

# **Euskal Herriko Unibertsitatea/Universidad del País Vasco**

## **Kimika Fakultatea/Facultad de Química**

### ***Kimikako Gradua***

#### **GRADU AMAIERAKO LANA**

**Estekatzaile piridinikoetan eta trantsizio-metaletan oinarritutako koordinazio-konposatuen prestaketa: egitura-dibertsitate zabalaren analisia ezaugarri magnetiko eta lumineszentei begira**

**Egilea:** Laura Razquin Bobillo

**Zuzendariak:** Javier Cepeda Ruiz eta Eider San Sebastian Larzabal

Donostia-San Sebastián, 2020ko uztaila

# AURKIBIDEA

LABURDURAK.....	1
1.- LABURPENA.....	2
ABSTRACT .....	3
2.- SARRERA.....	4
2.1.- KOORDINAZIO-KIMIKA: FUNTZIO-ANITZEKO MATERIALAK SORTZEKO ABIAPUNTUA.....	4
2.2.- AUKERATUTAKO LIGANDOA ETA METALAK .....	7
2.3.- EZAUGARRI MAGNETIKOAK.....	9
2.4.- EZAUGARRI LUMINESZENTEAK.....	12
2.5.- HELBURUAK .....	15
3.- ESPERIMENTALA .....	16
3.1.- KOORDINAZIO-KONPOSATUEN SINTESIA .....	16
3.2.- TEKNIKA ESPERIMENTALAK .....	17
3.2.1.- Analisi elementala.....	17
3.2.2.- Infragorri espektroskopia.....	18
3.2.3.- X izpien bidezko difrakzioa monokristalean.....	18
3.2.4.- X izpien bidezko difrakzioa hautsean .....	18
3.2.5.- Analisi termikoa .....	18
3.2.6.- Lumineszentzia neurketak .....	18
4.- EMAITZAK ETA EZTABAIDA .....	19
4.1.- KONPOSATUEN KARAKTERIZAZIOA .....	20
4.1.1.- Analisi elementala.....	20
4.1.2.- Infragorri espektroskopia.....	20
4.2.- ANALISI KRISTALOGRAFIKOA.....	24
4.3.- KRISTAL EGITURAREN AZALPENA .....	25
4.4.- 6. KONPOSATUAREN KARAKTERIZAZIOA .....	38
4.5.- EZAUGARRI LUMINESZENTEAK.....	41
5.- ONDORIOAK .....	45
CONCLUSIONS.....	47
6.- ERANSKINAK .....	49
7.- BIBLIOGRAFIA.....	51

## LABURDURAK

Laburdurak	Esanahia
2h6mnik	Azido 2-hidroxilo-6-metil-nikotinkoa
AE	Analisi elementala
D	Anisotropia magnetikoa
FT-IR	Fourier Transform Infragorri espektroskopia
ISC	Intersystem crossing
LMCT	Ligando-metal karga transferentzia
MLCT	Metal-ligando karga transferentzia
Ms	Espinaren zenbaki kuantikoa
MOF	Sare metal-organikoa
QTM	Magnetizazio-tunel kuantikoa
S	Singlete
SCXRD	X-izpien bidezko difrakzioa monokristalean
SIM	Ioi bakarreko imana
SMM	Iman molekularra
T	Triplete
PL	Fotolumineszentzia
PXRD	X-izpien bidezko difrakzioa hauts polikristalinoan

## 1.- LABURPENA

Lan honek azido 2-hidoxilo-6-metil-nikotiniko ligandoz eta lehenengo trantsizio-serieko metalez osatutako koordinazio-konposatu berrien sintesia eta karakterizazioa du helburu nagusitzat.

Konposatuak sintetizatu ondoren, bere karakterizazioa teknika experimental desberdinak erabiliz egin da: analisi elementala (AE), infragorri espektroskopia (FT-IR) eta X-izpien bidezko difrakzioa hautsean (PXR), laginen purutasuna determinatzeko. Monokristala lortu egin deneko kasuetan, haren kristal egitura ebatzi da X-izpien bidezko difrakzioaren (SCXRD) bitartez.

Ezaugarri lumineszenteak dituen Zn(II)-z eta Na(I)-z osatutako konposatu bat lortu da, igorpen fluoreszente eta fosforeszenteak erakusten dituena. Konposatu honen lumineszentzia prozesuan sakontzeko asmoz, kalkulu teorikoak egin dira bertan ematen diren elektroitrantsizioak esleitzeko asmoz. Konposatu horiek interes handia dute gailu argitsuetan edota sentsoreetan aplikatuak izateko dituzten aukerengatik. Bestalde, potentzialki ezaugarri magnetikoak dituzten konposatuak ere lortu dira. Lortutako konposatuen artean, Mn(III)-z eratutako konposatu bat lortu da, printzipioz ezaugarri magnetiko interesgarriak erakutsi ditzakeenak, zehazki iman molekular gisa jokatzeko gaitasuna izan baitezake. Horrelako materialak, gaur egun, aplikazio askotan erabiltzeko aukera ematen dute, material magnetiko berrietarako oinarri gisa erabiliz, adibidez, datuak biltegiratzeko.

## ABSTRACT

The main goal of the present work consists in the synthesis and characterization of new coordination compounds starting based on 2-hydroxy-6-methylnicotinic acid and different first-row transition metals.

Once synthesized, these compounds have been characterized by means of several experimental techniques: elemental analysis (AE), infrared spectroscopy (FT-IR) and powder X-ray diffraction (PXRD) in order to determine the purity of the samples. Additionally, crystal structures have been solved for those compounds obtained as single crystals by means of X-ray diffraction (SCXRD).

One of the reported compounds, a Zn(II) and Na based compound, shows fluorescent and phosphorescent emissions. In order to get deeper insights into the luminescence process, theoretical calculations have been performed to assign the electronic transitions. These compounds are of great interest due to their applicability in devices for solid-state lighting or sensors. On the other hand, many compounds with potential magnetic properties have been also obtained. Among them, it is worth noting one compound formed by Mn(III) atoms since it may a priori exhibit interesting magnetic properties, in particular behaving as single-molecule magnets. These sorts of compounds are known for their potential applications in different fields, being used as a basis for developing new magnetic materials with multiple applications, such as data storage.

## 2.- SARRERA

### 2.1.- KOORDINAZIO-KIMIKA: FUNTZIO-ANITZEKO MATERIALAK SORTZEKO ABIAPUNTUA

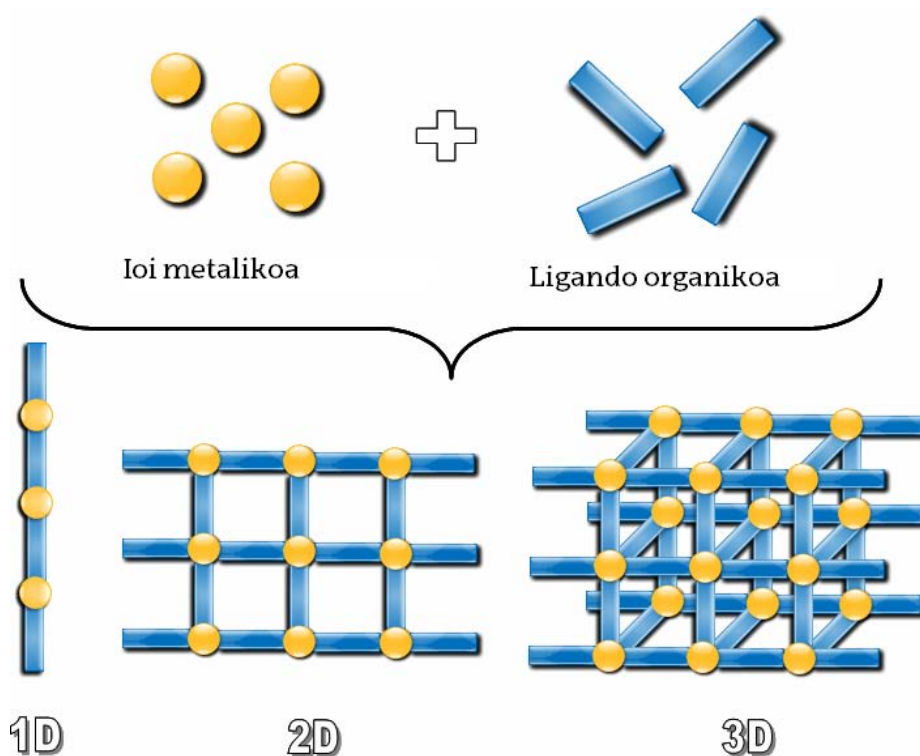
Joan den mendearen erdialdetik materialek funtsezko eginkizuna izan dute garapen teknologikoan. Materialen Zientziak eta Teknologia, <sup>1,2,3</sup> besteak beste, konposizio kimikoa, kristalen egitura eta materialen ezaugarri fisiko-kimikoak biltzen ditu. Materia baten egitura kristalinoa eta konposizio kimikoa ezagutzeak aukera ematen digu bere ezaugarrien portaera interpretatzeko, bere aplikagarritasun erreala baldintzatuz; ondorioz, egitura kristalinoaren kontrola nahi ditugun ezaugarriak dituzten materialak eskuratzea ahalbidetzen digu.<sup>4</sup>

Kristal Ingeniaritza sintesi molekularra eta supramolekularra biltzen dituen eremua da. Eremu honek nahi den aplikazioaren arabera sintesia ezaugarri espezifikoak dituen konposatu batera zuzentzea ahalbidetzen du, hau da, solido molekular funtzional baten diseinu arrazionala egitea.<sup>5</sup> Hori dela eta, azkar garatzen ari den diziplinarteko arlo baten aurrean gaude, oinarritzko ikerketan ezartze zabala eta industrian aplikazio ugari dituen.<sup>6</sup>

Koordinazio-konposatua koordinazio entitatea duen edozein konposatua da eta bi lerro nagusietan banatzen da: (a) elkarrekintza ez-kobalenteen bitartez lotzen diren entitate konplexuz eratutako eraikin kristalinoak (neutroak edo ionikoak) eta (b) egitura hedatuen bitartez (koordinazio-polimeroak) osatutakoak, hauek metalaren eta ligandoaren arteko koordinazio-loturen bitartez hedatzen dira. Azken honetan bi talde aurkitu ditzakegu: dimentsio bakarrean (1D) hedatzen diren koordinazio-polimeroak edo koordinazio-kateak, eta bi edo hiru dimentsioetan (2D eta 3D hurrenez hurren) hedatzen direneko koordinazio-sareak.<sup>7</sup> Koordinazio-loturen bidez eskuratzen deneko dimentsionalitatea alde batera utzita, koordinazio-polimeroen barruan aipamen berezia merezi duten konposatu mota bat aipatu beharra dago, sare metal-organikoak (MOF). Azken hauek egitura kristalinoan poroak dituzten koordinazio-polimeroak dira,

berezitasun horrek hainbat alor desberdinetan ezaugarri itzelak sortarazten dituelarik.<sup>8</sup>

Koordinazio-polimeroak, egiturazko bi oinarrizko unitateen (ligando organikoa eta ioi metalikoa) arteko elkarrekintzatik sortutako eraikuntzak kontsideratzen dira. Egiturazko unitate horien egungo ezagutza zabalaren ondorioz, ezaugarri espezifikoak dituzten materialak lortzeko ahalmena ematen du, aldez aurretiko diseinu egokia jarraituz. Horrela, ioi metalikoaren eta ligandoaren aukeraketa zuzena eginez gero, ezaugarri fisiko-kimiko zehatzak dituzten koordinazio-konposatuen diseinu arrazionala egitea posible da.<sup>9</sup>

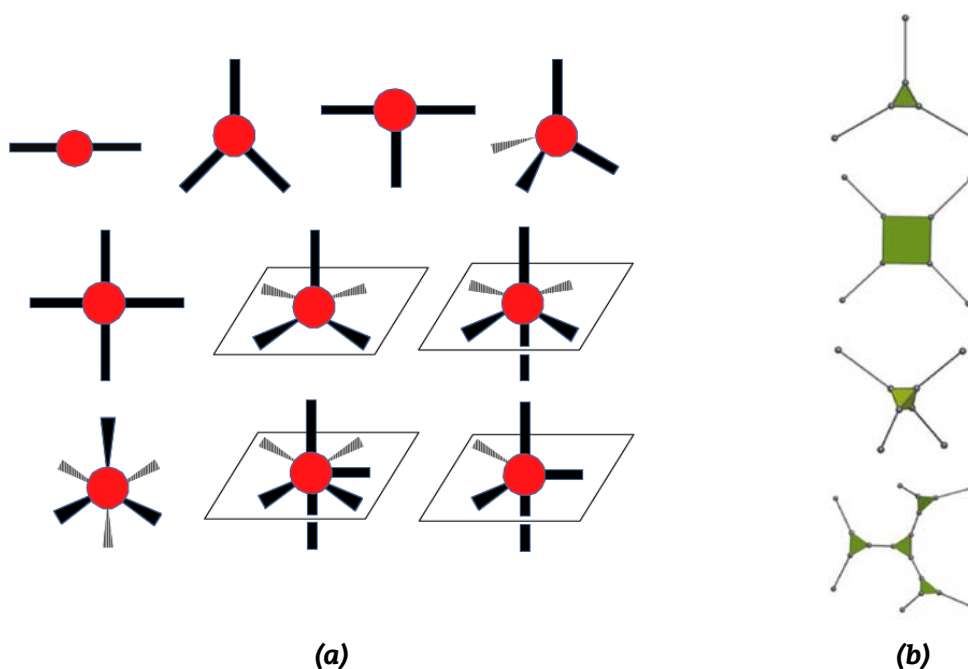


**1. irudia.** 1D, 2D eta 3D koordinazio-konposatuen egitura.<sup>10</sup>

Orokorrean trantsizio-metalak dira gehien erabiltzen diren ioiak, batez ere bere ugaritasuna eta koordinazio-loturak osatzeko erraztasunagatik. Oxidazio-egoeraren arabera, koordinazio-zenbakia aldakorra da; gehienetan 2 eta 6 bitartekoak diren arren. Horrek koordinazio-geometria ezberdinak sortzeko aukera ematen du: lineala, tetraedrikoa, karratu-laua, oktaedrikoa,

etab.; konplexuak eratzean dagozkien forma distortsionatuak ere agertzen dira (2a. irudia).<sup>11</sup>

Erabili daitezkeen ligandoak, aldiz, mota oso desberdinekoak (geometria eta funtzio-kimiko desberdinak) izan daitezke eta horregatik, metalak bezala, ligandoek ere kristal-sarearen topologia baldintzatzen dute (2b. irudia). Beraz, metal eta ligando organikoaren konbinazio ugari daude; horrek ezaugarri fisiko-kimiko desberdinak erakutsi ditzakeen eta dibertsitate estruktural oso zabaleko materialak emango ditu.<sup>12</sup>



**2. irudia. (a) Zentro metalikoek izan dezaketen geometria ohikoenak. (b) Ligandoek izan ditzaketen geometriak.**<sup>13</sup>

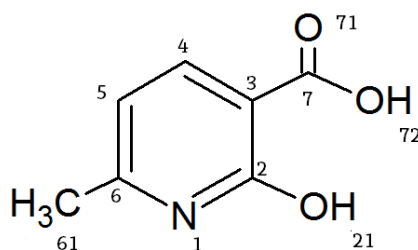
Koordinazio-konposatuak sakonki aztertuak izan dira magnetismoan,<sup>14</sup> lumineszentzian,<sup>15,16</sup> katalisian,<sup>17</sup> biomedikuntzan<sup>18</sup> eta optoelektronikan<sup>19</sup> bezalako eremuetan dituzten ezaugarri interesgarriengatik. Ezaugarri horiez gain, MOF egiturekin erlazionatutako beste ezaugarri interesgarriak ere aztertuta izan dira, besteak beste, gasen biltegitratzea eta banaketa,<sup>8</sup> jarduera sentsoriala,<sup>20</sup> farmakoen askapena,<sup>21</sup> katalisi heterogeneoa,<sup>22</sup> etab.



## 2.2.- AUKERATUTAKO LIGANDOA ETA METALAK

Aurreko ideiak kontutan hartuta, lan honetan ezaugarri anitzak aurkeztu ditzaketen koordinazio-konposatuak prestatzea hartu da helburu nagusitzat. Horretarako, azido 2-hidroxilo-6-metil-nikotinkoa molekula (2h6mnik) hautatu egin dugu ligando modura jokatzeko, lehenengo trantsizio serieko ioi metaliko desberdinekin konbinatuz. Hautatutako ligandoa, azido nikotinkoaren deribatua da, zehazki, 3. irudian irudikatua.

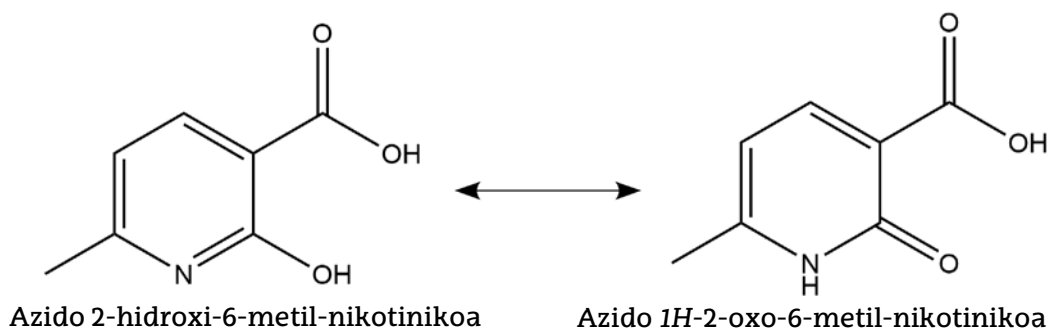
Azido nikotinkoa eta haren deribatuak, produktu kimiko baliotsuak dira eta medikuntzan, elikagaien industrian, nekazaritzan eta kosmetikoen ekoizpenean batez ere erabiltzen dira; horregatik ikerketa zientifiko askoren gaia izan dira.<sup>23</sup>



### 3. irudia. Azido 2-hidroxilo-6-metil-nikotinkoaren egitura.

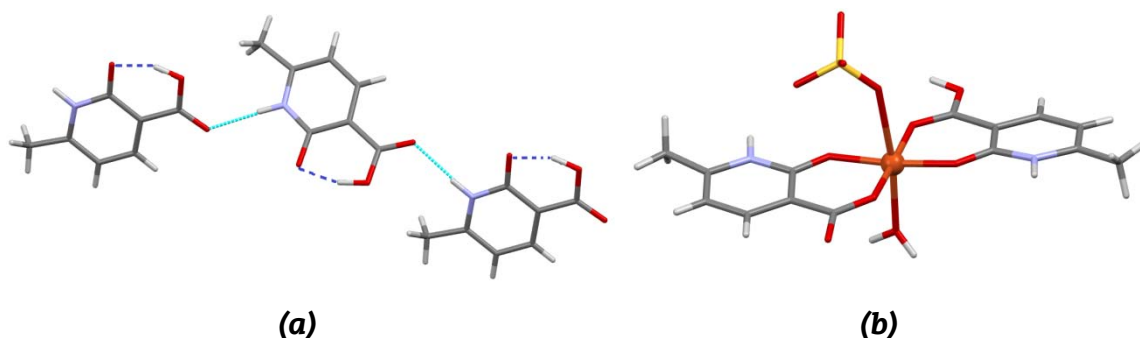
3. irudian ikusten den moduan, koordinazio-kimikaren ikuspuntutik ere, azido 2-hidroxilo-6-metil-nikotinkoa oso ligando interesgarria da, ioi metalikoekin lotura anitzak osatu ditzakeelako. Esate baterako, eraztun aromatikoko nitrogenu piridinikoaz gain, 2. posizioko hidroxilo (OH) eta 3. posizioko karboxilo (COOH) taldeek ere koordinazio-loturak eratu ditzakete, koordinazio-konposatuen egituren dibertsitatea handitu dezaketelarik. Zentzu honetan, ligando politopiko honek potentzialki ioi metalikoetara koordinatzeko aukera asko ematen ditu, aldi berean ioi metaliko bat baino gehiagorekin loturak eratuz. Gai honetan murgiltzeko asmoz, CCDC datu basean ligando honekin orain arte plazaratutako egitura kristalinoak bilatu eta aztertu egin dira.<sup>24</sup> Hasteko, esan beharra dago ligandoak kristalitzen duenean prototopia (hidrogeno atomo baten lekualdatzea ondoz-ondoko bi funtzio kimikoren arteko protonazio-desprotonazioa bortxatuz) jasaten duela, kristal-sarean egonkortzen deneko tautomeroa hidroia piridina eraztunaren

nitrogeno atomoari lotuta eta zetona taldea daukan molekula delarik (4. irudia).



