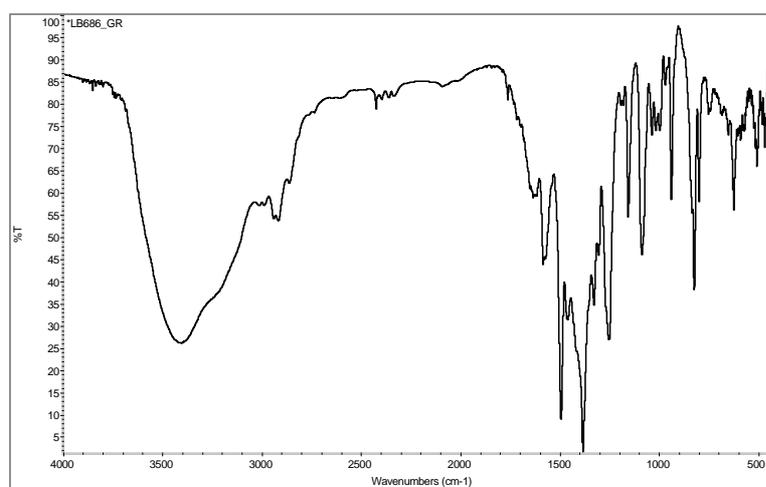


Figura Ap.24- Espectro infrarrojo del compuesto **61**

APÉNDICE 3. TABLAS DE DATOS

Tabla Ap.1.- Parámetros cristalográficos del compuesto **20** junto a una selección de distancias y ángulos.

Compuesto	20	Distancias	(Å)	Ángulos	
Formula	C ₂₂ H ₃₄ N ₂ O ₆ Cu	O1A – Cu1	1,866(4)	O1A Cu1 O3A	88,2(2)
M_r	486,07	O3A – Cu1	1,880(2)	O1A Cu1 N1A	91,8(9)
Sist. Cristal.	Monoclínico	O1W – Cu1	1,248(3)	O1A Cu1 N2A	175,5 (2)
G esp.(no.)	<i>P1</i>	N1A – Cu1	2,025(5)	O1A Cu1 O1W	85,9(3)
<i>a</i> (Å)	7,9310(3)	N2A – Cu1	1,967(6)	N1A Cu1 N2A	87,8(3)
<i>b</i> (Å)	11,6010(4)			N1A Cu1 O3A	178,2(8)
<i>c</i> (Å)	25,6560(5)			N1A Cu1 O1WA	96,8(8)
α (°)	90,00			N2A Cu1 O3A	91,2(5)
β (°)	90,06(3)				
γ (°)	90,00				
<i>V</i> (Å ³)	2360,5(4)				
<i>Z</i>	4				
D_c (g cm ⁻³)	1,270				
μ (MoK α) (mm ⁻¹)	0,086				
<i>T</i> (K)	293(2)				
Reflex.Observ.	8298 (7243)				
R_{int}	0,0563				
<i>GOF</i>	1,018				
$R_1^{a,b}$	0,1138(0,0473)				
wR_2^c	0.1564 (0,1307)				

Tabla Ap2.- Selección de distancias de enlace y ángulos para los compuestos 31-36