**4. irudia.** H<sub>2</sub>h<sub>6</sub>mnik ligando azidoaren prototopia (tautomeria) oreka. Egoera solidoan oreka eskuinera lerrotuta dago.

Aurreko prototopia hobe azaltzeko asmoz, H<sub>2</sub>h<sub>6</sub>mnik ligando azidoaren egitura, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>3</sub> gisa kristalitzatzen duena, sakonago aztertu egin da. Bertan, ikusi egin da azido karboxiliko taldeko protoiak (H72) hidrogeno-lotura intramolekularra ezartzen duela ondoko zetona taldearekin (O–H72…O21). Aldi berean, piridina protonatuak (N1–H taldea) karboxilato taldearen oxigenoarekin hidrogeno-lotura intermolekularrak (N1–H…O21) eratzen ditu (5a. irudia), elkarrekintza hau molekulen arteko eraikina bideratzen duelarik.<sup>25</sup>



**5. irudia.** (a) H<sub>2</sub>h<sub>6</sub>mnik konposatuaren egitura kristalinoan ezartzen diren hidrogeno-lotura intramolekular (urdin iluna) eta intermolekularrak (urdin argia). Koloreen kodea: C, grisa; N, urdina; O, gorria eta H, zuria (egilearen irudia). (b) Ioi metalikoei koordinatzean 2h<sub>6</sub>mnik ligandoa egonkortzen deneko tautomeroa. Koloreen kodea: S, horia; Cu(II), marroia.

Bestalde, 2h6mnik ligando dianionikoarekin plazaratutako konplexuak aztertu ondoren, argi ondorioztatu daiteke prototopiak konplexuen eraketan zerikusi handia duela, egitura horietan ligandoak zetona eta karboxilato taldetako oxigeno atomoen bidez kelato eraztunak sortzen baititu 1H-2h6mnik tautomeroa egonkortuz (5b. irudia).

Hurrengo ataletan azalduko den bezala, ligando hau ezaugarri magnetiko eta lumineszentei begira egokia izan daiteke. Zehazki, eraztun aromatiko batez osatuta egonik, konplexuan karga-transferentziak gertatzea erraztu dezake, ezaugarri lumineszenteen agerraraziz. Bide batez, ioi paramagnetikoek eragindako ezaugarri magnetikoak ere ahalbidetu ditzake, ioien arteko elkarrekintza magnetiko ahulak inposatuz. Beraz, funtzio anitzeko koordinazio-konposatuak eraikitzeke ligando egokia dela esan dezakegu.

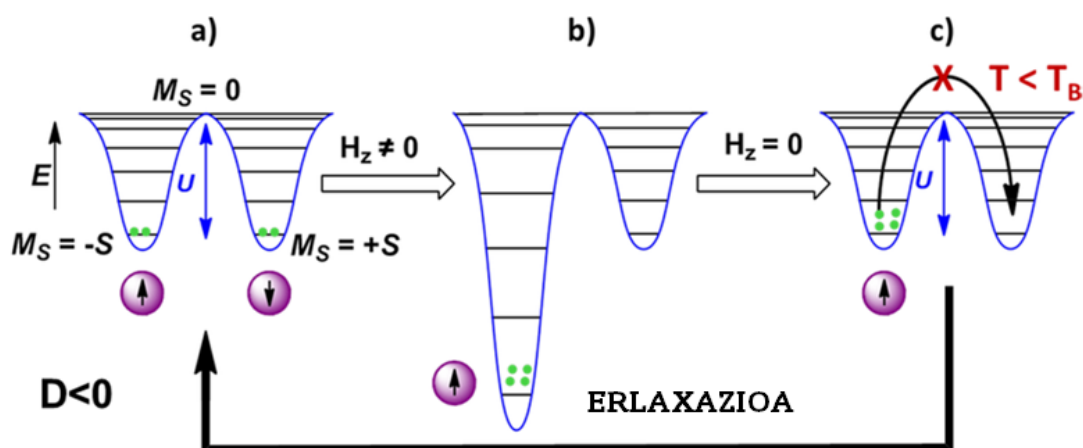
Metalen aukeraketari dagokionez, lehenago azaldu bezala lehenengo trantsizio serieko ioiak erabiltzea erabaki da, hauek koordinazio-konposatuetan ezaugarri magnetikoak eta lumineszenteak bermatzen dituztelako.

## 2.3.- EZAUGARRI MAGNETIKOAK

Ezaugarri magnetikoak dituzten koordinazio-polimeroak ikerketa koordinazio-kimikaren helburu nagusietako bat da. Koordinazio-konposatuen ezaugarri magnetikoak nahiko ondo ezagutzen diren arren, ezaugarri horiek hobetzen eta funtzio berriak erakutsi ditzaketen materialak diseinatzea ezinbestekoa da; era honetan sentso magnetikoak, iman molekularrak edo bereizketa magnetikoak burutu ditzaketen materialak lortuz.<sup>26</sup> Zentzu honetan, egungo magnetismo molekularrak solido hauen ezaugarri magnetiko makroskopikoak (ioien arteko akoplamendu magnetikoen natura ferromagnetikoa/antiferromagnetikoa) ikertzeaz gain, eskala txikian ematen diren fenomeno magnetikoen (erregimen kuantikoan oinarritutako prozesuak) azterketan barneratu egin dira. Horien artean, aipagarriak dira iman molekular portaera, ingelesez "single molecule

magnets" (SMMs), erakusten duten konposatuak, bere izena espin-eramaile isolatuetan oinarritutako egiturari zor dietelarik.<sup>27</sup>

Molekula bati eremu magnetiko bat ezartzen zaionean, sustantzia paramagnetikoa baldin bada, adibidez koordinazio-konplexu edo koordinazio-polimeroak osatu ditzaketen ioi paramagnetikoen kasuan, horien elektroi desparekatuen espinak eremuarekin orientatzeko joera du eta eremu hori aplikatzen uzterakoan, aldiz, espina lerrokatuta egoteari uzten dio; ondorioz, molekulak magnetizazioa galtzen du. Iman molekularren kasuan, duten energia-hesiaren eraginez magnetizazioa erakusten jarraitzen dute, energia-hesi horrek hasierako espin-egoera berreskuratzea eragozten diolako, "magnetizazioaren erlaxazio geldoa" deituriko fenomenoaren bidez (6. irudia).



**6. irudia.** Magnetizazioaren erlaxazio geldoaren irudikapen eskematikoa, koordinazio-konposatuan dauden ioi-paramagnetikoen egoera deskribatuz: (a) eremu magnetikoa aplikatu gabe, (b) eremu magnetikoa aplikatzean eta (c) erlaxazio-prozesua eremua kentzean (28. erreferentziatik hartutako irudia).

Koordinazio-konposatuek erakusten duten magnetizazioaren erlaxazio geldoa ezagutu zenetik, Mn(III) ioian oinarritutako Mn-12ac plazaratu zenetik hain zuzen ere,<sup>29</sup> konposatuen SMM portaera gobernatzen duten faktoreak ulertu eta areagotzea izan dira alor honetan hartu egin diren ildo nagusiak. Zehazki, energia-hesia, nagusiki, molekularren espin totalaren (ioi paramagnetikoaren elektroi-desparekatuen kopurua) eta anisotropia

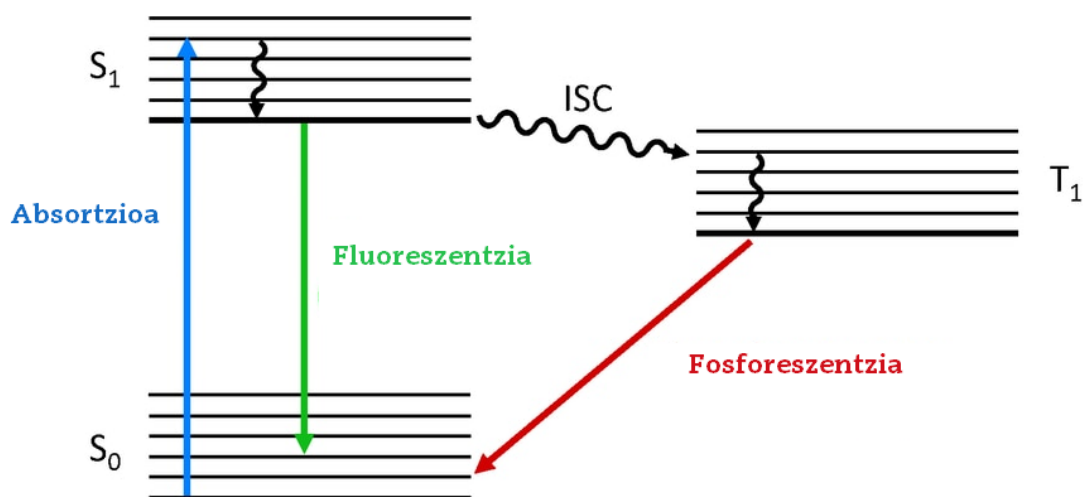
magnetikoaren (momentu magnetikoaren hedapen fisikoa) menpe dago. Aurreko bi faktoreetatik, anisotropia magnetikoa garrantzitsuagoa dela ikusi egin da, eta horregatik, batez ere ezaugarri hori handiagotzen duten faktoreak jarraitzea da SMM portaera duten koordinazio-konposatuak lortzeko egungo ardatz nagusia. Anisotropia magnetikoa egitura kristalinoan aldeztatik kontrolatzea oso zaila bada ere, jakina da ioi metalikoen koordinazio-indizea txikia eta geometria distortsionatuta duteneko kasuetan areagotu egiten dela.<sup>30</sup> Zentzu honetan, trantsizio-metalak oso aproposak dira, aurreko atalean aipatu egin den bezala, zentro metalikoaren koordinazio-geometriari kontrolatzeko erraztasuna erakusten dutelako. Baieztapen hori bereziki erabilgarria da lehen-trantsizio serieko ioi metalikoentzat, izan ere, haien gaineko ikerkuntza askoz zabalagoa da eta.<sup>31</sup> SMM portaera erakusten duten eta 3d-trantsizio metalez osatutako konposatuen artean, Mn(III), Fe(I), Fe(II), Co(II) eta Ni(I) ioiak dira aproposenak, akoplamendu espin-orbita handia eman dezaketelako.<sup>32</sup> Horien artean Mn(III) lehenengo aukera izan badaiteke ere, espin altuko konplexuetan momentu magnetiko handia erakutsi dezakeelako, ingurune ez-basikoetan erakusten duen desegonkortasun termodinamikoak bere erabilera asko murriztu egin du iman molekularrak sortzeko. Ondorioz, Co(II) asko nabarmendu da, ioi honen funtsezko egoera espin ez-osokoa izanik,  $M_S = \pm 3/2$ , magnetizazioaren erlaxazio geldoa gertatzeko probabilitatea handia delako (tunel kuantikoaren bidezko erlaxazio-prozesu azkarra saihesten da).

Bukatzeko, aipatu beharra dago, orain arte plazaratutako SMM portaera duten konposatuak oro har entitate isolatutan oinarritutako konplexuak direla, konplexu monomerikoak gehien bat, nuklearitate handiko konposatuak ere ezagutzen badira ere.<sup>33</sup> Hala ere, honek ez du esan nahi, koordinazio-polimeroek ezin duten eman horrelako portaera, beti ere, dimentsio bakar edo anitzetan hedatzen deneko egitura metal-organikoa duten arren, ioi paramagnetikoen arteko akoplamendu magnetiko ahulak ematen badira, horrela isolatuta mantentzen direlarik.

## 2.4.- EZAUGARRI LUMINESZENTEAK

Azken urteotan, koordinazio-konposatuen ikerkuntza alorren artean, ezaugarri lumineszenteak oso ikertuak izan dira. Konposatu horiek dituzten ligando eta trantsizio metal guneen arteko konbinazioak direla eta, material lumineszente berriak lortzeko aukera eraginkorrak bilakatu dira,<sup>34</sup> adibidez argidun gailuetan, optikoetan edo eta sentsoreetan erabili daitezke.<sup>35</sup>

Material batek, energia xurgatu ondoren, argia igortzeko fenomenoari lumineszentzia deritzo. Ondorioz, fenomeno honek bi egoera desberdinetan azaldu daiteke: fluoreszentzia eta fosforeszentzia (7. irudia). Bi egoera horien desberdintasuna da sistema molekularren espinaren aniztasuna erlaxazio prozesuan zehar. Fluoreszentzia aniztasun bereko egoera energetikoen arteko argiaren emisioa da eta bere bizitza erdi denbora 10 nanosegundo baino txikiagoa izan ohi dada. Eredu bezala, 7. irudiko Jablonsky diagraman irudikatu den bi singlete ( $S_0$  eta  $S_1$ ) egoeren arteko prozesua, fenomeno erradiatibo fluoreszentea litzateke. Fosforeszentzia, aldiz, aniztasun desberdineko estatuen artekoa da eta haren iraupena mikrosegunduetatik segunduetara doa.<sup>36</sup> Esate baterako, 7. irudiko Jablonsky diagraman irudikatu den bezala, intersystem crossing (ISC) izeneko prozesu ez-erradiatibo baten ondorioz, sistema, lehen singlete egoera kitzikatutik ( $S_1$ ) lehen triplete egoera kitzikatura ( $T_1$ ) igaro ondoren, azken honetatik oinarritzko singlete egoerara ( $S_0$ ) bueltatzean emititzen den argia, fenomeno erradiatibo fosforezentea litzateke.

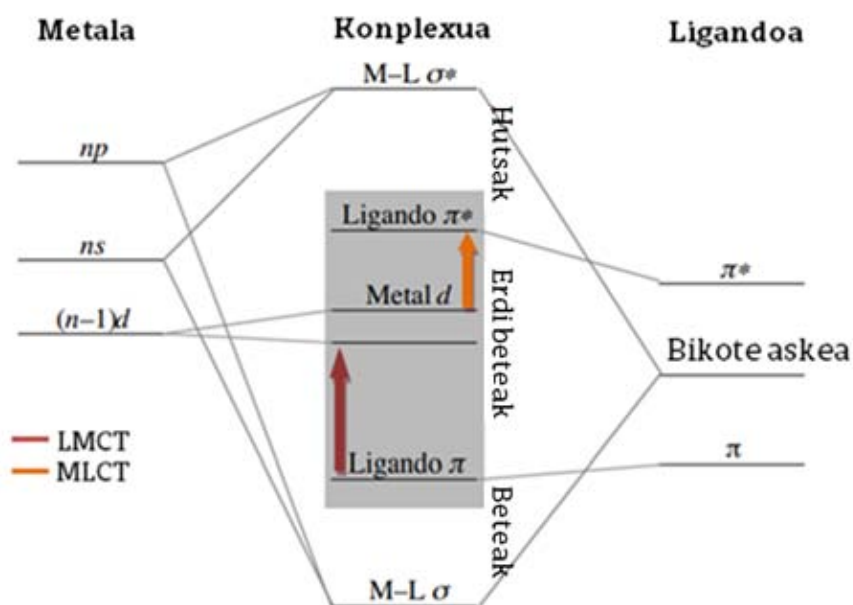


**7. irudia.** Jablonsky diagrama sinplifikatua. Lumineszentzian parte hartzen duten estatu elektronikoen antolamendua erakusten du. Gezi zuzenek prozesu erradiatiboak eta gezi kurbatsuek ez-erradiatiboak adierazten dituzte (37. erreferentziatik moldatutako irudia).

Koordinazio-konposatuetan, konposatuen natura metal-organikoa dela eta, lumineszentzia hainbat bide desberdinen bitartez eman daiteke, hala nola, erabilitako ligando organikoa, aukeratutako metala eta baita ere ligando-metal edo metal-ligando karga transferentzien bidez.<sup>38</sup>

Koordinazio-polimero berriak diseinatzeko garaian ohikoa da  $\pi$ -konjokatutako ligando organikoak erabiltzea, gehienek egitura zurruna erakusten dutelako eta funtzionalizatu egin daitezkeelako. Ligando horien presentziagatik polimeroen lumineszentzia ligando askeen antzekoa izaten da, beti ere metalaren presentziak ligandoaren egitura elektronikoa gehiegi aldatzen ez badute. Beste era batera esanda, lumineszentzia-espektoan ematen diren aldaketak eratutako konposatuaren egituraren ondorioa dira, ligandoen arteko elkarrekintzak (ligandoaren molekula librearen egiturarekin konparatuta) gutxitzen direlako eta bere geometriak aldatzen dituztelako. Zentzu honetan, ohikoa da koordinazio-konposatuak eraikiz, argi-igorpenaren intentsitatea eta erdi-bizitza denbora handitzeko ahalmena lortzen dela ligandoz soilik osatutako konposatu molekularrekin alderatuz, konplexuetan ematen diren koordinazio-loturek galpen ez-erradiatiboak murrizten dituztelako.

Egitura metal-organikoen lumineszentzia karga-transferentzia bidezko prozesuen bitartez ere eman daiteke. Prozesu horiek bi motatakoak izan daitezke: ligango-metal karga transferentzia (LMCT) edo metal-ligando karga transferentzia (MLCT). LMCT-n trantsizio elektronikoak ligando organikoan zentratutako orbitaletik metalaren orbitaletara ematen dira. MLCT-n, aldiz, kontrako prozesua gertatzen da, hots, trantsizio elektronikoak metalaren orbitaletik ligandoaren orbitaletara ematen dira.<sup>36,38</sup> Aipatu beharra dago, transferentzia hauek ligandoaren eta ioi metalikoaren naturaren arabera direla (batez ere metalaren konfigurazio elektronikoaren arabera). Bi prozesu horiek hurrengo irudian ikus daitezke, 8. irudian.



**8. irudia.** Trantsizio metalezko koordinazio konposatu baten orbital molekularren diagrama. Agertzen diren geziek karga-transferentzia bidezko kitzikapenak adierazten dituzte (39. erreferentziatik moldatutako irudia).

Konposatu hauetan erabiltzen diren ligando organikoek fosforeszentzia dute; ondorioz, ezaugarri hori sustatzeko modu eraginkorrena geruza-betetako metalak erabiltzea da, hau da,  $d^{10}$  konfigurazio elekttronikoa duten metalak, era honetan sortutako konplexuek ligandoaren egoera kitzikatuak edo ligandoaren eta metalaren arteko karga transferentzia izango dute.<sup>40</sup>



## 2.5.- HELBURUAK

Lan honek bi helburu nagusi ditu:

Alde batetik, koordinazio-konposatu berrien sintesia eta karakterizazioa egitea. Hasteko, lehenengo trantsizio-serieko metalen nitratozko gatzak eta 2h6mnik ligandoa erabili dira sintesia burutzeko. Trantsizio-metal desberdinak erabili dira, horien koordinazio-ezaugarri desberdinetaz baliatuz, egitura kristalino desberdinak sortzeko. Lortutako konposatuen monokristal egoeran lortzea bilatuko da lanean, X-izpien bidezko difrakzioa erabiliz horien egitura kristalinoa ebazteko asmoz. Konposatuen egoera solidoko karakterizazioa beste tekniken bidez osatzea ere bilatzen da, AE, FT-IR eta PXRD erabiliz.

Erabilitako konposatuen ezaugarri lumineszenteak ikertzea bilatu egin da, horretarako lagin solidoen gaineko kitzikapen- eta igorpen-espektoak neurtuz, eta igorpen fluoreszente eta fosforeszenteak ikertuz. Bestalde, ezaugarri magnetikoak aurkeztu ditzaketen konposatuak prestatzea ere bilatzen da lan honetan.

### 3.- ESPERIMENTALA

#### 3.1.- KOORDINAZIO-KONPOSATUEN SINTESIA

Lortutako konposatuen sintesia egin da dagokion metal nitratozko gatz eta 2h6mnik ligandoa 1:2 estekiometriarekin erreakzionaraziz eta disolbatzaile bezala ura eta metanola erabiliz 1:4 estekiometriarekin.

**$\{[\text{Mn}(\mu\text{-}2\text{h}6\text{mnik})_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  (1) konposatuaren sintesia.** 1. konposatua lortzeko 2h6mnik ligandoaren 0.4 mmol pisatu ziren eta 10 mL metanoletan disolbatu ziren, agitazioa eta beroa erabiliz. Ondoren, dagokion nitratozko gatz metalikoaren 0.2 mmol pisatu eta 2 mL ur destilatuan disolbatu ziren. Disoluzio hori ligandoaren disoluzioari tantaz tanta gehitu zitzaion, ligandoaren disoluzioan agitazio konstantea mantenduz. Saiakera batean monokristal gutxi batzuk lortu ziren baina ezin izan dira erreproduzitu.

**$\{[\text{MnNa}(\mu_3\text{-}2\text{h}6\text{mnik})_3(\text{MeOH})]\cdot \text{H}_2\text{O}\cdot \text{MeOH}\}_n$  (2) konposatuaren sintesia.** 2. konposatua lortzeko 1. konposatuan erabilitako ligandoaren eta dagokion nitratozko gatz metalikoaren kantitate bera pisatu ziren eta batera 4 mL metanol eta 1 mL ur distilatua zituen nahasketa batean disolbatu ziren, agitazioa eta beroa erabiliz.

**$\{[\text{M}_2\text{Na}_4(\mu_3\text{-}2\text{h}6\text{mnik})_2(\mu\text{-}2\text{h}6\text{mnik})_2(\mu\text{-}\text{H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2\}_n$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}$  eta Ni, hurrenez hurren) (3 eta 4) konposatuen sintesia.** 3. eta 4. konposatua lortzeko 2h6mnik ligandoaren 0.6 mmol eta dagokion nitratozko gatz metalikoaren 0.3 mmol batera pisatu ziren eta nahasketa 5 mL metanolan disolbatu ziren. Disoluzioa agitazioaren eta beroaren laguntzaz egin zen.

**$\{2[\text{Cu}_2(2\text{h}6\text{mnik})_3(\mu\text{-}2\text{h}6\text{mnik})_3(\text{MeOH})]\cdot [\text{Cu}_2(2\text{h}6\text{mnik})_2(\mu\text{-}2\text{h}6\text{mnik})_2]\cdot 2[\text{Cu}(2\text{h}6\text{mnik})_2(\text{MeOH})]\cdot 32\text{H}_2\text{O}\}_n$  (5) konposatuaren sintesia.** 5. konposatua lortzeko 1. konposatua lortzeko prozedura bera jarraitu zen baina ligandoa metanolean disolbatzerako garaian NaOH 1M tantaz tanta gehitu zitzaion.

**[ZnNa(2h6mnik)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>1/2</sub> (6) konposatuaren sintesia. 6.** konposatua lortzeko 1. konposatua lortzeko prozedura bera jarraitu zen baina ez ziren monokristalak lortu baizik eta hauts polikristalinoa.

Konposatu guztietan ligandoa eta metala batera gehitzerakoan, disoluzioetan kolore aldaketa nabaritu zen (6. konposatuaren kasuan izan ezik). Disoluzio hauetan ordu batez irabiatu gabe eta mantendu ondoren hauspeakinik ez zenez sortu, NaOH 1M tantaka gehitu zitzairen hauts fina hauspeatu arte. Bukatzeko hauspeakinak grabitatez iragazi eta disoluzioak giro tenperaturan lurruntzen utzi ziren konplexuak osatu arte.

1. taulan lortutako konposatuak eta horiek lortzeko erabilitako errektiboak azaltzen dira.

**1. taula.** Lan honetan lortutako konposatuen datu orokorrak.

Konposatua	Metala	Ligandoa	Itxura	Kolorea	Formula
1	manganeso(II)	2h6mnik	monokristala	marroia	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> MnN <sub>3</sub> O <sub>11</sub>
2	manganeso(II)	2h6mnik	monokristala	horia	C <sub>23</sub> H <sub>28</sub> MnN <sub>3</sub> NaO <sub>12</sub>
3	kobalto(II)	2h6mnik	monokristala	gorria	C <sub>28</sub> H <sub>38</sub> Co <sub>2</sub> N <sub>6</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>25</sub>
4	nikel(II)	2h6mnik	monokristala	berdea	C <sub>28</sub> H <sub>38</sub> Ni <sub>2</sub> N <sub>6</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>25</sub>
5	kobre(II)	2h6mnik	monokristala	urdina	C <sub>116</sub> H <sub>176</sub> Cu <sub>8</sub> N <sub>16</sub> O <sub>84</sub>
6	zink(II)	2h6mnik	polikristala	kolorgea	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> ZnN <sub>3</sub> NaO <sub>9.5</sub>

## 3.2.- TEKNIKA ESPERIMENTALAK

Konposatuen karakterizaziorako hurrengo teknika esperimentalak egin ziren:

### 3.2.1.- Analisi elementala

Lortutako konposatuen karbono, hidrogeno eta nitrogenoaren portzentajeak determinatuak izan dira Granadako Unibertsitateko

Instrumentazio Zientifiko Zentroko Fisons-Carlo Erba ( EA 1108 modeloa) mikroanalizatzailean.

### 3.2.2.- Infragorri espektroskopia

Infragorri espektroak burutzeko KBr pastilak erabili dira, 4000 eta 400  $\text{cm}^{-1}$  tarteko espektroak lortuz. Erabilitako espektrometroa Nicolet FT-IR 6700 izan da.

### 3.2.3.- X izpien bidezko difrakzioa monokristalean

Konposatuen datuen bilketa Bruker Smart CCD difraktometroaren bidez egin da, temperatura baxuan (100 K) eta molibdenoaren erradiazioa ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) erabiliz.

### 3.2.4.- X izpien bidezko difrakzioa hautsean

Hauts-polikristalinoen gaineko X-izpien bidezko difrakzioa Philips X'PERT difraktometroan egin da, kobreakaren erradiazioaren ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) bidez  $5^\circ < 2\theta < 50^\circ$  erroan  $0.02^\circ$  eta 2.5 s-ko igoerarekin  $25^\circ\text{C}$ -etan.

Difrakzio profilen konparaketa FULLPROF izeneko programa erabiliz egin zen.

### 3.2.5.- Analisi termikoa

Analisi termograbitimetrikoa (TG eta ATD) Mettler Toledo TGA 2 termobalantza batean egin da. Neurketak aire sintetikoko atmosferan egin ziren (% 79  $\text{N}_2$  / % 21  $\text{O}_2$ ),  $15 \text{ cm}^3/\text{minutuko}$  aire-fluxuarekin,  $25\text{-}800^\circ\text{C}$ -ko temperatura-tartean, minutuko  $5^\circ\text{C}$ -ko berotze-arrapalarekin.

### 3.2.6.- Lumineszentzia neurketak

Fluoreszentziako eta fosforeszentziako espektroen neurketak Varian Cary-Eclipse espektrofluorimetroan neurtu ziren, kitzikapen-iturri modura

Xe-zko deskarga lanpara erabiliz, eta Czerny-Turner monokromadoreak eta R-928 hodi-fotomultiplikadorea erabiliz. Fluoreszentziako espektroak egiteko, boltajea 400 V ezarri zen kitzikapen- eta igorpen-monokromadoreetako zirrikituak 5 nm-ko irekierarekin mantendu ziren. Fosforeszentziako neurketentzat, aldiz, 800 V-ko boltajea aplikatu zen eta zirrikituak 20 nm-ra ireki ziren.

Mikrofotolumineszentzia irudiak Olympus mikroskopio optiko batekin hartu ziren, Hg lanpara bat erabiliz.

## 4.- EMAITZAK ETA EZTABAIDA

Lan honetan egitura kristalino desberdineko sei konposatu lortu dira: monomero isolatuetan oinarritutako bi konposatu, kateetan oinarritutako konposatu bat, eta natura ionikoa duten hiru-dimentsiozko bi sare metal-organiko isoestrutural. 6. konposatuaren kasuan monokristalak ez direnez lortu ezin izan da bere egitura kristalinoa ebatzi.

Aipagarria da 1. konposatuan ioi metalikoa Mn(III) dela. Ioi honen agerpena eztabaidagarria izan daiteke, alde batetik oso ez-egonkorra delako eta bestalde, konposatuaren sintesia egiteko Mn(II) ioitik abiatu garelako. Mn(III) ioiez osatutako konposatuek, printzipioz, ezaugarri magnetiko interesgarriak izan ditzakete, izan ere, deskribatutako lehenengo iman molekularra Mn(III)-z osatutakoa izan baitzen. Baita ere esan beharra dago konposatu honen sintesia ezin izan dela erreproduzitu eta bakarrik lehenengo sintesi baten kristal gutxi jaso ahal izan ziren. Ondorioz, lagin puruaren faltan ezin izan dugu bere analisi elementalaz gain konposatuaren karakterizazioa nahi bezala osatu.

Bestetik, bost konposatuetan 2h6mnik ligandoak sarreran komentatu den tautomeria jasaten du; izan ere, alkohol taldea zetonan bihurtu da (prototopia). Gertaera horrek argi uzten du ligandoak lehenengo serieko trantsizio-ioiekin oxigeno atomoen bidez kelato eraztunak eratzeko duen erraztasuna.

## 4.1.- KONPOSATUEN KARAKTERIZAZIOA

### 4.1.1.- Analisi elementala

Laginen purutasuna zehazteko analisi elementala egin da. Lortutako datuak 2.taulan agertzen dira.

**2. taula.** Konplexuen analisi elementalaren datuak.

Konposatua	Formula empirikoa	Pisu molekularra (g/mol)	Analisi elementala		
			%C esp/teo	%H esp/teo	%N esp/teo
1	$C_{21}H_{22}MnN_3O_{11}$	547.35	-	-	-
2	$C_{23}H_{28}MnN_3NaO_{12}$	616.41	44.53/44.82	4.75/4.58	6.68/6.82
3	$C_{28}H_{38}Co_2N_6Na_2O_{25}$	1018.45	33.03/32.89	3.52/3.75	8.35/8.22
4	$C_{28}H_{38}Ni_2N_6Na_2O_{25}$	1021.99	32.81/32.91	3.65/3.75	8.38/8.22
5	$C_{116}H_{176}Cu_8N_{16}O_{84}$	3547.13	38.15/38.20	4.69/4.86	6.25/6.14
6	$C_{14}H_{15}ZnN_3NaO_{9.5}$	463.65	36.16/36.27	2.94/2.83	8.94/9.06

2. taulan ikus daitekeen bezala datu esperimentalak datu teorikoekin bat datoz; horrek baieztatzen du sintetizatutako konplexuak puruak direla.

### 4.1.2.- Infragorri espektroskopia

Konplexuen hasierako karakterizaziorako infragorri espektroskopia teknika erabili da, izan ere, sintetizatutako konplexuek intereseko ligandoa duten ikusteko aukera ematen digu. 1.-5. konplexuentzako lortutako espektroek antzeko egitura erakusten dute (9. irudia), zeinek konposatu guztietan ligandoak forma tautomeriko bera erakustearen ondorio gisa hartu daitekeen. Zentzu horretan, aipatu beharra dago 1H-2-oxo-6-metil-nikotinato molekularen koordinazio-modua aldakorra den arren, konposatu guztietan zetona eta karboxilato taldeen arteko kelato eraztuna sortzen dela, infragorri espektroen antza nagusia (banda gehienek agerpena) inposatuz.

6. konposatuaren IR espektroa aurreko konposatuekin konparatzean, argi ikusten da ligandoak tautomero bera erakusten duela zink atomoei koordinatzeko. Esaterako, konposatu honen banda gehienak **2.-4.** konposatuen espektroetan erakusten dutenen antza bera dute.

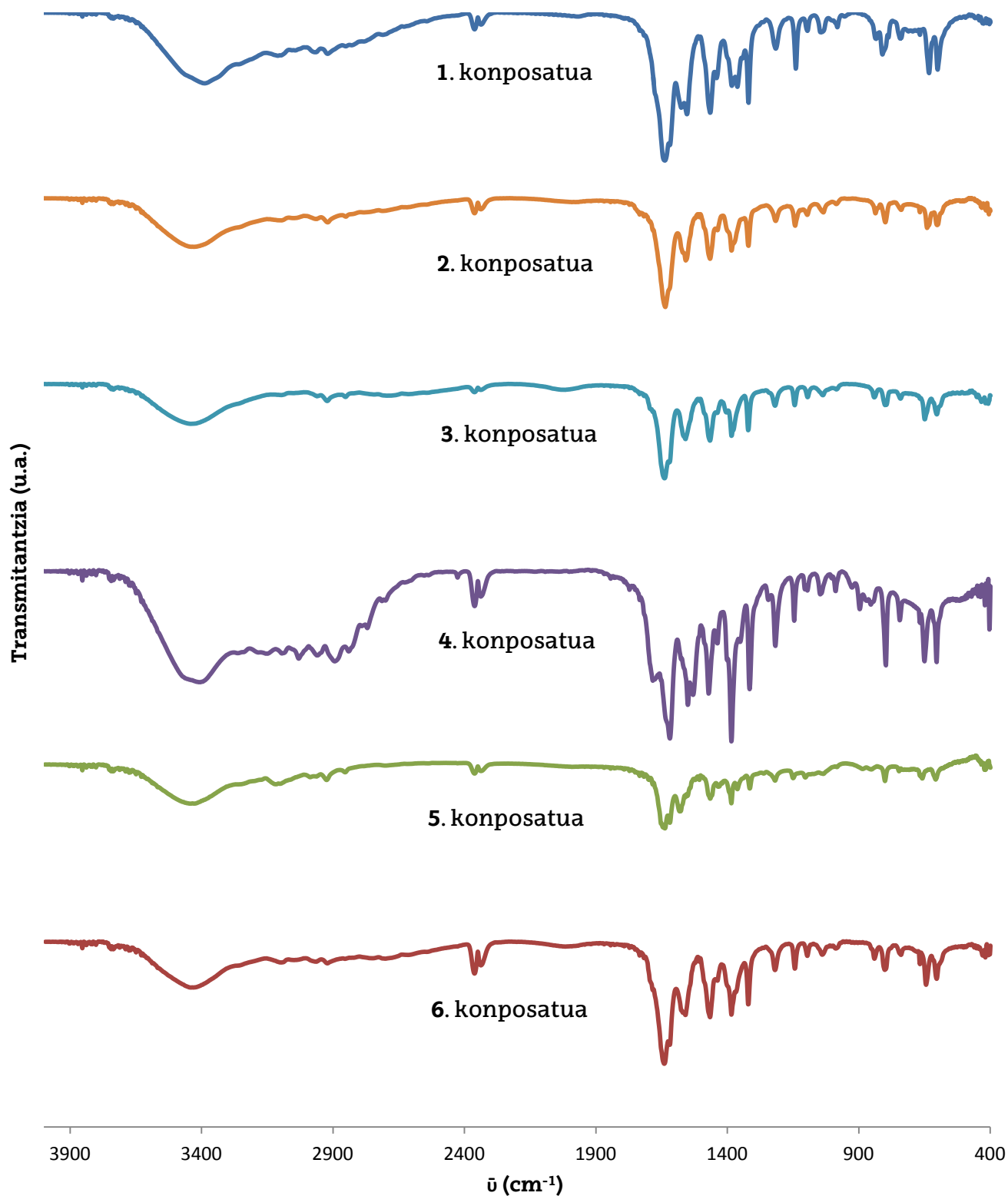
Espektro guztietan,  $3500-3300\text{ cm}^{-1}$  tartean agertzen deneko lehenengo banda inguruneko hezetasunagatik laginetan adsorbatzen deneko ur molekulen (ligando librearen kasuan) edota kristalizazio-ur eta metanol molekulen O-H loturen bibrazio-tentsioari dagokio. Banda horri bigarren banda zabalago bat jarraitzen dio,  $3300-2300\text{ cm}^{-1}$  tartean hedatzen dena eta ligandoaren O-H, N-H eta C-H loturen bibrazioei dagokiona. Esanguratsua da ligandoaren espektroan banda hau askoz ere intentsoagoa dela konposatuekin alderatuz, ligando molekulen arteko hidrogeno-lotura inter-eta intra-molekularren ondorioz aipatutako lotura guztiek indartsuago bibratzen dutelako. Zehazki, ligandoan karboxilato talde protonatuaren banda sendoa igertzen da, eta konposatu guztietan piridina-eraztunaren N-H eta C-H bibrazio ahulen seinaleak nabari dira.  $1725-1450\text{ cm}^{-1}$  tartean agertzen diren banda sendoak karboxilato taldearen eta eraztun aromatikoaren C-C eta C-N loturen bibrazio asimetricoak dagozkie; karboxilato taldearen bibrazio simetricoak, berriz,  $1400-1200\text{ cm}^{-1}$  tartean agertzen diren bitartean. Berriz ere, ligando librearen espektroak banda zabal sendo bat erakusten du  $1725-1665\text{ cm}^{-1}$  tartean eta estuago bat  $1508\text{ cm}^{-1}$ -tan, karboxilato taldea protonatua egotearekin bat datorren gertaera. Aipatzekoa da baita ere karboxilato taldearen hainbat bibrazio simetrico nahiko eragotzita daudela konposatuetan, hauetan hartutako koordinazio-moduagatik. Uhin-zenbaki txikiagoen gainerako bandak eraztun aromatikoan ematen diren distortsioei esleai dakizkieke, horien artean M-O loturak ere ikusten direlarik.