Distancias (Å)	31	32	33	34	35	36	36'
Cu1 – M1	2,697(1)	2,979 (1)	2,965 (1)	3,262 (2)	3,077 (3)	3,339 (1)	3,348 (1)
Cu2 – M1			2,973 (1)	3,265 (2)	3,083 (3)	3,449 (1)	3,471 (1)
Cu3 – M2				3,427 (4)	3,055 (3)		
Cu1 – Cu2	5,934(1)	5,958(1)	5,936 (2)	6,526 (2)	6,160 (3)	6,745 (2)	6,809 (2)
Cu1 – O1A	1,974 (1)	1,951 (1)	1,934 (5)	1,875 (7)	1,873 (1)	1,933 (6)	1,939 (5)
Cu1 – O3A	1,978 (1)	1,956 (1)	1,942 (5)	1,903 (1)	1,895 (1)	1,963 (5)	1,972 (6)
Cu1 – N1A	2,026 (2)	2,021 (2)	2,039 (7)	2,042 (1)	2,098 (2)	2,041 (8)	2,023 (1)
Cu1 – N2A	2,006 (2)	2,039 (1)	2,013 (7)	1,977 (9)	2,036 (1)	1,980 (1)	2,028 (7)
Cu1 – O(S)	2,163 (2)	2,288 (1)	2,092 (6)				
Cu1 – O1P						2,226 (5)	2,226 (5)
Cu2 – O1B			1,945 (5)	1,905 (9)	1,926 (9)	1,944 (6)	1,929 (6)
Cu2 – O3B			1,960 (5)	1,910 (8)	1,930 (1)	1,965 (6)	1,952 (6)
Cu2 – N1B			2,045 (7)	1,991 (1)	2,004 (1)	1,950 (1)	1,985 (8)
Cu2 – N2B			2,018 (5)	1,999 (1)	1,955 (1)	2,019 (9)	1,976 (8)
Cu2 – O(S)			2,235 (5)			2,361 (7)	2,697 (1)
M1 – O2A						2,590 (6)	2,537 (6)
M1 – O1A	1,967 (1)	2,053 (1)	2,057 (5)	2,194 (1)	2,059 (1)	2,307 (5)	2,264 (6)
M1 – O3A	1,955 (1)	2,069 (1)	2,049 (5)	2,213 (8)	2,070 (9)	2,252 (6)	2,352 (5)
M1 – O4A						2,502 (5)	2,525 (6)
M1 – O1W		2,163 (2)	2,069 (5)				
M1 – O2W	2,013 (2)		2,072 (5)				
M1 – O2B					2,503 (1)	2,585 (5)	2,699 (6)
M1 – O1B			2,040 (5)		2,011 (1)	2,312 (5)	2,335 (6)
M1 – O3B			2,047 (5)		2,034 (1)	2,310 (6)	2,338 (6)
M1 – O4B						2,822 (6)	2,547 (5)
M1 – O2P						2,263 (5)	2,285 (6)
Cu3 – O2C				1,875 (1)	1,854 (1)		
Cu3 – O3C				1,902 (9)	1,913 (2)		
Cu3 – N1C				2,019 (9)	1,972 (2)		
Cu3 – N2C				2,009 (1)	2,017 (1)		
Cu3 – O(S)				2,525 (1)	2,594 (3)		
M2 – O1C				2,633 (1)	2,668 (1)		
M2 – O2C				2,166 (8)	2,024 (2)		
M2 – O3C				2,135 (1)	2,075 (1)		
M2 – O4C				2,618 (1)	2,574 (2)		
M2 – O1W				2,176 (2)	1,830 (3)		
M2 – O2W				2,142 (2)	2,054 (2)		
M2 – O3W				2,041 (2)	2,289 (4)		

Tabla Ap2.- Continuación Selección de distancias de enlace y ángulos para los compuestos 31-36

Ángulos (°)	31	32	33	34	35	36	36'
O3A-Cu1-O1A	76,72 (5)	79,03 (5)	79,30 (2)	81,24 (4)	81,90 (5)	78,26 (2)	79,25 (2)
O3B-Cu2-O1B			79,69 (2)	82,06 (3)	79,64 (5)	78,85 (2)	79,25 (2)
O3C-Cu3-O2C				84,72 (5)	81,94 (6)		
O3A-M1-O1A	77,42 (5)	74,20 (5)	74,08 (2)	67,87 (3)	73,48 (5)	65,30 (2)	63,97 (2)
O3B-M1-O1B			75,48 (2)	68,88 (3)	75,22 (5)	64,95 (2)	63,97 (2)
O3C-M2-O2C				72,54 (4)	74,10 (6)		
Cu1-O1A-M1	97,54 (6)	96,13 (6)	95,65 (2)	106,29 (4)	102,91 (6)	103,52 (2)	108,62 (3)
Cu1-O3A-M1	98,08 (6)	95,44 (6)	96,18 (2)	104,59 (4)	101,71 (5)	104,52 (2)	107,67 (3)
Cu2-O1B-M1			95,76 (2)	103,88 (4)	102,90 (5)	107,22 (3)	108,62 (3)
Cu2-O3B-M1			96,44 (2)	105,17 (4)	102,20 (4)	108,02 (3)	107,67 (3)
Cu3-O2C-M2				104,18 (5)	103,89 (6)		
Cu3-O3C-M2				101,40 (5)	99,94 (7)		