**3. taula. Ligandoaren eta konposatuen IR banda nagusiak (cm<sup>-1</sup>).**

2h6mnik	1. konp.	2. konp.	3. konp.	4. konp.	5. konp.	6. konp.	Esleipena
3590-3330 (w)	3567-3274 (m)	3567-3259 (m)	3570-3270 (m)	3577-3270 (m)	3571-3270 (m)	3567-3276 (m)	v (OH)
3218 (w)	3085 (w)	3081 (w)	3077 (w)	3074 (w)	3085 (w)	3084 (w)	v (C-H)
2355 (w)	2353 (w)	2353 (w)	2349 (w)	2355 (w)	2352 (w)	2356 (w)	v (O-H)
2335 (w)	2322 (w)	2322 (w)	2323 (w)	2324 (w)	2322 (w)	2330 (w)	v (N-H)
	1631 (vs)	1631 (vs)	1631 (vs)	1627 (vs)	1633 (vs)	1633 (vs)	v (COO <sup>-</sup> )
	1614 (vs)	1614 (vs)	1616 (vs)	1614 (vs)	1614 (vs)	1616 (vs)	
1693 (vs)							v (C=O)
1608 (m)	1564 (m)	1562 (m)	1554 (m)	1546 (m)	1573 (m)	1562 (m)	v (C=C)+ v (C-N)
1502 (m)	1552 (m)	1459 (m)	1537 (m)	1525 (m)	1546 (m)	1556 (m)	
-	-	-	1462 (m)	1383 (m)	-	1381 (m)	v (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )
-	1317 (s)	1317 (s)	1317 (s)	1311 (s)	1311 (s)	1317 (s)	v (COO <sup>-</sup> )
1126 (m)	1136 (m)	1136 (m)	1138 (m)	1143 (m)	1130 (m)	1139 (m)	β (CH)
847 (w)	833 (w)	831 (w)	833 (w)	840 (w)	836 (w)	831 (w)	v (C-C-C)
619 (s)	629 (m)	629 (m)	642 (m)	646 (m)	649 (m)	640 (m)	v (C=O)

Kodeak: v : bibrazioa; vs: oso sendoa; s:sendoa ;m: ertaina; w: ahula





**9. irudia.** Lortutako konposatuen IR espektroak.

## 4.2.- ANALISI KRISTALOGRAFIKOA

1.-5. konposatuen egitura kristalinoa ebazteko X-izpien bidezko difrakzio-neurketak egin ziren lagin bakoitzaren kalitate oneko kristal-bakar batean. Neurketa hauetatik lortutako datuak WinGX programaren bidez errefinatu egin ziren errore onargarriak dituzten egiturak lortu arte.<sup>41</sup> Aipagarria da, 4. konposatuaren ebazpena beste konposatuekiko txarra dela, kristal-bakarren kalitate txarragatik; 3. konposatuarekiko isoestrukturala denez, egituraren analisirako garrantzia gehiegirik ez duen arren. Orokorrean, egitura guztien atomo ez-hidrogenoak ondo errefinatu ahal izan ziren, bere posizioa ondo definitzea ahalbidetzen duten faktore termiko anisotropikoak erabiliz. Hidrogeno atomoak, aldiz, geometrikoki kokatu egin ziren bere naturaren (konektibitatearen) arabera, kasu bakoitzerako programak inposatzen dituen baldintzak jarraituz. 3. eta 4. konposatuetako egituretan ur-molekula bat (O4w) eta nitrato ioiak bi elkarren arteko baliokideak diren bi kokapenetan desordenatuta zeudela ikusi egin zen, eta horregatik horien geometria eta distantziak ez dute ohiko antza errespetatzen.

**4. taula. Konplexuen datu kristalografikoak eta finketa datuak.**

<b>Formula enpirikoa</b>	$C_{21}H_{22}MnN_3O_{11}$	$C_{23}H_{28}MnN_3NaO_{12}$	$C_{28}H_{38}CO_2N_6Na_2O_{25}$	$C_{28}H_{38}Ni_2N_6Na_2O_{25}$	$C_{116}H_{176}Cu_8N_{16}O_{84}$
<b>M(g/mol)</b>	547.35	616.41	1018.45	1021.99	3547.13
<b>Sistema kristalinoa</b>	monokliniko	monokliniko	monokliniko	monokliniko	monokliniko
<b>Talde espaziala</b>	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$I2/a$	$I2/a$	$P2_1/c$
<b>a (Å)</b>	9.0652(11)	14.4057(18)	13.5130(7)	13.533(5)	20.4921(14)
<b>b (Å)</b>	26.507(3)	12.2887(13)	18.4330(7)	18.284(5)	9.4963(8)
<b>c (Å)</b>	9.6980(14)	15.1219(19)	15.8418(7)	15.829(4)	37.786(2)
<b><math>\beta</math> (°)</b>	94.686(5)	94.956(4)	91.342(4)	91.33(2)	92.627(2)
<b>Bolumena (Å<sup>3</sup>)</b>	2322.6(5)	2667.0(6)	3944.9(3)	3916(2)	7345.4(9)
<b>Z</b>	4	4	4	4	2
<b><math>D_x</math> (g/cm<sup>-3</sup>)</b>	1.565	1.535	1.722	1.734	1.649
<b>Refl.med./indep.</b>	11916/3188	24328/3833	42213/5116	5183/2762	51215/18812
<b><math>R_{int}</math></b>	0.0626	0.1912	0.0367	0.0871	0.0486
<b>R/Rw [<math>I \geq 2(I)</math>]</b>	0.0513/0.1096	0.0565/0.0810	0.0794/0.1985	0.1331/0.1871	0.0625/0.1628
<b>R/Rw (guztiak)</b>	0.0762/0.194	0.1116/0.0955	0.0865/0.2047	0.3635/0.3895	0.1056/0.1815
<b>Ajustearen ontasuna (S)</b>	1.108	1.068	1.068	1.165	1.047

### 4.3.- KRISTAL EGITURAREN AZALPENA

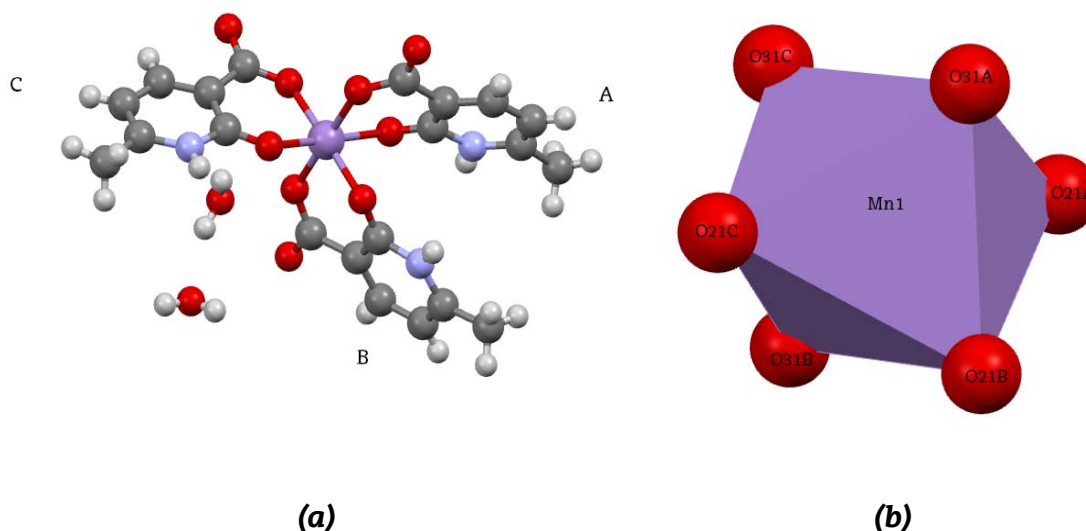
#### 1. konposatua: $\{[Mn(\mu-2h6mnik)_3] \cdot 2H_2O\}_n$

1. konposatuaren egitura kristalinoa,  $P2_1/c$  talde-espazialan kristalizatzen duena, zero-dimentsionala (0D) da, hidrogeno-loturen bidez elkartutako monomero isolatuetan oinarritzen baita. Entitate monomerikoaren Mn1 atomoa 2h6mnik ligandoetatik eratorritako sei oxigeno atomoei koordinatuta dago, ingurune oktaedrikoa emanez. Horietatik, hiru atomo karboxilato taldekoak dira beste hirurak zetona taldekoak diren bitartean (10. irudia). Azpimarratzekoa da koordinazio-

distantziak manganeso(III) ioiez osatutako konposatuetan ematen direnekiko antzekoak direla (5. taula).<sup>42,43</sup>

5. taula. Lotura-distantziak ( $\text{\AA}$ ) koordinazio esferaren barruan.

Mn1 atomoaren koordinazio-esfera					
Mn1-O21A	2.135(3)	Mn1-O21B	1.952(3)	Mn1-O21C	2.094(3)
Mn1-O31A	1.912(3)	Mn1-O31B	1.915(3)	Mn1-O31C	1.929(3)



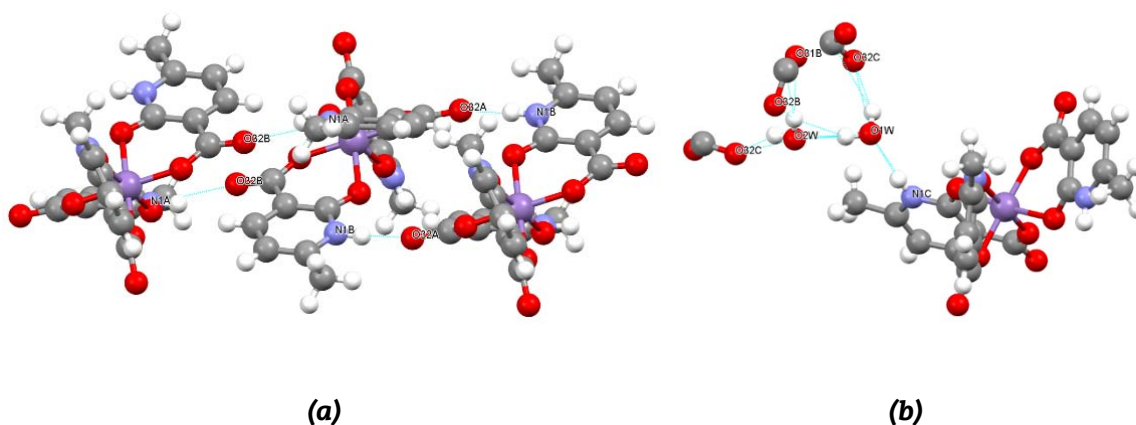
10. irudia. 1. konposatuaren egitura kristalinoaren xehetasunak: (a) monomeroaren egitura eta (b) koordinazio poliedroa eta erabilitako zenbaketa-eskema. Koloreen kodea C grisa, N urdina, O gorria, H zuria eta Mn morea.

Zentro metalikoa hiru 2h6mnik ligandoz (A, B eta C izendatuta, ikusi 10. irudia) inguratuta dago. Ligandoek koordinazio-modu bidentatua erakusten dute, atomo metalikora bi oxigeno atomoen bidez lotuz eta sei-kidetako eraztun kelatoak eratuz.

Monomeroen arteko lotura hidrogeno-zubien bidez ematen da. Alde batetik, ondoz-ondoko bi monomeroetako A eta B ligandoek haien arteko  $N_{\text{pir}}-H \cdots O_{\text{karb}}$  motako hidrogeno-loturak sortzen dituzte, monomeroak zuzenki lotuz. Azpimarratzekoa da bi aldibereko hidrogeno-lotura ezartzen direla bi monomeroen artean eta, ligando bakoitzak hidrogeno-loturak sortu (N-H piridina funtzioagatik) eta jasotzeko (O karboxilato funtzioagatik) gaitasuna duenez, [101] norabide kristalografikoan zehar kate supramolekularrak eratzen direla (11. irudia). Azken ezaugarri estruktural hori A eta B ligandoen kokapen erlatiboagatik erraztuta dago, zentru-metalikotik

bere eraztun aromatikoak angelu itxi bat sortuz hedatzen direlarik (eraztun $\Delta$  aromatikoaren arteko  $\angle$ : 31°). C ligandoak, ordea, konposatuaren kristalizazio-ur molekulekin (O1w eta O2w molekulekin) hidrogeno-loturak eratzen ditu. Konkretuki, ur-molekulen bidez tartekatuta C ligandoa beste hiru monomeroekin lotzen da.

O1w kristalizazio-ur molekula 2h6mnik ligandoaren piridina taldetik hidrogeno-lotura jasotzen du (11.b irudia). Aldi berean, O1w molekula monomero baten karboxilato talde bati eta O2w-ari lotzen zaie. Bukatzeko, bigarren kristalizazio-ur molekula (O2w-k) bi hidrogeno-loturen bitartez lotzen da beste bi 2h6mnik ligandoren karboxilato taldeekin.

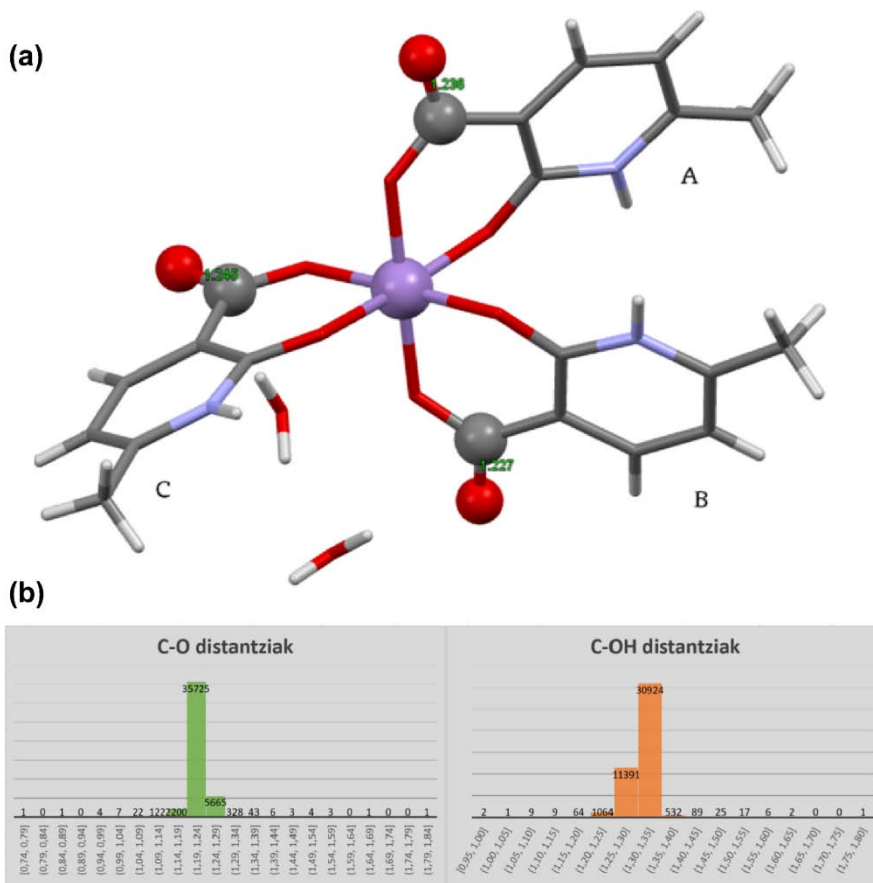


**11. irudia.** (a) Monomeroen arteko hidrogeno-loturak eta (b) O1w kristalizazio-ur molekula eta 2h6mnik ligandoaren piridina taldearen eta O2w kristalizazio-ur molekularen arteko hidrogeno-loturak.

Mn(III) ioiaren agerpena konposatu honetan eztabaidagarria da, batez ere manganesoaren III oxidazio-egoera nahiko ezegonkorra delako eta sintesian Mn(II)-z osatutako gatz batetik abiatzen garelako,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  esaterako. Horregatik, konposatu honen egitura kristalina sakonago behatzea erabaki egin da, Mn(III)-ren ordez Mn(II)-ren presentzia ahalbidetuko luketen faktoreak, esaterako ligandoen protonazioa, baztertze asmoz (12. irudia). Zentzu honetan, esan beharra dago unitate asimetrikoaren hiru ligandoak monoanionikoak direla konfirmatu daitekeela hurrengo bi faktoreen arabera:

Alde batetik, karboxilato taldeek erakusten dituzten C–O distantziak lotura simple batena (oxigeno protonatuaren kasuan edukiko lukeenak) baino

txikiagoak dira [C-O batazbestekoa (1): 1.236 Å < C-OH batazbestekoa ≈ 1.304(25) Å]. Gertaera hau ondo konfirmatzeko CSD datu basean depositatutako konposatuen balio medioak erabili dira erreferentzia modura. Ondorioz, hiru karboxilato taldeak desprotonatuta daude.



**12.irudia. (a) 1. konposatuan dauden karboxilatoen C-O loturen distantziak. (b) CSD datubasetik estimatutako karboxilatoen distantzia medien histogramak.**

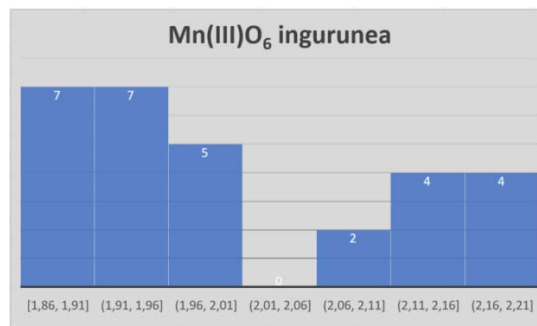
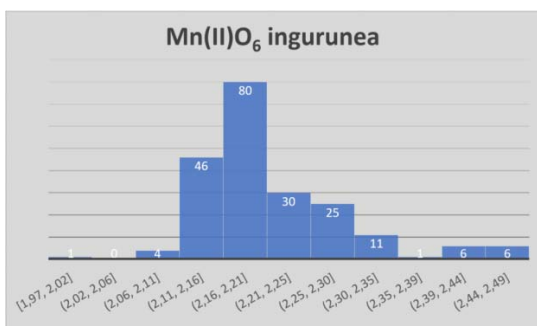
Bestalde, sarreran azaldutako 2h6mnik ligandoaren tautomeria egitura kristalinoan ematen diren hidrogeno-loturen bidez ziurtatu daiteke. Aurreko orrialdeetan deskribatu den bezala, 2h6mnik ligandoek O21 oxigeno atomoaren bidez koordinatzen dira Mn1 atomoari, horrek zetona taldea sortuz eta prototopia bultzatuz. Horren ondorioz gertatzen den N1 atomoen protonazioa, gainera, hiru eratan frogatzen da: i) hidrogeno atomo horiek Fourier-en diferentzia mapan (dentsitate elektronikoko puntu zehatz modura) topatzen dira; ii) kristalizazio-ur molekula batek hidrogeno-lotura horien hartzaile modura jokatzen du, elkarrekintza supramolekularren eskema guztiz koherentea osatuz eta iii) ez dago inolako hidrogeno-loturen

hartzailerik O21 oxigeno atomoen inguruan, atomo hori desprotonatuta egon behar dueneko ziurtasuna dakarrena.

Bukatzeko, koordinazio-inguruko distantziak (ikusi 5. taula) CSD datu-baseko MnO<sub>6</sub> koordinazio-esfera duten konposatuekin alderatuz, Mn(III)-z osatutako konposatuetan aurkitzen direnen antzekoak dira (6. taula) eta Mn(II)-z osatutakoetan baino txikiagoak.

**6. taula.** CSD datu-baseko MnO<sub>6</sub> koordinazio-esfera duten konposatuetako lotura-distantzien (Å) inguruko estatistikak oxidazio-egoeraren arabera.

Mn(II) – 653 konposatu		Mn(III) – 14 konposatu	
Mn–O (dist. min.)	1.923	Mn–O (dist. min.)	1.857
Mn–O (dist. max.)	2.633	Mn–O (dist. max.)	2.184
Mn–O (media)	2.248(88)	Mn–O (media)	2.001(113)



## 2. konposatua: {[MnNa(μ<sub>3</sub>-2h6mnik)<sub>3</sub>(MeOH)]·H<sub>2</sub>O·MeOH}<sub>n</sub>

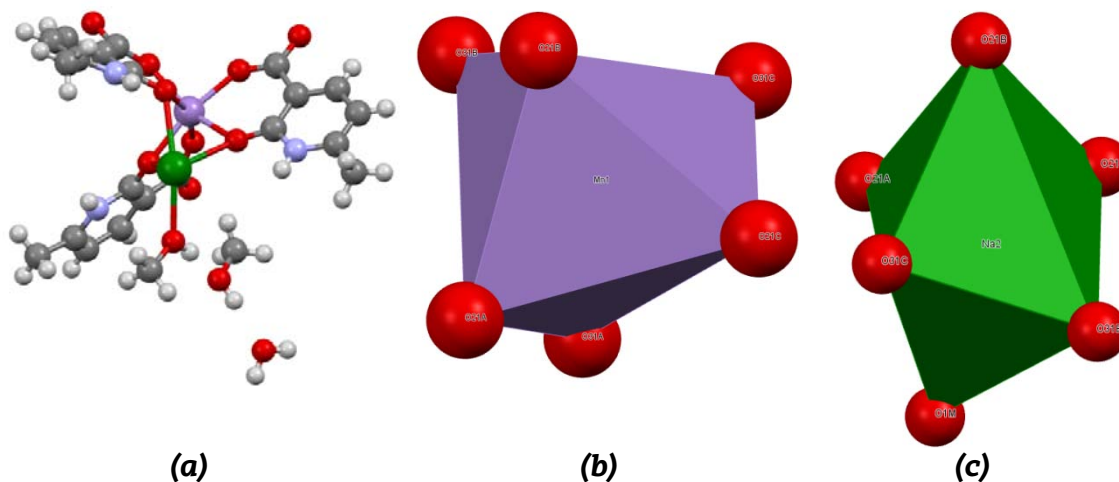
2. konposatua P2<sub>1</sub>/c (14) talde-espazialean kristalizatzen da eta bere egitura kristalinoa monodimentsionala (1D) da, hau da, kateetan oinarritzen da. Egituraren unitate asimetrikoa manganeso(II) eta sodio atomo metaliko bakarrez, hiru 2h6mnik ligandoz, koordinazio metanol batez, eta krisalizazio ur eta metanol molekulez osatuta dago. Lehenengo zentro metalikoa (Mn1) 1. konposatuan deskribatutakoaren antzekoa da, kasu honetan manganesoaren oxidazio-egoera II den arren, koordinazio-distantzia luzeagoek konfirmatzen duten moduan (7. taula). Hiru ligandoetatik eratorritako kelato-eraztunez osatutako ingurune oktaedrikoan oinarrituta dagoena. Bigarren zentroa (Na2)

ere sei oxigeno atomoz osatuta dago. Horietako bost 2h6mnik ligandoen hidroxilo taldeek osatzen dute, beste oxigeno atomoa, aldiz, metanol molekularen oxigenoa den bitartean (13. irudian). 7. taulan ikusi daitekeen moduan, Na–O koordinazio-distantziak Mn–O distantziak baino luzeagoak dira, sodioaren erradio ioniko handiagoa izatearekin bat datorrena.

7. taula. Lotura-distantziak (Å) koordinazio esferaren barruan.<sup>[a]</sup>

Mn1 atomoaren koordinazio-esfera					
<b>Mn1-O21A</b>	2.117(3)	<b>Mn1-O21B</b>	2.195(3)	<b>Mn1-O21C</b>	2.171(3)
<b>Mn1-O31A</b>	2.153(3)	<b>Mn1-O31B</b>	2.111(3)	<b>Mn1-O31C</b>	2.120(3)
Na2 atomoaren koordinazio-esfera					
<b>Na2-O21A</b>	2.316(3)	<b>Na2-O21B</b>	2.582(3)	<b>Na2-O21C</b>	2.541(3)
<b>Na2-O31B(i)</b>	2.324(3)	<b>Na2-O31C(i)</b>	2.436(4)	<b>Na2-O1M</b>	2.347(4)

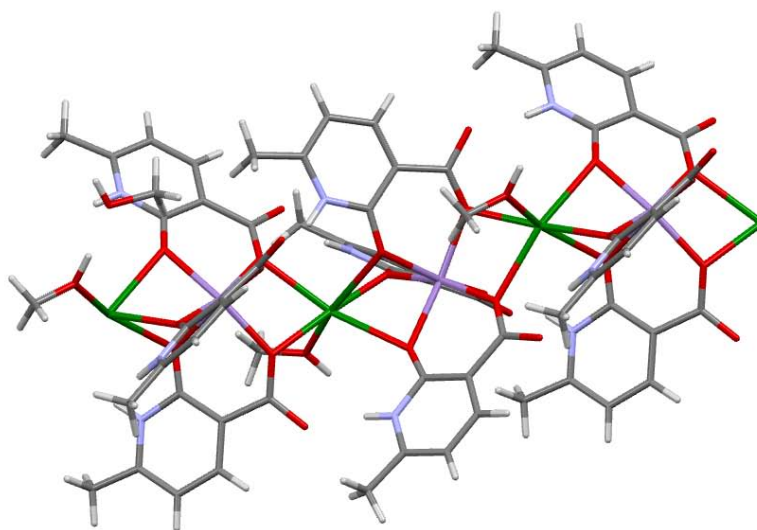
<sup>[a]</sup> Simetriak: (i)  $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$ .



13. irudia. (a) 2. konposatuaren unitate asimetrikoa. (b) Mn1 eta (c) Na2 atomoen inguruko poliedro oktaedrikoak. Koloreen kodea C grisa, N urdina, O gorria, H zuria, Na berdea eta Mn morea.

Ligando horietako bik  $\mu_3-\kappa O21:\kappa^2 O21, O31:\kappa O31$  koordinazio-modua erabiltzen dute manganeso atomo bati eta bi sodio atomoen lotzeko. Hirugarren ligandoa, aldiz,  $\mu-\kappa O21:\kappa^2 O21, O31$ :modua hartzen dute sodio atomo bati eta manganeso atomo bati lotuz. Aipatzekoa da Na2 atomoek koordinazio-esfera simetriatik eratutako beste ligandoen bidez osatzen dutenez, ligandoek Mn1 eta Na2 atomoak elkarren artean lotzen dituzte b ardatz kristalografikoan zehar hedatzen diren kate heterometalikoak sortuz.

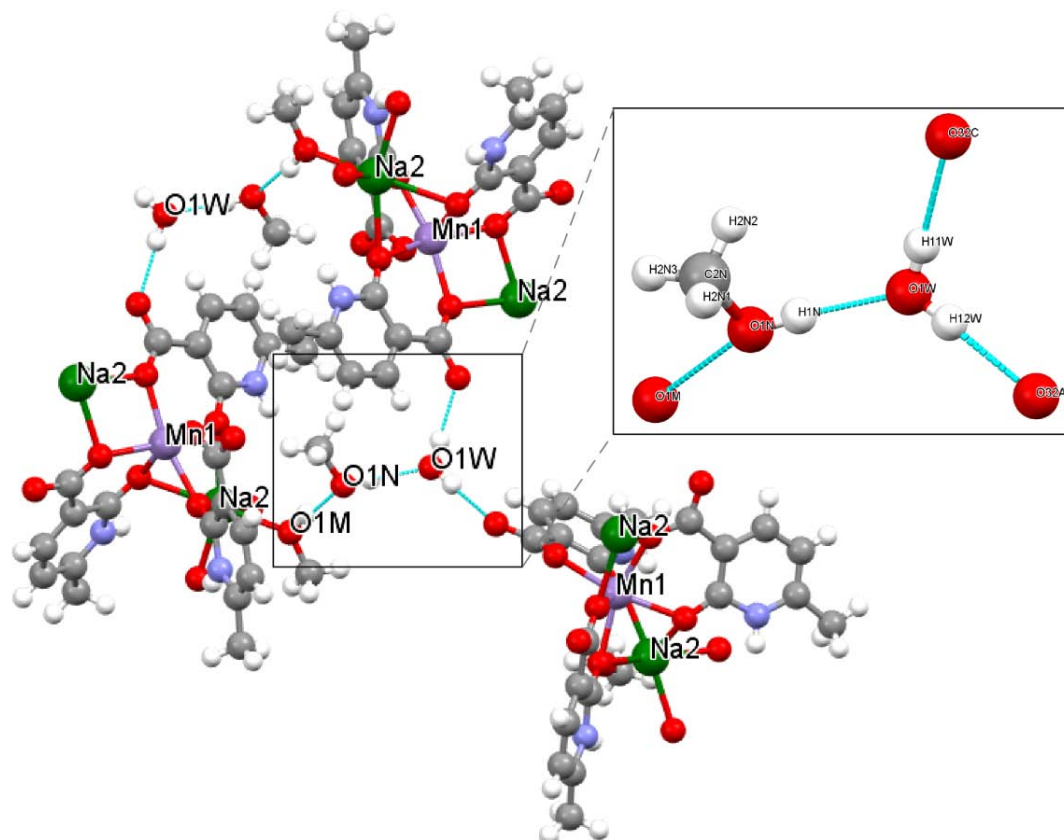




**14. irudia. 2. konposatuaren egitura polimerikoa.**

Kateen arteko lotura hidrogeno zubien bitartez ematen da. Bigarren konposatu honetan kristalizazio-ur eta metanol molekula daude; eta kateen arteko komunztadura ezartzeko hidrogeno-loturetan parte hartzen dute, ez baitago kateen arteko lotura zuzenik.

Lehenengo bidean sodio metalari lotuta dagoen metanol taldea hidrogeno zubiaren bitartez lotzen da kristalizazio metanol molekulari (15. irudia). Ondoren, metanol molekula horrek beste kristalizazio-ur molekula bati hidrogeno zubiaren bitartez lotzen da. Azken honek bi hidrogeno zubien bitartez lotuko da bi ligandoei; zehazki, ligandoen karboxilato taldearen oxigeno atomoari. Bigarren bidean, aldiz, manganesoari lotuta dagoen karboxilato taldearen oxigeno atomoa hidrogeno-lotura baten bidez kristalizazio-ur molekulari lotzen zaio. Azken honek zuzenean ligandoaren karboxilato taldeari lotuko da, kateak sortuz.



15. irudia. 2. konposatuaren kateen artean sortzen diren hidrogeno-loturak.

3. eta 4. konposatuak:  $\{[M_2Na_4(\mu_3\text{-}2h6mnik)_2(\mu\text{-}2h6mnik)_2(\mu\text{-}H_2O)(H_2O)_6](NO_3)_2\}_n$  ( $M^{II} = Co$  eta  $Ni$ , hurrenez hurren)

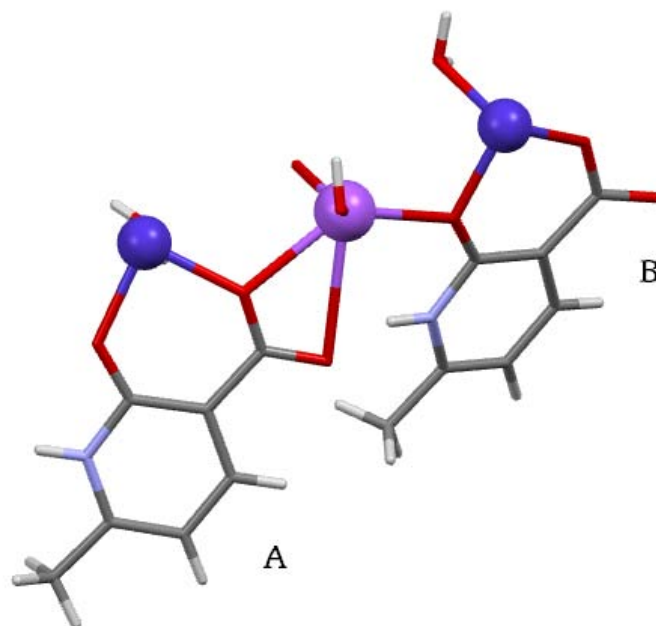
Izenburuko bi konposatu heterometalikoak isoestrukturalak dira, *I2/a* talde-espazialean kristaltzen dute eta horregatik deskribapen zehatza soilik kobaltozko egituraren gainean egingo dugu. Bere egitura hiru-dimentsiozkoa (3D) da eta natura ionikoa dauka, non eraikin kristalinoa kationikoa den eta sareak utzitako hutsuneetan nitrato ioiak aurkitzen diren. Konposatu honen unitate asimetrikoak hiru ioi metaliko dauzka: Co1, Na1 eta Co2. Ikusi daitekeen moduan, gertaera honek konposatuaren formula kimikoarekin kontraesankorra dela dirudien arren, kontutan hartu beharra dago atomo guztiek ez dutela okupazio bera egituran; ondorioz, ezin dira neurri berean zenbakitu. Sodioa egituran okupazio osoarekin agertzen da baina bi kobaltoek, aldiz, okupazio erdia dute, beraz, biak 1:1 proportzian daude. Era berean, egituran badaude beste atomo batzuk ere (desordenatuta egoteagatik edo sare kristalinoan posizio espezialak okupatzeagatik), okupazio balio ez-osoak dauzkatenak, aurrerago deskribatuko den bezala.

Kobaltozko bi zentro metalikoak (Co1 eta Co2) inbertsio-zentruetan kokatuta daude, sei oxigeno atomoek koordinatuta eta horrenbestez, koordinazio-poliedro nahiko simetrikoak erakusten dituzte. Sei atomoetatik lau atomo 2h6mnik ligandoetik eratorritakoak dira, eta aurreko konposatuetan ikusitako kelato-eraztunen bidez koordinatzen dira, era honetan oktaedroaren plano ekuatoriala simetriagatik baliokideak diren bi 2h6mnik ligandoz osatuta dagoelarik (8. taula). Bestalde, oktaedroaren ardatz nagusia simetriagatik errepikatutako O1w ur molekulek okupatzen dute (16. irudia). Na3 atomoa aurreko bi kobaltozko poliedroen artean kokatzen da eta sei oxigeno atomoek koordinatuta dago, ingurune oktaedriko distortsionatua emanaz. Horietako lau atomo 2h6mnik ligandotik eratorritakoak dira, hots, bi atomo karboxilato taldeak (O31A eta O32A kelato eraztuna sortzen dute) eta beste biak B ligandoen zetona taldekoak dira. Beste bi oxigeno atomoak koordinazio-ur molekulak dira. Aipatu beharra dago O3w atomoa, ardatz binarioak zeharkatzen duenez, okupazio erdia daukala; bestetik, O4w bi posiziotan desordenatuta dago (bakoitzak %50-ko okupazioa duelarik).

**8. taula.** Lotura-distantziak ( $\text{\AA}$ ) koordinazio esferen barruan.<sup>[a]</sup>

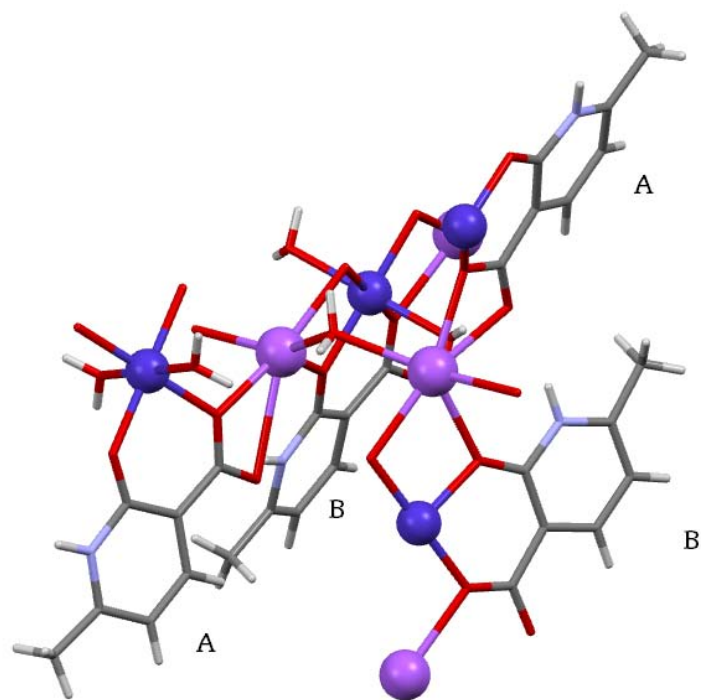
Co1 atomoaren koordinazio-esfera					
<b>Co1-O21A</b>	2.054	<b>Co1-O31A</b>	2.024	<b>Co1-O1w</b>	2.162
<b>Co1-O21A(i)</b>	2.054	<b>Co1-O31A(i)</b>	2.024	<b>Co1-O1w(i)</b>	2.162
Co2 atomoaren koordinazio-esfera					
<b>Co2-O21B</b>	2.046	<b>Co2-O31B</b>	2.023	<b>Co2-O2w</b>	2.128
<b>Co2-O21B(ii)</b>	2.046	<b>Co2-O31B(ii)</b>	2.023	<b>Co2-O2w(ii)</b>	2.128
Na3 atomoaren koordinazio-esfera					
<b>Na3-O31A</b>	2.384(4)	<b>Na3-O21B(iii)</b>	2.485(4)	<b>Na3-O4w</b>	2.41(2)
<b>Na3-O32A</b>	2.889(4)	<b>Na3-O31B(iv)</b>	2.430(4)	<b>Na3-O32A</b>	2.889(4)

<sup>[a]</sup> Simetriak: (i)  $-x-1/2, -y+1/2, -z+1/2$ ; (ii)  $-x-1, -y, -z$ ; (iii)  $-x-2, y+1/2, -z+1/2$ ; (iv)  $x, -y+1/2, z+1/2$ .