Tabla Ap.3- Parámetros cristalográficos para los compuestos 31-36

Compuesto	31	32	33	34	35	36
Fórmula	C ₄₄ H ₆₈ Cl ₃ CrCu ₂ N ₄ O ₂₄	C ₄₆ H ₇₂ Cl ₂ CoCu ₂ N ₄ O ₂₀	C ₄₄ H ₆₈ NiCu ₂ N ₆ O ₁₈	C ₆₆ H ₁₀₄ Mn ₂ Cu ₃ N ₁₁ O ₃₄	C ₆₆ H ₁₀₄ Zn ₂ Cu ₃ N ₁₁ O ₃₄	C ₄₆ H ₆₇ Cu ₂ DyN ₆ O ₁₈
M/g mol ⁻¹	1322,45	1257,98	1154,83	1896,13	1917,02	1281,67
T/K	100	100	100	100	100	100
λ/Å	1,5418	1,5418	0,71069	0,71073	1,54184	1,54184
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Triclínico	Triclínico	Monoclínico
Grupo Espacial	C2/c	P21/n	P21/c	P-1	P-1	P21/n
a / Å	17,106(5)	10,7857(2)	8,392(5)	11,9481(8)	12,0079(3)	26,4336(9)
b / Å	12,518(5)	17,0671(2)	24,024(5)	17,2902(9)	17,1663(5)	16,0608(5)
c / Å	26,780(5)	15,1705(2)	24,411(5)	19,6878(14)	20,1358(9)	32,2839(15)
α (°)	90,00	90,00	90,00	109,018(5)	111,562(3)	90,00
β (°)	110,605(5)	106,487(1)	97,121(5)	90,556(6)	90,215(3)	93,188(4)
γ (°)	90,00	90,00	90,00	94,821(5)	93,534(2)	90,00
V/Å ³	5368(3)	2677,77(7)	4884(3)	3828,6(4)	3851,3(2)	13684,7(9)
Z	4	2	4	2	2	8
ρ / g cm ⁻³	1,636	1,560	1,571	1,453	1,560	1,140
μ / mm ⁻¹	4,691	4,913	1,325	1,142	2,364	7,158
Refl. Únicas	5373	5291	11086	28661	17033	27355
R (int)	0,0239	0,0360	0,0572			
GOF on F ²	1,034	1,035	1,236	1,036	1,057	0,922
R ₁ [I>2σ (I)]	0,0323	0,0368	0,1255	0,2140	0,2044	0,1232
wR ₂ [I>2σ (I)]	0,0778	0,0801	0,0778	0,4394	0,5453	0,2358

$$^a R(F) = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, wR(F^2) = \frac{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum wF^4}]^{1/2}$$

Tabla Ap.4.- Parámetros cristalográficos de los compuestos 41 a 49

Compuesto	41	42	43	44	45	46	47	48	49
Fórm. Química	$C_{22}H_{18}Ni_2O_{14}LaCu$	$C_{22}H_{18}Ni_2O_{21}NdCu$	$C_{22}H_{18}Ni_2O_{21}EuCu$	$C_{22}H_{18}Ni_2O_{21}GdCu$	$C_{22}H_{18}Ni_2O_{21}DyCu$	$C_{22}H_{17}Ni_2O_{19}ErCu$	$C_{22}H_{17}Ni_2O_{19}DyCu$	$C_{22}H_{16}Ni_2O_{18}CuHo$	$C_{22}H_{16}Ni_2O_{18}CuEr$
Mr	815,013	924,90	932,13	937,41	942,66	900,48	905,73	891,06	839,39
Sistem, Cristal	Monoclínico								
Grup. Espacial	$P2_1/c$	$C2/c$	$C2/c$	$C2/c$	$C2/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/n'$	$P2_1/n'$
α/A	11,1209(2)	26,639(3)	26,1172(10)	26,1172(7)	24,339(2)	10,5165(1)	10,6517(15)	14,539(3)	14,4316(2)
b/A	18,5388(4)	19,1933(13)	19,2770(6)	19,2770(6)	18,859(6)	14,8983(1)	14,969(2)	15,440(4)	15,3365(2)
c/A	15,4024(3)	15,2359(14)	15,1002(4)	15,1002(4)	15,2953(5)	23,2440(3)	23,406(3)	14,860(4)	14,8296(2)
$\alpha(^{\circ})$	90,00	90,00	90,00	90,00	90,00	90,00	90,00	90,00	90,00
$\beta(^{\circ})$	96,732(2)	113,476(8)	112,917	112,917(2)	89,926(5)	98,198(1)	99,032(4)	97,025(3)	97,3230(10)
$V(^{\circ})$	90,00	90,00	90,00	90,00	90,00	90,00	90,00	90,00	90,00
V/A^3	3153,59(16)	7145(2)	7012,6(4)	7002,31	7020,78	3600,38(19)	3685,75	3311,0(4)	3255,4(8)
Z	4	8	8	8	8	4	4	4	4
ρ	1,632	1,888	1,941	1,6424	2,80	1,659	1,632	1,788	1,6
μ	0,868	3,244	2,5	0,8523	1,73	1,49	2,66	3,098	3,298
T	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Reflect, Oss,	9200	2272	2712	2276	8721	8163	6424	7473	7412
$R (int)$	0,0352	0,0884	0,0824	0,0862	0,0801	0,0252	0,2041	0,0602	0,0340
Parámetros	405	397	401	367	434	446	446	430	430
GOF	1,103	0,866	1,016	0,910	1,190	1,658	0,955	0,998	1,20
$R (ab)$									
wR_2	0,1327	0,1969	0,0613	0,0804	0,2189	0,0499	0,2235	0,1368	0,1091