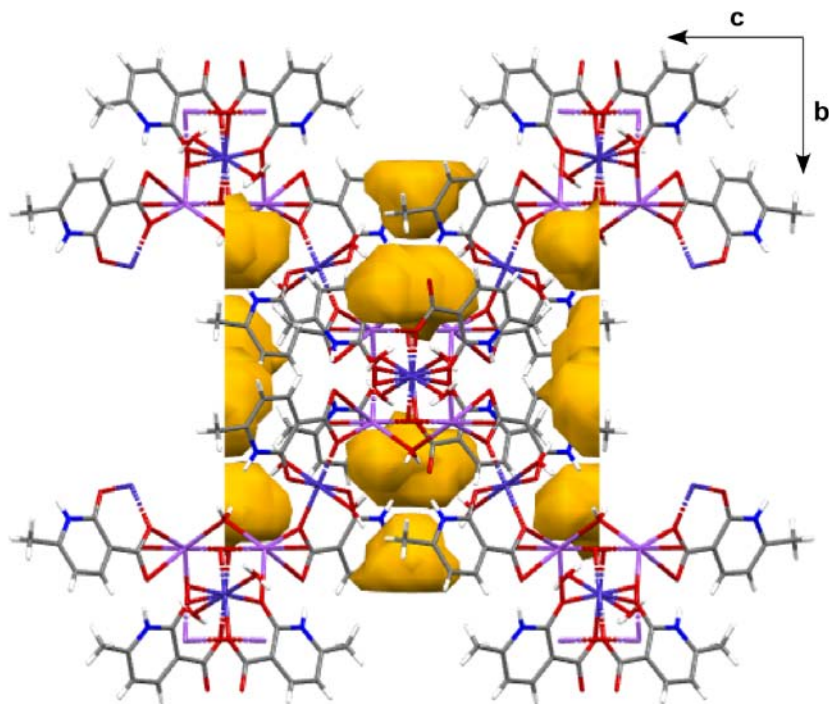
**16. irudia. 3.** *konposatuaren egitura polimerikoa osatzen duten hiru zentro metalikoak. Koloreen kodea C grisa, N urdin argia, O gorria, H zuria, Co more iluna eta Co urdin iluna.*

Kobaltoz eta sodioz osatutako zentru metalikoak 2h6mnik ligandoen bidez elkarren artean lotzen dira hiru-dimentsiozko egitura osatzeko. Zehazki, B ligandoak ligando bis-bidentatu modura jokatzen du, aldi berean Co1 eta Na3 atomoak kelatzen dituelarik. A ligandoa, aldiz, ligando tritopikoa da,  $\mu_3$ -2h6mnik, hiru ioi metalikora lotzeko [Na1, Co2 eta simetriagatik errepikatutako Na1(v), non (v) simetria:  $x, -y+1/2, z-1/2$ ] bi atomo emale baino ez dituen erabiltzen. Era honetan lortutako polimeroa bi-dimentsiozkoa da, Bestalde, sodio atomoari loturiko O3w ur molekulak ere zubi-estekatzaille modura jokatzen du ondoz-ondoko Na3 atomoak elkarri lotuz (17. irudia) eta hiru-dimentsiozko egitura kristalinoa sortuz. O1w, O2w eta O4w, aldiz, ligando terminalak diren bitartean.



**17. irudia. 3. konposatuaren egitura polimerikoa. Bertan ikus daiteke ligandoen koordinazio-moduak.**

Hiru-dimentsiozko egituran geratzen diren poro isolatuetan nitrato ioiak kokatzen dira, egituran neutraltasuna eskuratzeko desordenatutako bi nitrato ioi agertzen direlarik. (18. irudia)



**18. irudia. 3. konposatuaren 3D egituraren bista a ardatz kristalografikotik ikusita nitrato ioiak okupatzen dituzten poroak (solido horia) erakutsiz.**

**5. konposatua:  $\{2[\text{Cu}_2(\text{2h6mnik})_3(\mu\text{-2h6mnik})_3(\text{MeOH})]\cdot[\text{Cu}_2(\text{2h6mnik})_2(\mu\text{-2h6mnik})_2]\cdot 2[\text{Cu}(\text{2h6mnik})_2(\text{MeOH})]\cdot 32\text{H}_2\text{O}\}_n$**

5. konposatua sistema monoklinikoko  $P2_1/c$  talde espazialean kristalizatzen du eta bere egitura kristaldutako entitate metal-organiko isolatuetan oinarritzen da. Konkretuki, hiru entitate mota desberdin agertzen dira: monomero bat (Cu1), dimero zentrosimetriko bat (Cu2 eta Cu2(i), ikusi 8. taula) eta asimetrikoa den beste dimero bat (Cu3 eta Cu4).

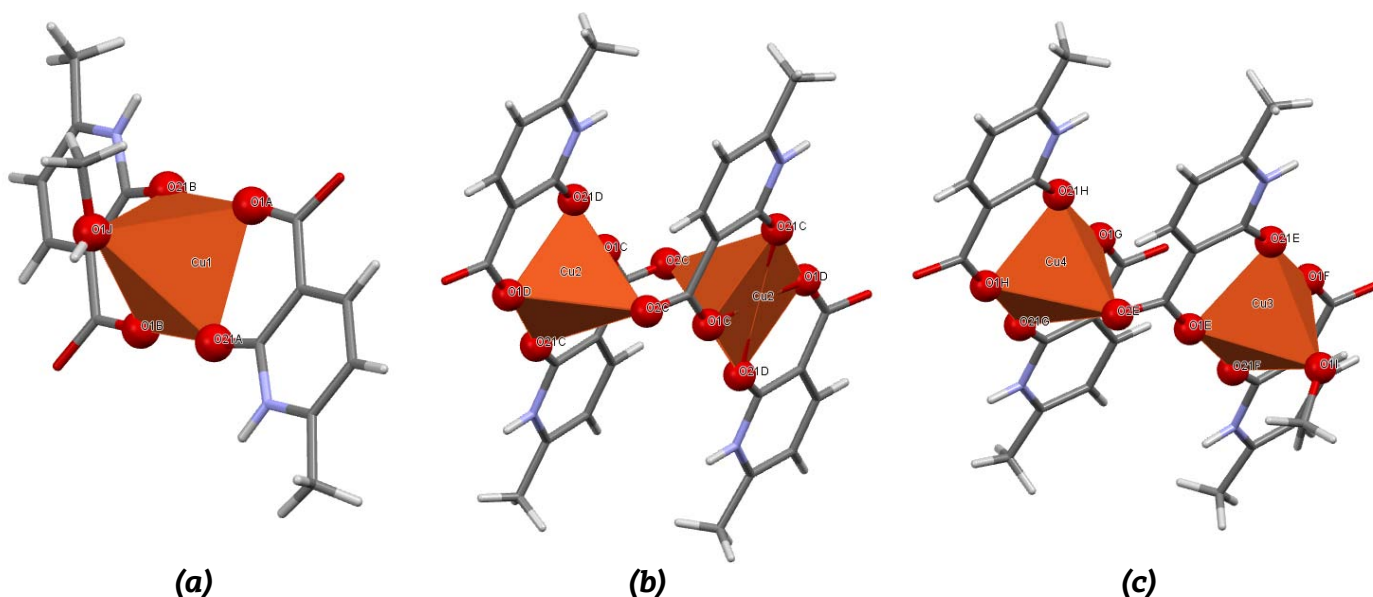
Monomeroa bi 2h6mnik ligandoz eta metanol molekula batez osatuta dago. Bertan, Cu1 atomoa estekatzailer horien bost oxigeno atomoei koordinatuta dago eta base karratuko piramide baten oinarrian kokatzen da. Horietako lau oxigeno atomok, 2h6mnik ligando bakoitzaren zetona eta karboxilato taldeetako batek, piramidearen oinarria osatzen dute bi eraztun kelato sortuz. Metanol molekulako bosgarren oxigenoak piramidearen posizio apikala okupatzen du (19. irudia). Kobre(II) atomoaren  $d^9$  konfigurazio elektronikoa dela eta, ezaguna da Jahn-Teller efektuaren bidezko ardatz nagusiaren luzapena jasaten duela konplexuak egonkortzeko. Efektu hau erraz antzematen da Cu1 atomoaren koordinazio-inguruko distantziak behatuz (9. taula). Dimero zentrosimetrikoan, simetriagatik baliokideak diren Cu2 eta Cu2(i) atomoek base-karratuko piramideko koordinazio-poliedroa erakusten dute, eta monomeroek dutenarekin alderatuz diferentzia nabarmenak igertzen dira. Koordinazio-ingurune berdina erakusten dute. Zehazki, posizio apikaleko oxigeno atomoa simetriagatik ekibalentea den 2h6mnik ligando baten karboxilato taldera baitagokio (O2C), lotura horrek entitate dimerikoa osatzen duelarik. Aldi berean, azpimarratzekoa da atomo honen kokapena 2h6mnik ligandoaren baldintza geometrikoen menpe dagoenez, Jahn-Teller efektua nabariagoa da entitate honetan monomeroarekin konparatuta. Azkenik, aurreko bi entitateen tarteko egoera aurkitzen dugu bigarren dimero asimetrikoan, kobre(II) atomo bakoitzak aurreko espezieen ingurune zehatz bat erakusten duelako. Bereziki, Cu3 atomoa Cu1 atomoaren antzeko ingurunea erakusten du, piramidearen oinarria bi kelato eraztunez osatuta MeOH molekula bat posizio apikala okupatzen duen bitartean. Cu4 atomoak, aldiz, Cu2-ren atomo-emaille talde bera mantentzen du, hau da, Cu3-ren kelato-eraztuenean parte hartzen ez dueneko karboxilato taldeko oxigenoa (O1E) piramidearen posizio apikalean

koordinatzen zaio. Aipagarria da azkenengo lotura horrek Cu3 atomoaren piramidearen azpitik hirugarren karboxilato taldea ere gerturatzen duela nahiz eta ez duen koordinazio-lotura eratzeko gaitasunik (Cu3...O2G: 2.962 Å-koa denez semi-koordinazioa baino ez dela ematen esan daiteke).

**9. taula.** Lotura-distantziak (Å) entitate desberdineko koordinazio-esferen barruan.<sup>[a]</sup>

Cu1 atomoaren koordinazio-esfera					
<b>Cu1-O1A</b>	1.929(3)	<b>Cu1-O1B</b>	1.934(3)	<b>Cu1-O1J</b>	2.406(3)
<b>Cu1-O21A</b>	1.925(3)	<b>Cu1-O21B</b>	1.940(3)		
Cu2 atomoaren koordinazio-esfera					
<b>Cu2-O1C</b>	1.923(3)	<b>Cu2-O21C</b>	1.924(3)	<b>Cu2-O1D</b>	1.922(3)
<b>Cu2-O1C(i)</b>	1.923(3)	<b>Cu2-O21C(i)</b>	1.924(3)	<b>Cu2-O1D(i)</b>	1.922(3)
<b>Cu2-O21D</b>	1.914(3)	<b>Cu2-O2C(i)</b>	2.444(2)		
Cu3 atomoaren koordinazio-esfera					
<b>Cu3-O1E</b>	1.925(3)	<b>Cu3-O1F</b>	1.936(3)	<b>Cu3-O1I</b>	2.380(3)
<b>Cu3-O21E</b>	1.924(3)	<b>Cu3-O21F</b>	1.926(3)		
Cu4 atomoaren koordinazio-esfera					
<b>Cu4-O2E</b>	2.362(2)	<b>Cu4-O1G</b>	1.926(3)	<b>Cu4-O1H</b>	1.922(3)
		<b>Cu4-O21G</b>	1.926(3)	<b>Cu4-O21H</b>	1.935(3)

<sup>[a]</sup> Simetriak: (i)  $-x+1, -y+1, -z+1$ .



**19. irudia.** (a) entitate monomerikoa, (b) entitate dimeriko zentrosimetrikoa eta (c) entitate dimeriko asimetrikoa. Koloreen kodea C grisa, N urdina, O gorria, H zuria eta Cu marroia.

Entitate isolatuak hidrogeno-loturez osatutako sare supramolekular korapilotsu baten bidez egonkortuta eta elkarri lotuta daude eraikin kristalinoan, honetan ur molekulek pisu nabaria dutelarik. Konposatuak bere formula kimikoan 32 kristalizazio-ur molekula dauzkanez ez dira hidrogeno-loturak zehazki deskribatuko, baina bai laburbildu dezakegu entitate desberdin MeOH eta piridina taldeekin hartzaile eta karboxilato/zetona taldeekin emaille modura jokatzeko dutela, haien arteko loturetan zehar kluster (ur-molekulen arteko taldekatze) isolatuak eraikiz.

#### 4.4.- 6. KONPOSATUAREN KARAKTERIZAZIOA

Memoriaren aurreko ataletan azaldu egin den bezala, 6. konposatua soilik hauts polikristalino modura lortu egin da, monokristalen ezak egitura kristalinoa ebatzea eragotzi dutelarik. Hala ere, konposatu guztien artean hau geruza-elektroniko osoko metal batez eratutakoa bakarra denez, eta kristalinitate handiko lagina lortu egin denez, bere karakterizazio kimiko eta kristalografikoa burutu egin da formula kimiko adierazgarri bat lortzeko asmoz.

Hasteko, infragorri espektroskopiari esker ikusi da ligandoak beste egituretan erakusten duen forma tautomeriko bera duela; ondorioz, konposatu honetan ligandoak monoanioniko bezala jokatzeko du. Bestetik, analisi elementalaren arabera, ikus daiteke datu esperimentalak datu teorikoekin bat datozela; ondorioz, konposatuaren lagin purua lortu da.

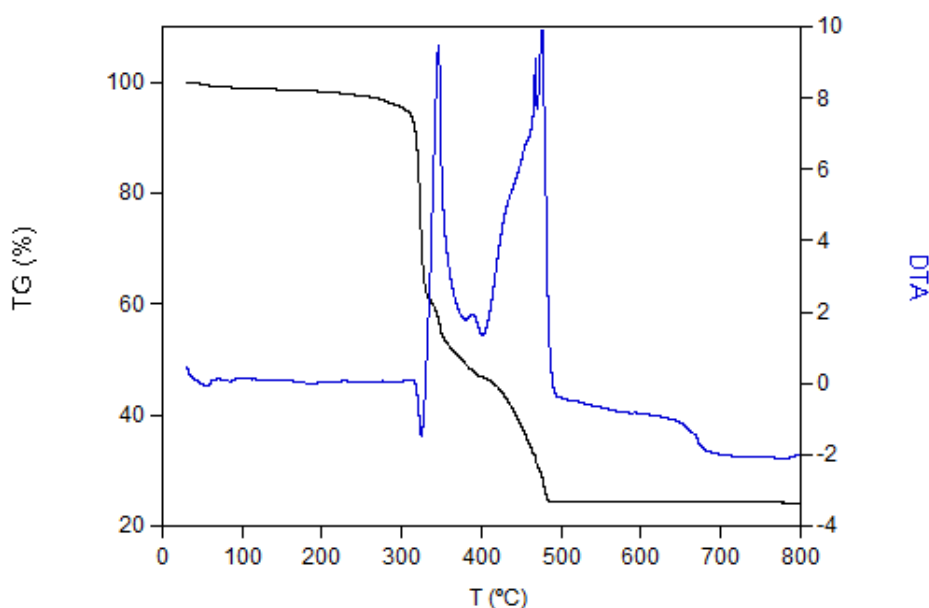
Karakterizazioarekin jarraitzeko, laginaren analisi termogravimetrikoa burutu zen tenperaturarekiko ematen diren masa-galerak konposatuaren eduki kimikoarekin egiaztatzeko. 10. taulan ikusi daitekeen moduan, konposatuak profil termiko konplexua erakusten du, inguru-giro tenperaturatik abiatuz bi prozesu desberdintzen baitira.



**10. taula. 6. konposatuaren analisi termikoaren datuak.**<sup>[a]</sup>

Etapak	T <sub>i</sub>	T <sub>f</sub>	T <sub>max</sub>	ΔH	ΣΔm(%)	ΣΔm(%) <sub>teor</sub>
1	30	120	93	endo	1.8	(-1/2H <sub>2</sub> O)
2	250	380	346	exo	-	-
	380	500	480	exo	75.6	75.7 (-NO <sub>3</sub> + 2 2h6mnik) 24.3 (ZnO+ 1/2 Na <sub>2</sub> O) <sup>[b]</sup>

<sup>[a]</sup> Prozesu bakoitzaren kodeak. T<sub>i</sub>:hasierako tenperatura; T<sub>f</sub>: bukaerako tenperatura; m: galdutako masa totala; H: prozesu mota; mteor: galdutako masa teoriko totala. <sup>[b]</sup> Hemen ematen deneko datua bukaerako produktua %pisuari dagokio.

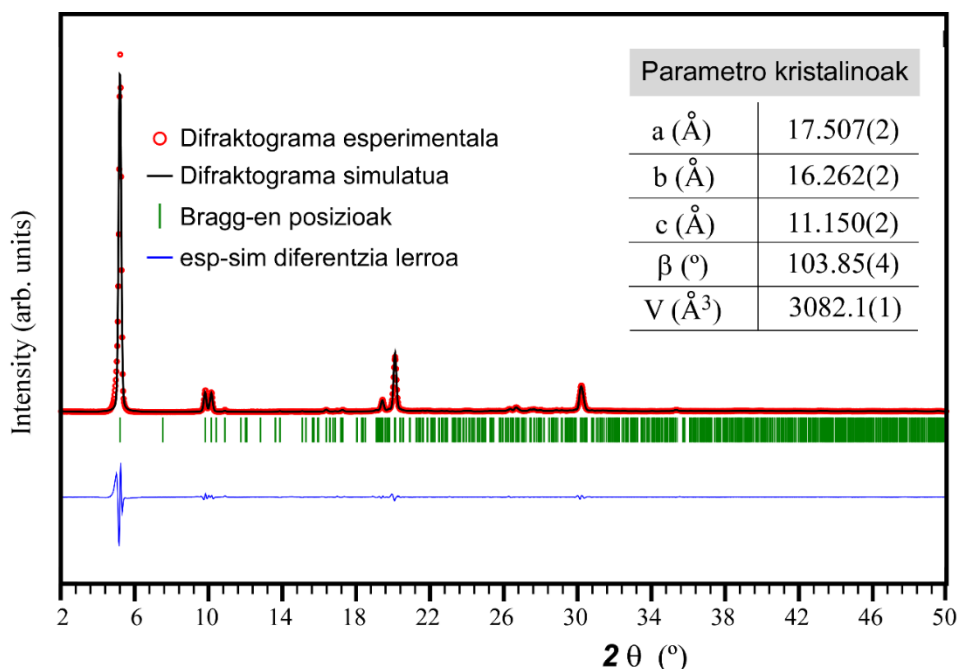


**20. irudia. 6. konposatuaren TG (beltza) eta ATD (urdina) kurbak.**

TG kurban ikus daitekeenez (20. irudia), 6. konposatua giro tenperaturatik gora berotzean masa galera txiki bat erakusten du, konposatuaren kristalizazio ur molekulei esleitzen zaiona. Prozesu endotermiko horren izaerak adierazten du disolbatzaile-molekula kristal egituraren poroetan kristalizatuta dagoela eta ez metalari koordinatua. Ondoren, prozesu berriren ezak gutxi gorabehera 310 °C-raino egonkor mantentzen dela adierazten du, hortik aurrera materia organikoaren deskonposaketatik eratorritako bi prozesu exotermiko jasaten ditu, non bukaerako produktu gisa ZnO+ Na<sub>2</sub>O(1/2) lortzen den.

Esan beharra dago teknika honen bidez ziurtatu egin dela **6**. Konposatuak, Zn(II) ioiaz gain, bere egitura kristalinoan Na(I) ere (zinkarekiko 1:1 estekiometriarekin) izan behar duela, masa galerek ez baitute bat etortzen bukaerako produktuan ZnO baino ez egotearekin. Beste ioi horren presentziak nitrato anioi bat ere formulatan egotera behartzen du (FT-IR teknikaren bidez frogatu den bezala). Ondorioz, konposatuaren formula kimikoa  $[ZnNa(2h6mnik)_2](NO_3)(H_2O)_{1/2}$  dela ziurtatu daiteke.

Bukatzeko, laginaren X-izpien bidezko hauts difraktograma ikertu egin da, bere maximoen kopurua eta zabalera laginaren purutasuna eta kristalinitatea adierazten dutelarik (21. irudia). Hasteko, difraktogramaren maximo nagusietan oinarrituz, DICVOL06<sup>44</sup> programaren laguntzaz, gelaxka-unitatearen parametroen indexazioa burutu egin da. Hauts-difraktograma batek difrakzioaren bi-dimentsiozko informazioa baino ez duenez ematen, ondo behatzen diren maximoetatik abiatuz gelaxka-unitate anitzak lortzen dira. Horien artetik, errore txikiena ematen zuena aukeratu egin zen, irudian datozen parametroak dituen. Behin gelaxka haututa, difraktograma datu horiekin errefinatu egin zen  $P2_1/c$  talde espazialarekin, estimatutako parametroetara ondo egokitzen dela konprobatuz.

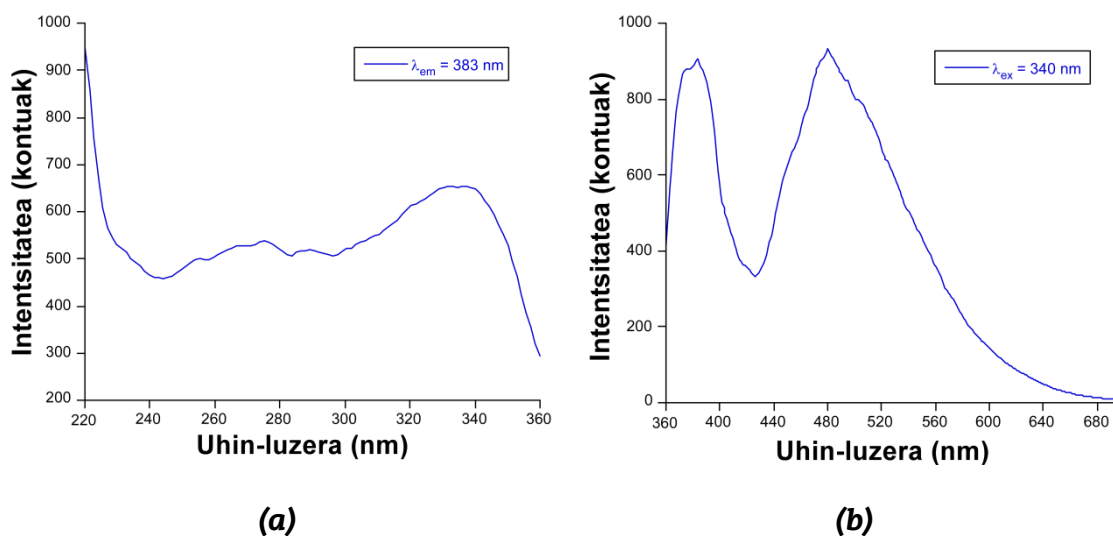


**21. irudia. 6.** konposatuaren lagin polikristalinoan neurtutako difraktogramaren profil osoaren ajustea estimatutako gelaxka-unitateko parametroak erabiliz.

## 4.5.- EZAUGARRI LUMINESZENTEAK

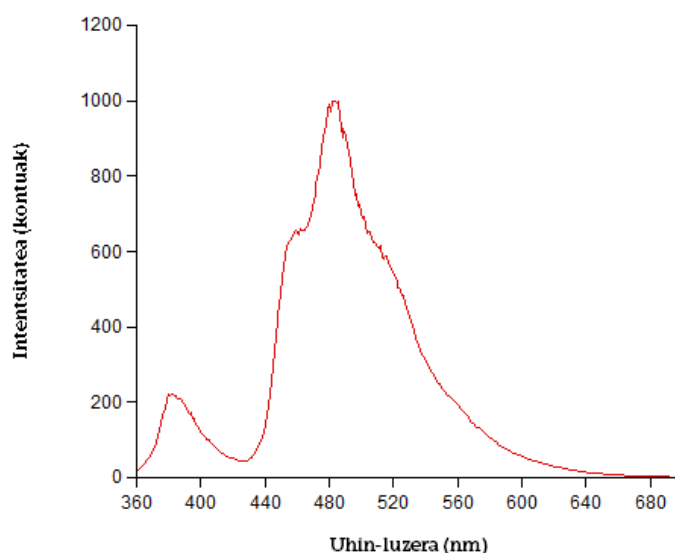
Ezaugarri lumineszenteak erakutsi dituen konposatuak bat **6** konposatua izan da. Konposatu honi kitzikapen- (22.a irudia) eta emisio-espektroak (22. b irudia) egin zaizkio eta lagina argi ultramorearen bidez kitzikatzen denean ( $\lambda_{\text{ex}} = 340 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}} = 383 \text{ nm}$ ) konposatuak 22. b irudian ikusten den espektroa ematen du.

22. irudiko emisio-espektroan ikus daitekeen bezala, bi banda agertzen dira; hori oso bitxia da, konposatua sintetizatzeko ligando bakarra erabili baita. Bi bandak beraien artean konparatuz, garbi ikusten da bigarren banda lehenengoa baino zabalagoa dela; hala ere, biek antzeko intentsitatea dute eta maximoa 384 eta 480 nm-tan dute. Bi banda hauen sorrera ikertzeko asmoz, lagina uhin-luzera desberdinetan kitzikatua izan da baina espektroa ez da ia aldatzen. Kitzikapen-espektroan, aldiz, banda zabal bakarra erakusten du non 340 nm-tan maximoa duen.



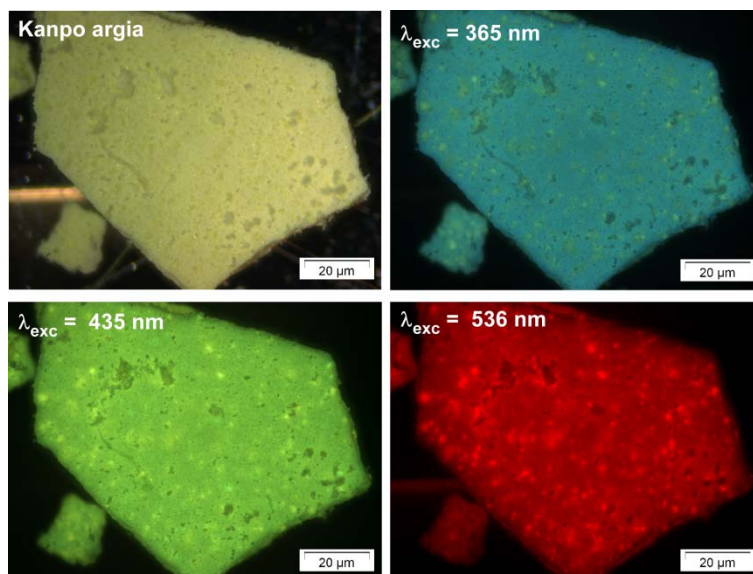
Konposatu honen espektroa 2h6mnik ligando askearekin konparatuz aldaketa gutxi batzuk erakusten ditu. 23. irudian ikus daitekeen bezala ligandoak bi banda erakusten ditu baina kasu honetan horien intentsitatea oso desberdina da eta 383 eta 484 nm-tan dute maximoa. Bigarren bandak egitura txikia du, bi sorbalda igertzen baitzaizkio. Bi banda horien agerpena baieztatzen du konposatuak erakusten duen lumineszentzia ligandoan

oinarrituta dagoela eta zink konposatuaren lehenengo bandaren handipena, konplexua sortzean ematen den koordinazio-loturari esleitu ahal zaio. Lehenengo banda, ligandoaren eraztun aromatikoan eman daitezkeen  $\pi-\pi^*$  trantsizio elektronikoen ondorioa da; bigarren banda, aldiz, ligando desberdinen arteko elkarrekintzagatik sortutakoa.



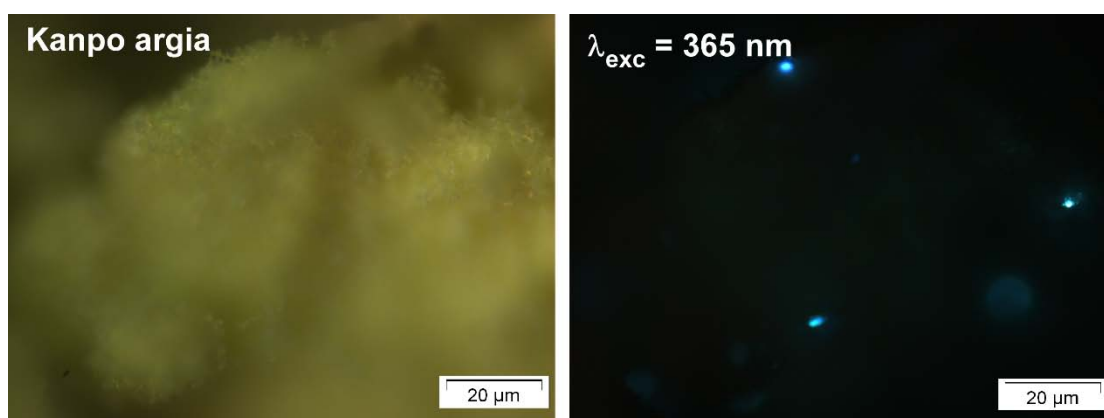
**23. irudia.** Ligandoaren emisio-espektra.

Konposatuaren lumineszentziak kolore ezberdinak erakutsi ditzake erabilitako kitzikapen uhin-luzeraren arabera, erakusten dituen bi banden ondorioz. 24. irudian ikusten den bezala,  $\lambda_{ex} = 365$  nm-ko argi ultramorearen bidez lagina irradiatzen denean, kolore urdin-berde argia igortzen du. Uhin-luzera horrek 23. irudia erakusten duen bi banden arteko nahasketaren ondorioa da. Argi urdinaren bidez kitzikatzean ( $\lambda_{ex} = 435$  nm), aldiz, konposatuak duen bigarren banda bakarrik ikusten da; horregatik, begiek bakarrik kolore berde argia ikusten dute. Azkenik, kitzikapen-iturrian argi berdea erabiltzen denean ( $\lambda_{ex} = 536$  nm), konposatuan kolore gorria ikusten da. Azpimarratzekoa da 600 nm-tik aurrerako igorritako argiaren intentsitatea oso apala den arren, erabilitako lanpararen intentsitatea argi berdearen tartean oso indartsua dela; horregatik kolore gorria ikusten da.



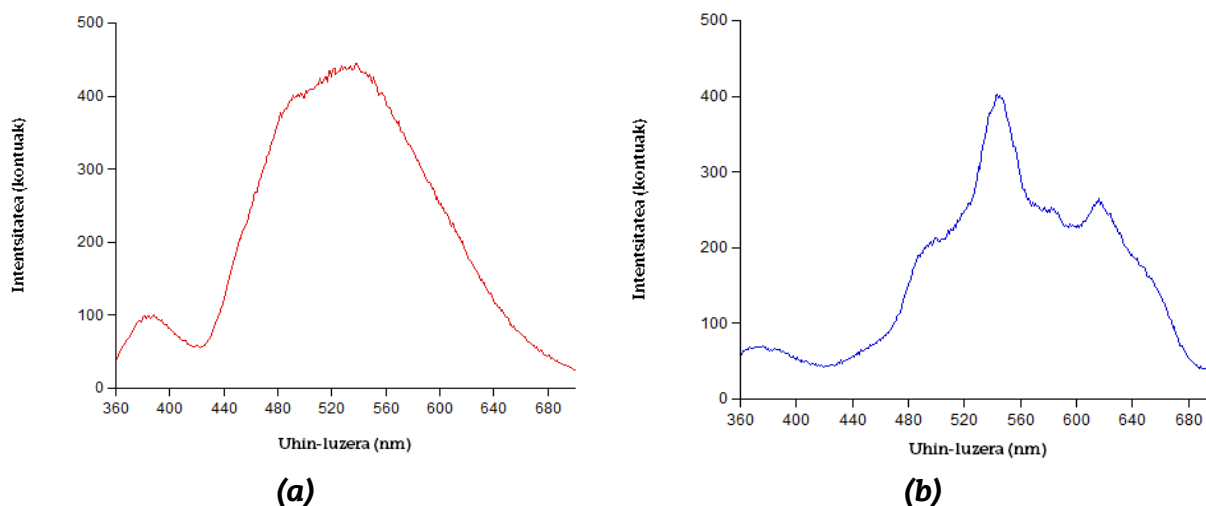
**24. irudia.** 6. konposatuaren laginaren mikro-PL argazkiak uhin-luzera ezberdinen menpe erakusten duten koloreak erakutsiz.

Atal honetan lortutako emaitzak konparatzeko asmoz, ioi paramagnetiko batez osatutako konposatu bat ere ikertu da. Horretarako, manganeso(II)-z eta sodioz osatutako 2. konposatua adibide modura hartu da. Sarreran azaldu den bezala, d-d trantsizioak jasan dezaketen ioi metalikoek, espektro ikuskorrean absortzio bandak erakusten dituzte; ondorioz, igorpen lumineszenteak baretu edo *quencheatu* egiten dira eta igorpen ahulak ematen dituzte. Hain zuzen ere, 2. konposatuaren laginarekin neurketak egin dira baina bere lumineszentzia urria dela eta (ikusi 25. irudiko mikro-PL argazkiak), ezin izan da espektrorik lortu, aurretik azaldu den bezala lumineszentzia prozesuan sortzen diren kitzikapenak bide ez-erradiatibo modura erlaxatzen baita.



**25. irudia.** 2. konposatuaren lagin polikristalinoaren mikro-PL argazkiak.

Lumineszentziaren karakterizazioarekin bukatzeko, konposatu hauek erakusten duten beste bereizitasun bat ere ikertu da: fosforeszentzia. Horretarako, argi-pultsu laburrez osatutako kitzikapenaren bidezko emisio espektroak neurtu ziren ligandoaren eta zink konplexuaren laginentzat. Aurreko espektroetan erabilitako kitzikapen uhin-luzera berdina mantendu da; hala ere, baldintza hauetan jasotako espektroak iraupen luzeko argia erakusten dute. Azpiko espektroetan ikusten denez (26. irudia), bi konposatuek antzeko bi banda erakusten dute. Lehenengo bandak denborabizitza laburra du; ondorioz, intentsitate baxuarekin ikusten da. Bigarren banda, aldiz, fosforeszentziari dagokio. Sarreran azaldu den bezala, ligando organikoek fosforeszentzia erakusten dute eta ezaugarri hori sustatzeko modu eraginkorrena geruza-betetako metalak, hau da,  $d^{10}$ -eko metalak erabiltzea da, hau zink konposatuaren kasua da.



**26. irudia.** Ligandoaren (a) eta 6. konposatuaren (b) emisio-espektroak.

## 5.- ONDORIOAK

1. Lan honetan 2h6mnik ligandoaz eta metal desberdinez osatutako sei koordinazio-konposatu lortu eta karakterizatu dira.
2. 1.-5. konposatuen monokristalak lortu dira eta horien kristal-egiturak X-izpien bidez ebatzi dira. Gainera, beste hainbat tekniken bidez ere egoera solidoan lortutako laginak karakterizatu egin dira: analisi elementala, infragorri espektroskopia eta X-izpi bidezko difrakzioa hautsean.
3. 6. konposatuaren monokristalik lortu ez den arren, bere formula kimikoa ebatzi da aurreko tekniken eta egindako analisi termikoaren emaitzei esker.
4. 1.-5. konposatuek egitura-dibertsitate handia erakusten dute: monomero isolatuetan oinarritutako bi konposatu, kateetan oinarritutako konposatu bat, eta natura ionikoa duten hiru-dimentsiozko bi sare metal-organiko isoestrukturalak. Konposatu hauetan monomeroak eta dimeroak hidrogeno loturen bitartez lotzen diran egitura hedatuz.
5. CSD datubasearen bitartez Mn(II)-k eta Mn(III)-k erakusten duten C-O eta Mn-O lotura distantziak aztertuz eta alderatuz, baieztatu da 1. konposatuan ioi metalikoa Mn(III) dela. Konposatu honen purutasuna konfirmatzeko analisia egin zaio baina kantitate handian erreproduzitzeko prozedurarik ez da oraingoz aurkitu.
6. 1.-6. konposatuetan 2h6mnik ligandoek tautomeria jasaten duela erakusten da, zehazki, alkohol taldea zetonan bihurtzen da (prototopia); ondorioz, ligandoak lehenengo trantsizio-serieko metalekin oxigeno atomoen bidez kelato eraztunak eratzeko erraztasuna du.
7. Ezaugarri lumineszenteen analisiari dagokionez, alde batetik, 6. konposatuak ezaugarri lumineszenteak erakusten ditu, izan ere,

fluoreszentzia eta fosforeszentzia erakusten du. Ezaugarri horiek alderatzeko asmoz, ioi paramagnetiko batez (Mn(II)) osatutako 2. konposatuaren ezaugarri lumineszenteak ere aztertu dira, kasu horretan lumineszentzia urria ikusi delarik, prozesuan sortzen diren kitzikapenak d-d trantsizioetan oinarritutako bide ez-erradiatibo modura erlaxatzen direlako.