Tabla Ap.5.- Selección de distancias de enlace y ángulos para los compuestos 41-49

Distancias (Å)	41	42	43	44	45	46	47	48	49
Cu- Ln	3,559	3,490	3,459	3,451	3,43	3,387	3,358	3,377	3,383
Cu- O(1A)	1,922	1,897	1,909	1,910	1,93	1,935	1,911	1,904	1,913
Cu- O(3A)	1,913	1,915	1,924	1,922	1,90	1,938	1,994	1,932	1,923
Cu-N(1A)	1,982	1,974	1,999	1,997	1,99	2,029	2,018	1,908	1,991
Cu-N(2A)	2,01	1,987	1,995	1,997	1,98	2,029	2,008	2,001	1,989
Cu-O(3N)		2,137	2,676	2,676				2,594	2,626
Cu-O(2c)						2,313	2,370		
Ln-O(1A)	2,510	2,415	2,346	2,369	2,34	2,338	2,312	2,304	2,313
Ln-O(3A)	2,468	2,380	2,374	2,345	2,36	2,354	2,311	2,270	2,290
Ln-O(2A)	2,529	2,618	2,587	2,582	2,61	2,552	2,558	2,569	2,590
Ln-O(4A)	2,771	2,628	2,609	2,602	2,60	2,538	2,576	2,608	2,631
Ln-(O1c)						2,578	2,266		
Ángulos (°)									
Cu(O1A)Ln	106,06	107,0	107,21	107,02	106,63	104,33	104,92	106,34	106,01
Cu(O3A)Ln	107,39	108,28	101,71	107,52	106,63	102,26	102,24	106,67	105,51
N(1A)Cu(N2A)	87,42	88,26	88,38	88,82	89,36	88,40	86,24	88,43	88,14

Compound	51	52	53	54	55	56
Formula	C ₄₆ H ₇₄ N ₁₀ O ₁₂ Ni ₂	C ₉₄ H ₁₄₆ N ₂₀ O ₂₂ Na ₂ Ni ₄	C ₄₈ H ₇₆ N ₁₆ O ₁₂ Ni ₄	C ₅₄ H ₉₀ N ₁₆ O ₁₈ Ni ₄ Na ₂	C ₄₄ H ₆₀ N ₄ O ₈ Cl ₄ Ni ₄	C ₅₄ H ₇₈ N ₄ O ₁₄ Ni ₃
<i>M_r</i>	1076.57	2189.11	1304.09	1532.24	1149.60	1183.33
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic	Triclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group (no.)	P21/n	C2/c	<i>P</i> -1 (2)	<i>P</i> -1 (2)	P21/n	C2/c
<i>a</i> (Å)	13.3901(3)	39.938(7)	11.0288(14)	11.4753(7)	10.6316(13)	25.3316(14)
<i>b</i> (Å)	20.2174(4)	19.592(3)	11.4646(15)	11.5055(9)	20.125(3)	13.2982(7)
<i>c</i> (Å)	18.9053(5)	13.763(2)	13.467(3)	14.3852(15)	12.1235(15)	20.1791(11)
α (°)	90.00	90.00	112.640(2)	72.546(8)	90.00	90.00
β (°)	92.532(2)	109.256(2)	108.893(2)	86.577(7)	113.762(9)	122.9930(10)
γ (°)	90.00	90.00	97.485(2)	80.135(6)	90.00	90.00
<i>V</i> (Å ³)	5112.9(2)	10167(3)	1422.1(4)	1785.0(3)	2374.1(5)	5701.4(5)
<i>Z</i>	4	4	1	1	2	4
<i>D_c</i> (g cm ⁻³)	1.399	1.456	1.523	1.425	1.608	1.379
μ (MoK α) (mm ⁻¹)	0.806	0.820	1.377	1.125	1.843	1.046
<i>T</i> (K)	100	100	100	100	100	100
Observed reflections	9259 (6410)	11793 (9693)	4991 (3421)	6292 (5124)	3098 (1176)	5006 (3684)
<i>R_{int}</i>	0.0430	0.0382	0.0645	0.0300	0.1295	0.0426
Parameters	646	605	369	434	275	347
<i>GOF</i>	0.952	1.103	1.012	1.058	0.793	1.006
<i>R</i> ₁ ^{a,b}	0.0696 (0.0478)	0.0611 (0.0519)	0.0848 (0.0529)	0.0902 (0.0749)	0.1925 (0.0788)	0.0663 (0.0446)
<i>wR</i> ₂ ^c	0.1294 (0.1241)	0.1533 (0.1468)	0.1320 (0.1144)	0.2110 (0.1955)	0.1726 (0.1402)	0.1094 (0.0966)
Largest difference in peak and hole (e Å ⁻³)	1.583 and -1.194	2.745 and -1.213	0.799 and -0.509	1.948 and -1.279	1.236 and -0.545	0.468 and -0.256

Tabla Ap.6- Parámetros cristalográficos para los compuestos 51-56.

Tabla Ap.7.- Parámetros cristalográficos del compuesto **61** junto a una selección de distancias y ángulos.

Compuesto	61	Distancias	(Å)	Ángulos
Formula	C ₂₃ H ₃₆ N ₅ O ₁₄ DyNi	O1A – Ni1	1.99	Ni1–O1A–O3A 78.71
<i>M_r</i>	827.37	O3A – Ni1	2.05	Ni1–N1A–N2A 86.67
Sist. Cristal.	Triclínico	N1A – Ni1	2.07	Dy1–O1A–O3A 68.38
G esp.(no.)	<i>P</i> -1	N2A – Ni1	2.08	Dy1–O2A–O4A 143.68
<i>a</i> (Å)	11.4212(2)	O1A – Dy1	2.28	
<i>b</i> (Å)	12.1020(2)	O2A – Dy1	2.50	
<i>c</i> (Å)	12.7974(2)	O3A – Dy1	2.28	
α (°)	72.096(2)	O4A – Dy1	2.50	
β (°)	78.505(2)			
γ (°)	71.607(2)			
<i>V</i> (Å ³)	1586.92			
<i>Z</i>	2			
<i>D_c</i> (g cm ⁻³)	1.766			
μ (MoK α) (mm ⁻¹)	3.05			
<i>T</i> (K)	100			
Reflex.Observ.	37479			
<i>R_{int}</i>	0.0348			
<i>GOF</i>	0.934			
<i>R₁</i>	0.0290			
<i>wR₂</i>	0.0659			

BIBLIOGRAFÍA

- ¹ F.E. Mabbs, D.J. Machin. *Magnetism and Transition Metal Complexes*, London Chapman and Hall **1973**.
- ² G.M. Sheldrick. *Acta Crystallogr.*, **2008**, A64, 112.
- ³ L.J. Farrugia. *J. Appl. Crystallogr.*, **1999**, 32, 837.
- ⁴ CrysAlisPro Software System. Agilent Technologies UK Ltd. Oxford, UK, **2012**.
- ⁵ O. V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann. *J. Appl. Crystallogr.*, **2009**, 42, 339
- ⁶ A.L. Spek. *Acta Crystallogr.*, **2009**, D65, 148.
- ⁷ (a) A.D. Becke. *Phys. Rev. A*, **1988**, 38, 3098; (b) C.T. Lee, W.T. Yang, R.G. Parr. *Phys. Rev. B*, **1988**, 37, 785; (c) A. D. Becke. *J. Chem.Phys*, **1993**, 98, 5648- 5642.
- ⁸ S.H. Kim, J. Lee, D.J. Kim. J.H. Moon, S. Yoon, H.J. Oh, Y. Do, Y.S. Ko, J.H. Yim, Y. Kim. *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 3409.
- ⁹ G. B. Bacskay, *Chem. Phys.*, **1981**, 61, 385.
- ¹⁰ A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs. *J. Chem. Phys.*, **1994**, 100, 5829.
- ¹¹ Jaguar 7.6, Schrödinger, Inc., Portland, OR, **2009**.
- ¹² (a) E. Ruiz, J. Cano, S. Alvarez, P. Alemany. *J. Comput. Chem.*, **1999**, 20, 1391; (b) E. Ruiz, S. Alvarez, A. Rodríguez-Forteza, P. Alemany, Y. Paoillon, C. Massobrio. *Magnetism: Molecules to Materials*, J.S. Miller and M. Drillon, (Eds.) Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, vol. II, p. 5572; (c) E. Ruiz, A. Rodríguez-Forteza, J. Cano, S. Alvarez, P. Alemany. *J. Comput. Chem.*, **2003**, 24, 982–989; (d) E. Ruiz, S. Alvarez, J. Cano, V. Polo. *J. Chem. Phys.*, **2005**, 123, 164110.