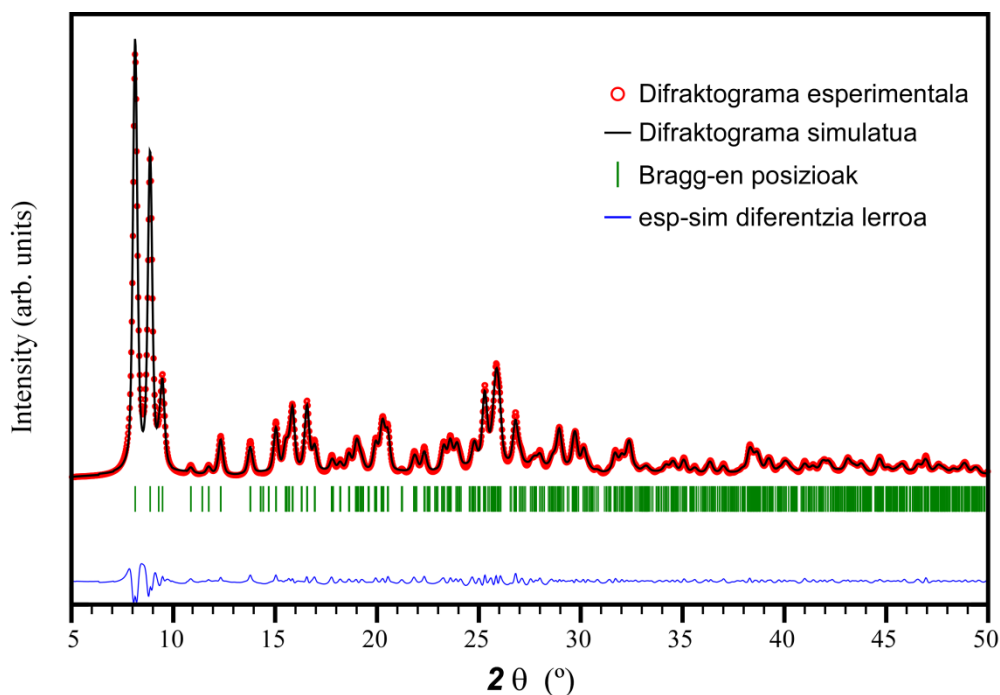
## CONCLUSIONS

1. In this work we have obtained and characterized six compounds of 2h6mnik ligand and different metals.
2. Single-crystals of compounds **1** to **5** have been obtained and their crystal structures have been solved by X-ray diffraction. In addition, samples obtained in solid state have been characterized by elemental analysis, infrared spectroscopy and the diffraction of X-rays in powder.
3. Although no single-crystals of compound **6** could be obtained, its chemical formula has been estimated by previous techniques and the results of the thermal analysis performed.
4. Compounds **1–5** show large structural diversity since their crystal structures differ one to another: two compounds are based on isolated monomers, one compound is based on chains and the remaining two compounds present three-dimensional metal-organic isostructural networks. In the compounds based on isolated fragments, monomers and dimers are joined into 3D crystal buildings by hydrogen bonds.
5. Analyzing and comparing the distances between C-O and Mn-O shown by Mn(II) and Mn(III) through the CSD database, it may be confirmed that in compound **1** the metal ion is Mn(III). For the moment, though the purity of this compound has been confirmed by elemental analysis, no procedure could be found to synthesize it in large amounts as to complete its characterization.
6. In compounds **1-5** 2h6mnik ligand shows a tautomerism in which the alcohol group is transformed into ketone (prototopy) so that the ligand can form chelating rings, involving its oxygen donor atoms, with all explored first-row transition metal ions.
7. In the analysis of the luminescence properties ,on the one hand, compound **6** presents somewhat intense fluorescent and

phosphorescent emissions, whereas compound **2** does not show relevant luminescent properties due to its paramagnetic ion, in which excitations occurring during the luminescence process are quenched by the d-d transitions based absorptions.

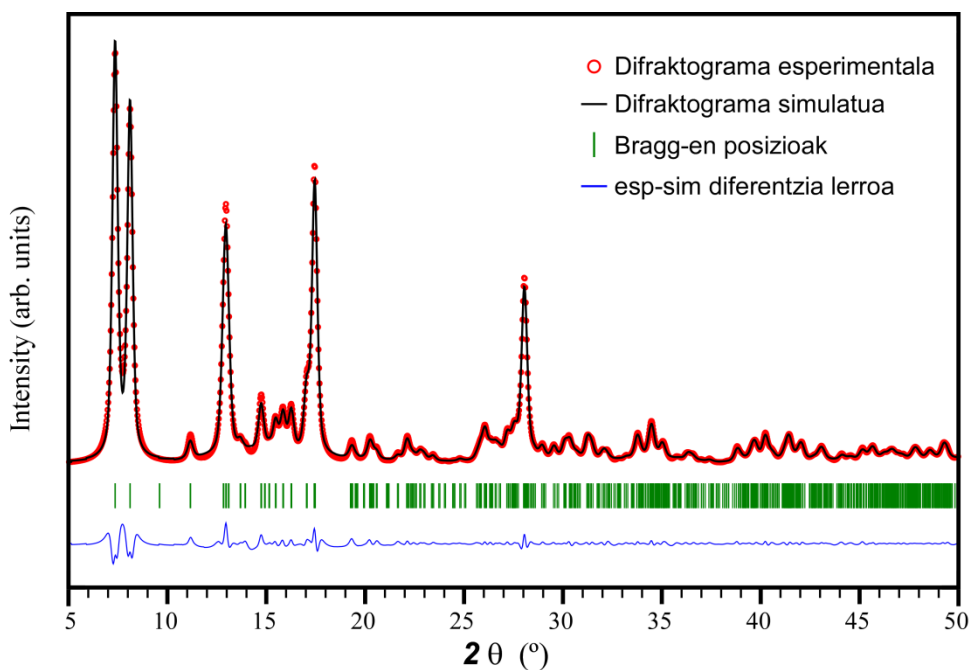
## 6.- ERANSKINAK

### 2. konposatuaren difraktograma



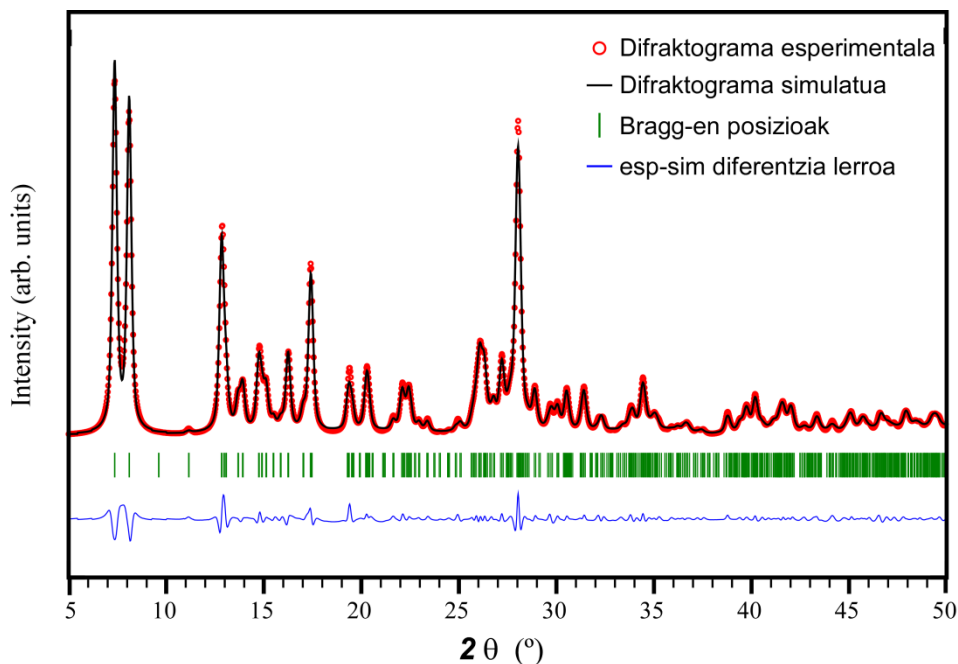
**E1. irudia.** X-izpien difraktograma 2. konposatuaren lagin polikristalinoan.

### 3. konposatuaren difraktograma



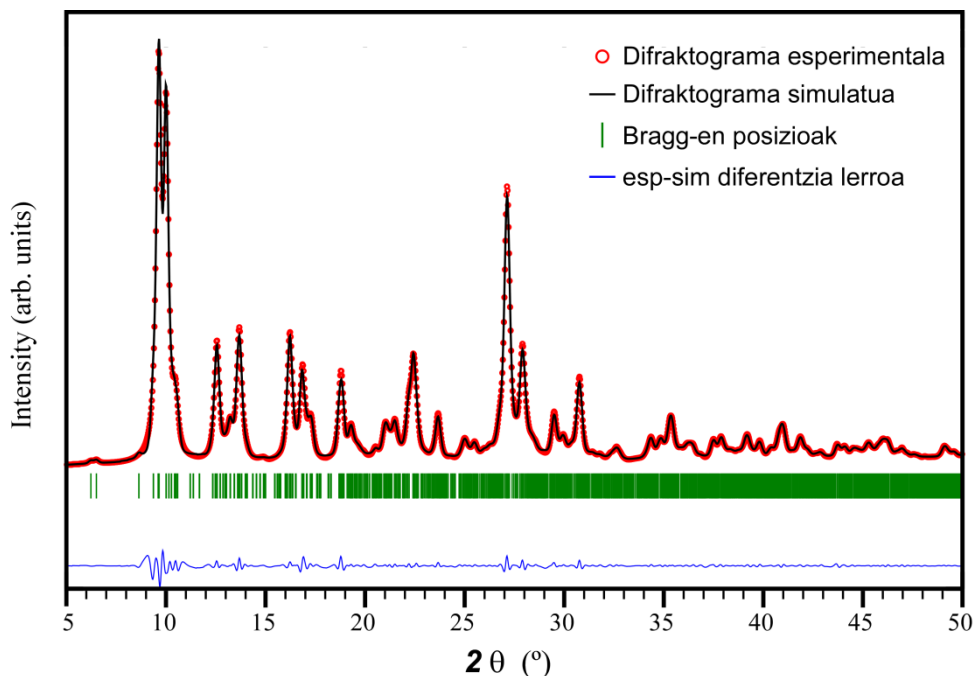
**E2. irudia.** X-izpien difraktograma 3. konposatuaren lagin polikristalinoan.

## 4. konposatuaren difraktograma



**E3. irudia.** X-izpien difraktograma 4. konposatuaren lagin polikristalinoan.

## 5. konposatuaren difraktograma



**E4. irudia.** X-izpien difraktograma 5. konposatuaren lagin polikristalinoan.

## 7.- BIBLIOGRAFIA

<sup>1</sup>Shubert U.; Husing N. *Synthesis of Inorganic Materials*. Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.

<sup>2</sup>Rao C. N. R.; Gopalakrishnan J. *New Directions in Solid State Chemistry. Structure, Synthesis, Properties, Reactivity and Materials Design*. Cambridge Univ. Press, Londres, **1986**.

<sup>3</sup>Kauzlarich, S. M.; Dorhout, P. K.; Honig, J. M. Summary of the Proceedings of the Workshop on the Present Status and Future Developments of Solid State Chemistry and Materials. *J. solid state chem.* **2000**,3,149.

<sup>4</sup>Feynman, R. P. There's plenty of room at the bottom. *Eng. Sci.* **1960**,23,22.

<sup>5</sup> (a) Braga, D. y col. en *Crystal engineering: From molecules and crystals to materials*; **1999**. (b) Braga, D.; Brammer, L.; Champness, N. *New Trends In Crystal Engineering*. *CrystEngComm* 2005, 7, 1.

<sup>6</sup>Cepeda, J.; Pérez-Yáñez, S.; Beobide, G.; Castillo, O.; Luque, A.; Wright, P.; Sneddon, S.; Ashbrook, S. Exploiting Synthetic Conditions To Promote Structural Diversity Within The Scandium(III)/Pyrimidine-4,6-Dicarboxylate System. *Crystal Growth and Design* **2015**, 15, 2352-2363.

<sup>7</sup>Batten, S.; Champness, N.; Chen, X.; Garcia-Martinez, J.; Kitagawa, S.; Öhrström, L.; O'Keeffe, M.; Suh, M.; Reedik, J. Coordination Polymers, Metal–Organic Frameworks And The Need For Terminology Guidelines. *CrystEngComm* **2012**, 14, 3001.

<sup>8</sup>Jiao, L.; Seow, J.; Skinner, W.; Wang, Z.; Jiang, H. Metal–Organic Frameworks: Structures And Functional Applications. *Materials Today* **2019**, 27, 43-68.

<sup>9</sup>Guillerm, V.; Kim, D.; Eubank, J. F.; Luebke, R.; Liu, X.; Adil, K.; Lah, M. S.; Eddaoudi, M. A supermolecular building approach for the design and construction of metal–organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 6141.

- <sup>10</sup> Welte Hidalgo, L. *Polímeros De Coordinación En Superficie. (Tesis Doctoral). Universidad Autónoma de Madrid, 2009.*
- <sup>11</sup> Venkataraman, D.; Du, Y.; Wilson, S.; Hirsch, K.; Zhang, P.; Moore, J. A Coordination Geometry Table Of The D-Block Elements And Their Ions. *Journal of Chemical Education*. **1997**, *74*, 915.
- <sup>12</sup> Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S. Functional Porous Coordination Polymers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334-2375.
- <sup>13</sup> Yaghi, O.; O'Keeffe, M.; Ockwig, N.; Chae, H.; Eddaoudi, M.; Kim, J. Reticular Synthesis And The Design Of New Materials. *Nature* **2003**, *423*, 705-714.
- <sup>14</sup> Frost, J.; Harriman, K.; Murugesu, M. The Rise Of 3-D Single-Ion Magnets In Molecular Magnetism: Towards Materials From Molecules?. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 2470-2491.
- <sup>15</sup> Bünzli, J.-C. G. On the design of highly luminescent lanthanide complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *293-294*, 19-47.
- <sup>16</sup> Heine, J.; Müller-Buschbaum, K. Engineering metal-based luminescence in coordination polymers and metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 9232-9242.
- <sup>17</sup> Shaw, S.; White, J. D. Asymmetric Catalysis Using Chiral Salen-Metal Complexes: Recent Advances. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 9381-9426.
- <sup>18</sup> Ong, Y.; Roy, S.; Andrews, P.; Gasser, G. Metal Compounds Against Neglected Tropical Diseases. *Chem. Rev.* **2018**, *119*, 730-796.
- <sup>19</sup> Stavila, V.; Talin A. A.; Allendorf, M. D. MOF-based electronic and optoelectronic devices. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5994.

- <sup>20</sup> Lustig, W. P.; Mukherjee, S.; Rudd, N. D.; Desai, A. V.; Li, J.; Ghosh, S. K. Metal-organic frameworks: functional luminescent and photonic materials for sensing applications. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 3242–3285.
- <sup>21</sup> Horcajada, P.; Gref, R.; Baati, T.; Allan, P. K.; Maurin, G.; Couvreur, P.; Férey, G.; Morris, R. E.; Serre, C. Metal–Organic Frameworks in Biomedicine. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1232-1268.
- <sup>22</sup> Ma, L.; Abney, C.; Lin, W. Enantioselective catalysis with homochiral metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1248-1256.
- <sup>23</sup> Karabacak, M.; Kose, E.; Atac, A. Molecular Structure (Monomeric And Dimeric Structure) And HOMO–LUMO Analysis Of 2-Aminonicotinic Acid: A Comparison Of Calculated Spectroscopic Properties With FT-IR And UV–Vis. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, Elsevier.* **2012**, *91*, 83-96.
- <sup>24</sup> Groom, C.; Bruno, I.; Lightfoot, M.; Ward, S. The Cambridge Structural Database. *Acta Cryst.* **2016**, *72*, 171-179.
- <sup>25</sup> Adhikari, S.; Sahana, A.; Kumari, B.; Ganguly, D.; Das, S.; Banerjee, P.; Banerjee, G.; Chattopadhyay, A.; Fondo, M.; Matalobos, J. et al. Molecular Diversity In Several Pyridyl Based Cu(II) Complexes: Biophysical Interaction And Redox Triggered Fluorescence Switch. *New J. Chem.* **2016**, *40*, 10378-10388.
- <sup>26</sup> Mínguez Espallargas, G.; Coronado, E. Magnetic functionalities in MOFs: from the framework to the pore. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 533.
- <sup>27</sup> (a) D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angew; Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 268; (b) E. K. Brechin, *Molecular Magnet, Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 4671; (c) R. Bagai, G. Christou, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 1011.
- <sup>28</sup> Francisco Díaz Ortega, I. Influencia de los ligandos en imanes monomoleculares de iones lantánidos: estudio magnético-estructural y teórico. (Tesis Doctoral). Universidad de Granada, **2017** -tik moldatua.

- <sup>29</sup> Sessoli, R.; Tsai, H.-L.; Schake, A. R.; Wang, S.; Vincent, J. B.; Folting, K.; Gatteschi, D.; Christou, G.; Hendrickson, D. N. High-spin molecules:  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CR})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ . *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1804.
- <sup>30</sup> Rodríguez-Diéguez, A.; Pérez-Yáñez, S.; Ruiz-Rubio, L.; Seco, J.; Cepeda, J. From Isolated To 2D Coordination Polymers Based On 6-Aminonicotinate And 3D-Metal Ions: Towards Field-Induced Single-Ion-Magnets. *Cryst. Eng. Commun.* **2017**, *19*, 2229-2242.
- <sup>31</sup> Frost, J.; Harriman, K.; Murugesu, M. The Rise Of 3-D Single-Ion Magnets In Molecular Magnetism: Towards Materials From Molecules?. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 2470-2491.
- <sup>32</sup> Craig, G.; Murrie, M. 3D Single-Ion Magnets. *Chem. So. Rev.* **2015**, *44*, 2135.
- <sup>33</sup> Affronte, M.; Lasjaunias, J. C.; Wernsdorfer, W.; Sessoli, R.; Gatteschi, D.; Heath, S. L.; Fort, A.; Rettori, A. Magnetic ordering in a high-spin Fe19 molecular nanomagnet. *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 064408.
- <sup>34</sup> Janiak, C. Engineering coordination polymers towards applications. *Dalton Trans.* **2003**, *14*, 2781-2804.
- <sup>35</sup> San Sebastian, E.; Rodríguez-Diéguez, A.; Seco, J.; Cepeda, J. Coordination Polymers With Intriguing Photoluminescence Behavior: The Promising Avenue For Greatest Long-Lasting Phosphors. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 2155-2174.
- <sup>36</sup> Gallego González, A. Síntesis y caracterización de nuevos polímeros de coordinación basados en cobre y ligandos organoazufrados con propiedades multifuncionales. (Tesis Doctoral). Universidad Autonoma de Madrid, **2012**.
- <sup>37</sup> Fluorescence, Phosphorescence, Photoluminescence Differences <https://www.edinst.com/blog/photoluminescence-differences/> (accessed Mar 22, 2020)-tik moldatua.



<sup>38</sup> Calahorro Casanova, A. J. Síntesis, caracterización y propiedades de nuevos materiales basados en polímeros de coordinación multidimensionales. Universidad de Granada, **2014**.

<sup>39</sup><https://www.docsity.com/es/espectroscopia-electronica-en-la-determinacion-de-estructuras-inorganicas/5073983/> (accessed Mar 22, 2020)-tik moldatua.

<sup>40</sup>Cepeda, J.; Sebastian, E.; Padro, D.; Rodríguez-Diéguez, A.; García, J.; Ugalde, J.; Seco, J. A Zn Based Coordination Polymer Exhibiting Long-Lasting Phosphorescence. *Chem. Commun.* **2016**, 52, 8671-8674.

<sup>41</sup>Farrugia, L. *J. Appl. Cryst.* **2012**, 45, 849-854.

<sup>42</sup> Aghabozorg, H.; Palenik, G.; Stoufer, R.; Summers, J. Dynamic Jahn-Teller Effect In A Manganese(III) Complex. Synthesis And Structure Of Hexakis(Urea)Manganese(III) Perchlorate. *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 3903-3907.

<sup>43</sup>Prescimone, A.; Sanchez-Benitez, J.; Kamenev, K.; Moggach, S.; Lennie, A.; Warren, J.; Murrie, M.; Parsons, S.; Brechin, E. High Pressure Effects On A Trimetallic Mn II/III SMM. *Dalton Trans.* **2009**, 7390.

<sup>44</sup> A. Boultif and D. Louer, *J. Appl. Cryst.*, **2004**, 37, 724.